

B L A S C A B R E R A

EL MAGNETISMO
DE LA MATERIA

INSTITUCIÓN CULTURAL ESPAÑOLA
BUENOS AIRES

6

24

783

GOBIERNOS DE CIENCIA ESPAÑOLA

EL MAGNETISMO DE LA MATERIA

QUEDA HECHO EL DEPÓSITO
QUE MARCA LA LEY



Artes Gráficas Sebastián de Amorrortu e hijos, Córdoba, 2028. Buenos Aires

3159

I. INTRODUCCIÓN

I. FINALIDAD Y ALCANCE DE ESTA MEMORIA.

El conjunto de fenómenos y propiedades de la materia que se agrupan en el capítulo de la Física llamado Magnetismo es quizá el más difícilmente abordable por nuestro conocimiento, porque carecemos de órganos de percepción directa para los mismos y sólo por sus efectos indirectos es posible su estudio. Mientras para el movimiento, las fuerzas y los efectos de la luz y del calor disponemos de órganos de percepción, a veces de delicadeza extrema, los fenómenos eléctricos y magnéticos, sea cual fuere su importancia, quedan fuera de nuestro conocimiento directo y sólo sus efectos indirectos caen bajo el dominio de dichos órganos. Así hasta bien entrado el siglo precedente los capítulos de la Física se reducían a la Mecánica, el Calor y la Luz, limitación que aun conserva en la nomenclatura oficial de países muy tradicionales como las Islas Británicas, conservándose un poco fuera de ella la Electricidad y el Magnetismo, cuyo conocimiento es fruto casi exclusivo de la Ciencia elaborada desde el siglo XIX. Y sin embargo, casi todos los fenómenos físicos tienen su origen en sus leyes fundamentales. Su descubrimiento ha sido la obra del siglo precedente, pero la construcción mental de un modelo de la materia que interprete la mayoría de las cualidades por las cuales ésta se manifiesta, no ha podido elaborarse hasta ya entrado el siglo actual. Así es muy natural que en el transcurso de unos pocos años la Física nos ofrezca una novedad que excede todas las previsiones.

Invitado por el presidente de la Cultural Española a escribir un artículo destinado a un libro para festejar el 25° aniversario de su fundación, fué mi intención estudiar el avance de nuestro conocimiento del magnetismo desde que tuve el honor de profesar en la cátedra, que la Cultural sostiene en la Universidad de Buenos Aires, en julio y agosto de 1920. Pero puesto a la obra he encontrado que acaso pueda ser más útil a los estudiosos argentinos rehacer mi labor de entonces ofreciéndoles el esquema de este capítulo de la Física, con la bibliografía necesaria a un conocimiento más completo, tal como corresponde a nuestro saber actual; libre no sólo de lo que en aquella época podía considerarse como verdades definitivamente adquiridas, sino hasta de cierto orden que es trasunto de la evolución histórica de la teoría.

2. HIPÓTESIS DE LOS IMANES ELEMENTALES.

La manifestación más simple del magnetismo es la aguja magnética constituida por una lámina o varilla de acero que tiene la propiedad de orientarse en la dirección aproximada de S - N. en los diversos puntos de la superficie terrestre, propiedad que ha sido desde muchos siglos utilizada para la construcción de las brújulas. Esta orientación responde a un fenómeno más básico de las agujas. Entre cada dos de ellas se producen interacciones que pueden reducirse a un sistema de atracciones y repulsiones entre las extremidades de dichas agujas. Para claridad de la descripción llamaremos *polo norte* la que se dirige hacia el polo norte o ártico terrestre, y *polo sur* a la que mira al polo antártico o sur de nuestro planeta. La atracción se produce entre dos polos de diferentes nombres y la repulsión entre los homónimos. Entonces el fenómeno de la orientación se interpreta fácilmente imaginando que también la tierra es un imán, pero sus polos norte y sur magnéticos corresponden al antártico y ártico del planeta. La diferencia puede parecer un poco extraña pero es fruto de una selección de los nombres, *sin parti pris* teórico.

En un primer intento de interpretación de estos hechos se consideró que los materiales que forman los imanes contienen dos flúidos que se llaman norte y sur, íntimamente mezclados cuando el cuerpo no manifiesta la cualidad que se llama magnetización, y separados en las dos regiones extremas con distribución tal que el centro de gravedad de cada flúido es el polo correspondiente del imán. Esta concepción calcada de la teoría de los flúidos eléctricos, y en este tipo de fenómenos bien justificada, quedó desacreditada muy pronto por el clásico experimento del imán roto, realizado por Coulomb. Si se divide un imán en trozos, por pequeños que ellos sean, cada uno ofrece las mismas características del imán completo, a saber: los dos polos magnéticos, de modo que se orienta como aquél bajo la acción de la tierra. Ello lleva a pensar que cada una de las moléculas que integran el imán es un imán elemental.

3. DEFINICIÓN DE ALGUNAS MAGNITUDES ESPECÍFICAS.

La acción que la aguja sufre de parte de la tierra o de cualquier conjunto de imanes próximos se reduce, como todo sistema de fuerzas aplicadas a un cuerpo, a una resultante general \vec{F} y un par resultante \vec{P} que tiende a

hacerle girar alrededor de un eje. \vec{F} y \vec{P} son determinadas por una constante característica del imán, que se llama su momento \vec{M} , y otro factor típico del punto del espacio donde está situado el imán en relación con aquellos que engendran la acción. Para el par dicho factor es el *campo magnético* \vec{H} , de modo que $\vec{P} = \vec{M} \vec{H}$; mientras en el caso de la fuerza es $\frac{\partial \vec{H}}{\partial x}$, que representa la variación máxima de \vec{H} para una traslación infinitesimal que parte del punto considerado, de modo que $\vec{F} = \vec{M} \cdot \frac{\partial \vec{H}}{\partial x}$. \vec{M} es un vector dirigido del polo sur del imán al polo norte y ya dijimos que se denomina *momento magnético*. Del experimento del imán roto se deduce que debe ser resultante de los momentos de las diversas porciones en que se puede descomponer, circunstancia que lleva a escribir:

$$\vec{M} = \int \vec{I} dv$$

donde \vec{I} , llamado *intensidad de imantación*, desempeña aquí una función análoga a la densidad ρ de la materia con respecto a la masa de un cuerpo por ella integrado,

$$m = \int \rho dv$$

Por consecuencia:

$$\vec{I} = \frac{d\vec{M}}{dv}.$$

Se pueden también definir las porciones del imán por sus masas en vez de su volumen y entonces

$$\vec{M} = \int \vec{J} dm$$

$$\vec{J} = \frac{d\vec{M}}{dm}$$

vector este último que se llama *intensidad específica* de imantación. Cuando los elementos constitutivos del cuerpo coinciden con sus moléculas conviene atribuir a ellas el vector \vec{J} llamándole *imantación molecular* y representándole por \vec{J}_m .

El vector \vec{H} define también la acción sobre un polo de masa magnética norte unidad, particularmente interesante cuando se utiliza la hipótesis de los dos flúidos. En todo caso \vec{H} es una función de las coordenadas del espacio, en general variable de modo continuo, circunstancia que hace posible el cálculo de su derivada y la determinación de \vec{J} .

4. CORRIENTES DE AMPÈRE. IMANTACIÓN INDUCIDA: HISTÉRESIS. SUSCEPTIBILIDAD.

Todavía en el primer cuarto del siglo XIX Ørsted descubrió que una corriente eléctrica crea un campo magnético que equivale al procedente de los imanes y los múltiples estudios experimentales a que dió margen este descubrimiento permitieron a los físicos de la época crear una teoría completa de este campo, según la cual todo circuito rígido donde la intensidad de la corriente es i equivale a un imán de momento

$$\vec{M} = \frac{[\vec{S} \vec{i}]}{c}$$

designando por \vec{S} el área total cuyo límite es el circuito, y c una constante universal que coincide con la velocidad de la luz en el vacío ($c = 2,99780 \cdot 10^{10}$), supuesto que i se define por la cantidad de electricidad que cruza la sección del conductor en un segundo de tiempo.

Esta ley fundamental permitió a Ampère, uno de los principales creadores de la teoría precedente, el formular la primera explicación física de los momentos moleculares, hoy perfectamente justificada. Ampère supuso que cada una de las moléculas de los cuerpos en cuestión se comporta como un pequeño circuito permanente. De manera que estas moléculas son a manera de ovillos de hilo conductor aislado y cerrado sobre sí mismo, cuyas espiras son a modo de pequeños circuitos planos. Como ocurre frecuentemente en los ovillos del comercio estas espiras planas varían de orientación y cada una posee un momento perpendicular a su plano. El momento molecular es la resultante geométrica de estos momentos parciales. Si la repartición de las espiras es perfectamente uniforme los momentos parciales quedan también uniformemente orientados alrededor del centro de la molécula y el momento molecular se anula; pero si aquella uniformidad no existe la resultante tendrá un valor y una orientación determinados en cada molécula.

De otra parte nada impone que los momentos de las diversas moléculas sean todos paralelos. Las más de las veces cambian de unas a otras según la estructura íntima del cuerpo y las acciones mutuas entre ellas. Esta falta de orientación común hace que el valor del momento total del cuerpo pueda ser nulo, aunque los momentos moleculares sean diferentes de cero. Pero

en un campo exterior, dejando a las moléculas libertad para orientarse, tenderán a situarse paralelamente al campo \vec{H} , en virtud de los pares \vec{P} , y la imantación se hará evidente. Si \vec{H} se anula y las moléculas tienen perfecta libertad, el momento *inducido* desaparece; pero como frecuentemente sus interacciones mutuas son un obstáculo para sus rotaciones, tanto al orientarse en un sentido determinado como al volver al estado primitivo, el momento tiene un valor distinto cuando el campo crece que cuando decrece, produciendo una *imantación residual*. Este fenómeno se presenta a menudo en experimentos de este tipo y se llama *fenómeno de histéresis*.

La inducción magnética significa que en vez de un momento permanente existe en muchos casos una imantación dependiente del campo exterior, de modo que \vec{M} e \vec{I} son funciones de \vec{H} . En general estas funciones son complicadas y ni siquiera se determinan únicamente por el valor actual del campo, sino por toda la historia anterior al momento en que nos interesa el estado magnético. Para la interpretación de estos fenómenos es conveniente introducir una nueva magnitud, llamada *susceptibilidad*, que de un modo general se puede definir mediante:

$$\kappa = \frac{dI}{dH} \quad \text{o} \quad \chi = \frac{dJ}{dH}$$

Para un gran número de cuerpos los valores de \vec{I} o \vec{J} son funciones lineales de \vec{H} , de modo que κ y χ son constantes; sólo en los cuerpos llamados *ferromagnéticos* son funciones de \vec{H} .

5. LA HIPÓTESIS DE AMPÈRE Y EL ÁTOMO DE RUTHERFORD-BOHR.

El conjunto de estos hechos permitió a Ampère construir una teoría cualitativamente satisfactoria de las propiedades de los imanes, imaginando que cada molécula es un pequeño circuito conductor cerrado. Sin embargo, en su época se podía oponerle una dificultad. Para sostener una corriente permanente en un circuito es necesario suministrar por unidad de tiempo la energía Ri^2 gastada en calor por la resistencia R del conductor. Como es notorio que en las moléculas no existe un foco de energía cuyo consumo haría su vida efímera, era difícil resolver esta dificultad; pero K. Onnes descubrió que para temperaturas próximas al cero absoluto muchos metales adquieren un estado que se denomina *hiperconductor*, caracterizado por una *resistencia nula* y por tanto no existe ninguna contradicción en aceptar la misma condición en las moléculas.

Más importante aún para la interpretación de los momentos moleculares fué la teoría electrónica de los átomos de Rutherford-Bohr. Comencemos recordando que los trabajos de la escuela de J. J. Thomson justificaron plenamente la hipótesis de la constitución electrónica de la electricidad. Según ella las cargas eléctricas que la experiencia denuncia en diferentes experimentos están formadas por un número definido de granos de electricidad, llamados *electrones*, de carga $4,796 \cdot 10^{-10}$ unidades electrostáticas, perfectamente medibles con los métodos experimentales ordinarios puestos en práctica por diferentes físicos y cuya realización más perfecta se debe a Millikan, quien le atribuye el valor numérico precedente. Tal valor corresponde lo mismo a las cargas positivas que a las negativas, pero estas últimas son las que se reconocen más frecuentemente con una individualidad innegable, pues a más de su carga tienen una masa material definida por la relación $\frac{e}{m_e} = 1,7579 \cdot 10^7$ que se llama su carga específica. De esta constante y del valor de e se deduce que $m_e = 9,118 \cdot 10^{-28}$ gr., o sea 1839 veces menor que el átomo de hidrógeno, el más pequeño de los que integran la materia. A veces se le ha considerado como un nuevo átomo químico, pero la teoría del campo electromagnético ha permitido explicar esta masa por la energía del campo que esta carga crea.

En estos últimos años la observación de los rayos cósmicos ha descubierto los electrones positivos correspondientes a los precedentes, aunque su existencia parece ser bien efímera y desempeñan un papel muy secundario en la teoría de la materia. En cambio los negativos no sólo figuran como elementos constitutivos en la electrización de este signo, sino que ha podido demostrarse su existencia como partes integrantes de los átomos de la materia. Cada uno de éstos se halla constituido por un núcleo central muy pequeño electrizado positivamente y cuya masa es muy próxima del peso atómico. El valor de dicha carga positiva se determina por el número de orden del átomo en la serie de los elementos químicos, representado por la letra Z , que se denomina su *número atómico*. Así cada núcleo se caracteriza por Z y la masa atómica A . El primero es un número entero y el segundo también muy próximo a esta condición, en muchos casos. Cuando no es así su valor fraccionario proviene de que contra el supuesto de la Química clásica muchos cuerpos simples son realmente una mezcla de un cierto número de átomos de masas ligeramente diferentes que se llaman *isótopos* en razón de que todos poseen el mismo valor de Z . Así, el peso atómico que

los químicos determinan es la media aritmética de todos los átomos reales que componen el elemento químico en cuestión. Pero aun descontando este origen de los valores fraccionarios de A , es decir considerando cada isótopo separadamente, queda aún una diferencia residual entre los valores de A y el entero más próximo, residuo que depende de la energía perdida por el núcleo al formarse por agrupación de dos clases de partículas importantes: el llamado *protón* de carga positiva igual al electrón pero de masa igual a $1,674 \cdot 10^{-24}$ gr., comparable a la del átomo de hidrógeno, y de otra partícula llamada *neutrón* de masa muy próxima al protón y carga nula. Así un átomo está integrado por Z protones y $A-Z$ neutrones.

6. EL PROBLEMA DINÁMICO DE LA ESTABILIDAD ATÓMICA. MECÁNICA ONDULATORIA.

La carga positiva del núcleo atómico se compensa por Z electrones que forman su zona cortical. La gran estabilidad de los átomos demostrada por la invariabilidad de sus propiedades características, exige que el edificio electrónico goce de una rigidez notable que no puede concebirse sino imaginando que los electrones constituyen un sistema dinámico comparable al sistema planetario. Como en él la atracción del núcleo sobre cada electrón, efecto del campo electrostático de Coulomb, se compensa por la fuerza centrífuga de su movimiento. Pero no basta esta imagen para formular una teoría de los átomos. Nuestro sistema planetario de configuración perfectamente determinada no responde a una condición impuesta por el número de planetas que le constituye, sino por el estado inicial de dicho sistema, de modo que si imaginamos un número muy grande de sistemas equivalentes cada uno afectará una configuración especial dependiente de la variedad infinita de estados iniciales posibles. Variedad que es incompatible con la identidad de los átomos de un mismo cuerpo simple. Para conformarse a esta imposición de la experiencia el genio de Bohr supuso que la configuración de estos sistemas electrónicos ha de satisfacer a ciertas condiciones muy limitadas que restringen las posibilidades hasta los límites que exige la experiencia. De hecho se definen por los valores posibles de ciertos números que se han llamado *cuánticos* y cuyo sentido físico no fué al principio muy claro.

Fijemos la atención en el átomo más sencillo: el hidrógeno. Su núcleo lo forma un solo protón a cuyo alrededor gravita un electrón describiendo

una elipse, uno de cuyos focos lo ocupa el protón. Es el mismo caso que para la teoría de la Luna como satélite de la Tierra. Pero en este caso la elipse puede ser cualquiera. La elección que la Luna hizo dependió de las condiciones iniciales en que el sistema se produjo. Si consideramos un número muy considerable de reproducciones del sistema Tierra-Luna, las dimensiones características de su órbita podrían variar de un modo prácticamente infinito, mientras todos los átomos de hidrógeno son idénticos o mejor responden a un número pequeño de modelos. Esta limitación la obtuvo Bohr introduciendo los referidos números cuánticos en razón de la utilidad que ellos prestan pero no a consecuencia de principios lógicos preestablecidos.

Esta casuística rebaja grandemente la teoría inicial de Bohr ya superada. Un ligero análisis de ella revela su carácter puramente preliminar. Así para todos los átomos diferentes del hidrógeno el número de electrones es superior a uno y por tanto en una teoría estrictamente fundada en la Mecánica clásica habría que tener en cuenta sus acciones mutuas, comparables a las atracciones del núcleo. En el problema análogo de la Mecánica celeste el valor relativo de las interacciones planetarias es muy pequeño frente a la atracción solar, circunstancia que permite una aproximación suficiente por el llamado método de las perturbaciones. Así las deformaciones de las órbitas elípticas de los planetas son pequeñas mientras los electrones deben describir realmente trayectorias de una complejidad tan grande que hasta su carácter de curvas periódicas no pasa de ser una hipótesis aproximada. De hecho ha sido necesario renunciar a una descripción geométrica de las mismas y substituir su conocimiento por el de una función que define la probabilidad de existencia de un electrón en cada punto del volumen ocupado por un átomo. Al modo como la piedra sostenida por la honda nos aparece convertida en un círculo en el cual no es posible, por la observación sensorial, fijar su posición en cada instante, los electrones de un átomo parecen difuminados en una especie de niebla electrónica cuya densidad se mide por la probabilidad de existencia a que aludíamos antes. Tal probabilidad se mide por una función de onda Ψ que ha de cumplir determinadas condiciones impuestas por la naturaleza del problema y su investigación a partir de ellas es el problema que se plantea la Mecánica ondulatoria creada por de Broglie y Schrödinger al comenzar el segundo cuarto del siglo actual. Esta función que lo es en general de las coordenadas y del tiempo, representa un fenómeno localizado en el volumen del átomo de modo

que puede decirse que representa una onda propagándose en dicho volumen, y la mecánica de los cuerpos elásticos nos enseña que en dichos casos el movimiento aparente se caracteriza por la presencia de ciertas superficies llamadas *nodales* que dividen el volumen en cuestión en dominios independientes. Recordemos para tener una imagen intuitiva, los experimentos clásicos de la vibración de las placas y las campanas, o simplemente de las cuerdas y los tubos sonoros.

7. NÚMEROS CUÁNTICOS Y LEY PERIÓDICA. FAMILIAS DE TRANSICIÓN.

Dichas superficies nodales se determinan matemáticamente por los valores posibles de ciertas constantes que intervienen en Ψ , si es que esta función ha de existir. Dichas constantes son precisamente los cuatro números cuánticos que Bohr introdujo empíricamente: n , que pueden tomar todos los valores 1, 2, ... y determina el valor de la energía total del sistema; l , dependiente de n , pues puede adoptar los valores 0, 1, ... $n-1$, y físicamente mide el *momento dinámico* del sistema correspondiente al movimiento orbital, momento expresado tomando por unidad $\frac{h}{2\pi}$ donde h es la llamada constante de Planck; $j = 1 \pm \frac{1}{2}$ obtenido componiendo l con el número $\frac{1}{2}$, por suma o resta, el cual naturalmente especifica también un momento dinámico en la misma unidad, y m que mide las proyecciones de j sobre una dirección físicamente especificada, como es un campo magnético exterior. Sus valores pueden ser los $2j + 1$ números $-j, -(j-1) \dots 0 \dots (j-1), j$.

Se comprende que n se llame cuanto fundamental puesto que de él derivan los valores de los restantes. Así para $n = 1$, $l = 0$, $j = \frac{1}{2}$ y $m = \pm \frac{1}{2}$; para $n = 2$; $l = 0, 1$; $j = \frac{1}{2}$ y $j = \frac{3}{2}$ y $\frac{5}{2}$; $m = \pm \frac{1}{2}$ y $m = \frac{3}{2}$; y así sucesivamente. Según un principio general de Mecánica, válido también en la Mecánica ondulatoria, la configuración adoptada por un sistema corresponde al valor mínimo de su energía, de donde se seguiría que todos los electrones de un átomo deben formar una configuración definida por $n = 1$, $l = 0$, $j = \frac{1}{2}$, $m = \pm \frac{1}{2}$, conclusión que no corresponde a los hechos empíricos. Para evitarla Pauli formuló un principio llamado *de exclusión*, según el cual cada configuración definida por un conjunto dado de números cuánticos (n, l, j, m) no puede contener sino un solo *electrón* que *excluye* a cualquier otro. Ello ha permitido a Bohr formarse una idea de las organizaciones de todos los átomos imaginando que a cada núcleo van añadiéndose uno a uno sus Z electrones corticales. Así en el grupo de confi-

guración $n = 1$ pueden alojarse sólo dos electrones; en el que corresponde a $n = 2$ existe capacidad para dos correspondientes a $l = 0$ y para seis en $l = 1$ que dan un total de 8 electrones; para $n = 3$ los alojamientos disponibles para l_0, l_1, l_2 son respectivamente 2, 6, 10; para $n = 4$ el nuevo número l_3 agrega a los grupos 2, 6, 10 otro con 14 electrones, y así sucesivamente. El número n define a modo de pisos consecutivos del átomo, que se llaman K, L, M, N..., y en ellos pueden distinguirse los diversos grupos correspondientes a los valores de l . Dado el sentido físico de l (momento orbital) es fácil ver que si estos grupos se hallan todos saturados sus respectivos momentos totales se anulan y por tanto también el momento del átomo completo. Para que este último sea diferente de cero es indispensable que uno al menos de los pisos no esté saturado, caso que debe ser el más frecuente, pues la saturación de los grupos y pisos requiere un número definido de electrones dado arriba. Fuera de estos valores de Z los elementos químicos tendrán un momento diferente de 0. Conviene advertir que el orden en que se agregan los electrones para los diferentes átomos no responde a la pura y simple saturación de los grupos según han sido enumerados. El carácter periódico de la serie de los elementos químicos, bien conocido desde Mendelejeff, ha sido cumplidamente interpretado por Bohr. Después de completos los pisos K, L y los grupos l_0 y l_1 del M en vez de saturarse el l_3 comienza la ocupación del N y sólo continúa el Ml_2 cuando se han agregado los dos electrones Nl_0 . La familia de cuerpos simples, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, en que el grupo Ml_2 se organiza, se denomina *primera familia de transición* o familia del hierro y es de importancia fundamental desde el punto de vista magnético. Las mismas condiciones se dan en la organización de los grupos Nl_2 y Ol_2 correspondientes a la *segunda y tercera familias de transición* o familias del paladio y del platino formadas por V, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh y Pd; y Hf, Ta, W, Re, Os, Ir y Pt. Otra familia análoga y aun más interesante es la llamada de las *tierras raras*, correspondiente a la formación del grupo Nl_3 que no comienza hasta que Pl_2 , y Ol_0, Ol_1 , se han saturado. La familia de las tierras raras la integran los siguientes cuerpos: Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yt.

II. DIAMAGNETISMO

8. FUNDAMENTO DE LA TEORÍA DE LANGEVIN.

Si imaginamos que todos los átomos van sucesivamente ensayándose por la acción de un campo magnético exterior, en atención a las leyes del electromagnetismo que hemos recordado, sólo aquéllos cuyo momento magnético total es diferente de cero pueden sufrir una fuerza o un par director que les oriente en el campo. Pero al final del primer tercio del pasado siglo Faraday descubrió un nuevo orden de fenómenos que completó la teoría del campo electromagnético y constituyó el punto de partida de una serie más importante de aplicaciones de los fenómenos electromagnéticos. Cuando se crea, anula o modifica de cualquier modo un campo magnético en los circuitos sumergidos en él, y aún en las masas de conductores, se producen corrientes llamadas *inducidas* cuya dirección e intensidad se definen de tal modo que su campo magnético propio tiende a oponerse a la modificación aludida del campo. Consideremos como ejemplo una espira circular conductora normalmente a cuyo plano se crea un campo \vec{H} ; la corriente inducida en la espira es tal que su campo propio tiende a destruir el valor de \vec{H} , de modo que un observador que mire la espira en la dirección de \vec{H} verá la corriente inducida circulando en sentido opuesto de las agujas de un reloj. Dicha espira, como cualquier otro circuito o masa metálica sometida al experimento, adquiere un momento magnético orientado en el campo en forma precisamente opuesta a la que tomaría un imán en virtud del campo director \vec{H} .

9. MOMENTO DIAMAGNÉTICO Y RADIOS ATÓMICOS.

Volvamos a nuestros átomos cada uno de los cuales está integrado por un número de electrones que describen órbitas más o menos cerradas comparables a las espiras de un ovillo conductor. La creación de un campo magnético produce en dichos circuitos un fenómeno de inducción tal que tiende a destruir el campo.

Este efecto fué primero estudiado cuantitativamente por Langevin, partiendo de las leyes generales del campo electromagnético en la forma que les dió Maxwell. Utilizando un teorema formulado poco antes por Larmor

se puede dar una forma sencilla a la teoría de Langevin admitiendo que los átomos pueden girar libremente alrededor de un centro de gravedad. Según el teorema en cuestión el efecto de un campo magnético externo sobre un sistema de cargas eléctricas se reduce a una precesión de velocidad angular

$$\omega = -\frac{e\vec{H}}{2mc}$$

alrededor de \vec{H} . Por tanto cada electrón describe una circunferencia y equivale a un circuito cuyo momento magnético será

$$\vec{M} = \frac{e\omega}{2\pi c} \pi r^2 = -\frac{e^2\vec{H}}{4mc^2} r^2$$

donde r es la distancia del electrón al eje de precesión. Como la precesión es un fenómeno de conjunto que no altera la configuración del sistema, cada electrón del átomo contribuye con un término análogo al momento total, cuya expresión será

$$\vec{M}_a = -\frac{e^2}{4mc^2} \vec{H} \sum r^2$$

Según hemos visto los electrones de un átomo se dividen en pisos y considerando que los valores de r son prácticamente iguales para cada piso podemos escribir

$$\vec{M}_a = -\frac{e^2}{6mc^2} \sum_p \nu_p R_p^2$$

donde ν_p representa el número de electrones en el piso y R_p es la distancia media de cada uno al núcleo del átomo, distancia ligada a la r por la fórmula

$$r^2 = \frac{2}{3} R_p^2$$

que supone la simetría esférica del átomo.

Naturalmente en el terreno experimental no se opera nunca sobre un átomo aislado sino en una masa integrada por un número muy grande de ellos, y el único supuesto necesario es imaginar que todos gozan de una libertad perfecta. Así, cuando existen átomos, que pueden ser los $6,02 \cdot 10^{23}$ que componen el átomo gramo

$$\vec{M}_a = -\frac{e^2}{6mc^2} \sum_p \nu_p R_p^2 \vec{H}$$

y también para la susceptibilidad atómica

$$\chi_A = \frac{M_a}{H} = -\frac{e^2}{6mc^2} \sum_p \nu_p R_p^2$$

expresión cuya importancia vamos a analizar. En primer lugar señalemos el signo — del segundo miembro, que indica las direcciones opuestas de \vec{M}_a y \vec{H} , típica del fenómeno de inducción señalado más arriba. En efecto, todos los átomos colocados en un campo magnético de origen exterior H , adquieren un momento atómico de dirección opuesta que es evidente en todos los casos en que dichos átomos carecen de momento propio. Si este último existe el campo tiende a orientarse paralelamente a él, efecto más intenso que enmascara completamente al primero. Excluyendo este caso excepcional, la polarización magnética consecuencia del fenómeno mencionado da lugar al *diamagnetismo* que aparece así como una derivación necesaria de la constitución electrónica de la materia.

10. CÁLCULO DE LOS RADIOS ATÓMICOS.

El valor correspondiente de la susceptibilidad establece una relación bien definida entre χ y R que permite deducir la una de la otra. Desde 1915 utilizamos esta fórmula para el cálculo de los diámetros atómicos partiendo de los valores de χ dados por Pascal, valores justificados por la regularidad de su variación comparada con la curva clásica de los volúmenes atómicos y aún por la conformidad de sus valores numéricos con los deducidos mediante otros métodos, habida cuenta de que el valor de R así obtenido se refiere al promedio de los radios orbitales, necesariamente inferiores al verdadero radio atómico, determinado por la superficie exterior. Más tarde, en 1925, realizamos un cálculo más completo aplicado a los átomos de los gases nobles y a los iones de este tipo, cálculo casi coincidente con otro hecho independientemente por Joos por la misma época. En él se consideran por separado los diferentes pisos, tomando para los radios atómicos los correspondientes al piso más alto.

11. ADITIVIDAD DEL DIAMAGNETISMO.

La teoría del diamagnetismo derivándola del teorema de Larmor, según se ha hecho arriba, no tiene aplicación sino en los átomos completamente libres, bien al estado neutro o como iones aislados. Pero la hipótesis general de la inducción es mucho más general y vale la pena de señalar el hecho empírico de la aditividad de los valores de χ , que consiente calcular la susceptibilidad molecular $\chi_m = \sum \alpha \chi_a + \lambda$ obtenida por Pascal, partiendo de las susceptibilidades de sus átomos agregando un término correctivo, λ .

Ello significa que la constitución de la niebla electrónica de cada átomo queda la misma cuando éste se combina excepción hecha de un término correctivo dependiente seguramente de las deformaciones producidas por las fuerzas que los ligan en el edificio molecular.

Seguramente el término correctivo de Pascal, λ , característico del tipo de molécula considerado, no es un término simple sino resulta de la adición de varios correspondientes a los diferentes enlaces que en la molécula se ofrecen. Disecar este término en sus elementos constitutivos es un problema del mayor interés que está aun por hacer. En colaboración con H. Fahlenbrach hemos emprendido este estudio para el caso de las moléculas de los alcoholes cuya susceptibilidad viene definida por

$$\chi_M = n\chi_{CH_2} + \chi_H + \chi_{OH}$$

donde n es el número de átomos de carbono. Los símbolos χ_{CH_2} , χ_H , χ_{OH} incluyen propiamente los términos correctivos procedentes de las deformaciones originadas por los enlaces interatómicos, y no deben confundirse con las susceptibilidades propias de las moléculas libres correspondientes, ni tampoco identificar sus valores correspondientes a las moléculas en que ellos figuran ligados por enlaces diferentes. Por ejemplo utilizando también los hidrocarburos se pueden separar los valores de χ_H y χ_{OH} , para los cuales obtuvimos, respectivamente $\chi_H = -2,545 \cdot 10^{-6}$ y $\chi_{OH} = -8,015 \cdot 10^{-6}$. Si olvidamos la circunstancia señalada podríamos pensar que para las moléculas de hidrógeno y de agua

$$\chi_{H_2} = -5,090 \cdot 10^{-6} \quad \chi_{OH_2} = -10,55 \cdot 10^{-6}$$

mientras los experimentos directos han dado

$$\chi_{H_2} = -3,97 \cdot 10^{-6} \quad \chi_{OH_2} = -10,09 \cdot 10^{-6}$$

12. DIAMAGNETISMO Y TEMPERATURA.

La expresión de la susceptibilidad diamagnética transcrita más arriba no contiene ningún factor dependiente de la temperatura, si ignoramos la posibilidad de cambio de constitución que introduzcan un término correctivo $\lambda = f(T)$. Empíricamente la constancia indicada de χ , para el diamagnetismo, es una ley formulada desde los primeros estudios cuantitativos de P. Curie; pero también son muchos los ejemplos de cambios bien apreciables que es necesario explicar. Sirvan de ejemplo las curvas de la fig. 1 que traducen los valores de la susceptibilidad del agua ordinaria y el agua pesada obtenidos por B. Cabrera y Fahlenbrach, cuya explicación acabada

se obtiene por la teoría de la constitución del agua propuesta por Bernal y Fowler, según la cual este líquido es una especie de mosaico de pequeños dominios donde las moléculas se organizan según estructuras cristalinas de dos o más tipos diferentes, cuya proporción relativa es función de T. En el agua estos tipos se comparan a la tridimita y el cuarzo. El carácter isótropo de la masa líquida proviene de la pequeñez de dichos dominios diversamente orientados y constantemente cambiantes, de suerte que nunca es posible atribuir una estructura definida a sus elementos dado el volumen, sino considerar la probabilidad de un estado global.

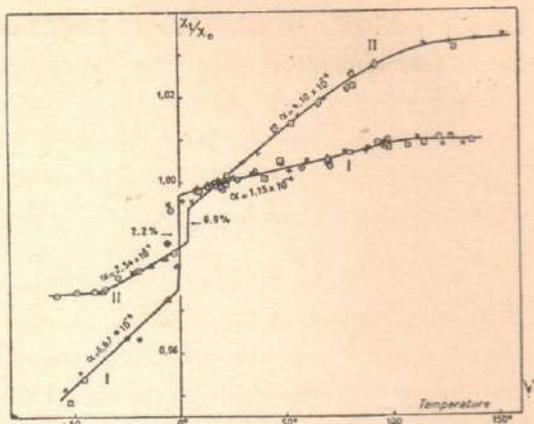


FIGURA 1.
Variación de la susceptibilidad con la temperatura para el agua ligera y el agua pesada.

Sin duda a cada uno de los dominios en cuestión corresponde un término λ dependiente de su estructura y la susceptibilidad macroscópica dependerá de la proporción en que se encuentre representado cada tipo de estructura. La singularidad que se denuncia en el punto de fusión, como cambio brusco de χ , proviene de que la referida proporción es diferente en los estados sólido y líquido. Así de las medidas de Cabrera y Fahlenbrach se deducen los valores consignados en el siguiente cuadro.

FRACCIÓN DE AGUA-TRIDIMITA EN EL PUNTO DE FUSIÓN				
	LÍQUIDA		SÓLIDA	
	χ_m	π	χ_m	π
agua ordinaria ..	$12,93 \cdot 10^{-6}$	0,20 ₅	$12,65 \cdot 10^{-6}$	0,56 ₅
agua pesada	$12,70 \cdot 10^{-6}$	0,68 ₅	$12,58 \cdot 10^{-6}$	0,84 ₂

En el precedente análisis de las leyes del diamagnetismo hemos circunscrito nuestra atención a los cuerpos amorfos, líquidos o sólidos pulvurentos. En estos últimos tiempos el perfeccionamiento de la técnica experimental ha permitido el estudio detallado de algunos monocristales de dimensiones sufi-

cientes, y se ha comenzado a obtener resultados interesantes siquiera un poco circunscritos a los ejemplares estudiados. Basta citar la anisotropía bien marcada del bismuto y de un conjunto de moléculas aromáticas que parecen poner en evidencia la circulación de algunos electrones en órbitas gigantes que envuelven la molécula entera, cuya teoría ha desarrollado London poniendo en relación este fenómeno con la hiperconductividad, al menos formalmente.

III. PARAMAGNETISMO

13. CONFIRMACIÓN DE LOS MOMENTOS ATÓMICOS POR LOS EXPERIMENTOS DE GERLACH Y STERN.

Consideremos ahora el caso en que los átomos y las moléculas tienen un momento atómico resultante que tiende a orientarse bajo la acción de un campo exterior, según ya hemos dicho. Aquí, como en el diamagnetismo no es posible pensar en el estudio del fenómeno producido sobre un átomo o molécula aislados. Es necesario prever las apariencias que ha de ofrecer en una masa finita de materia, en la cual se percibe un efecto global más complejo. Dicho efecto ha de consistir en la polarización del conjunto que engendra una imantación permanente en el sentido del campo sin duda ligado al momento atómico permanente por fórmulas que veremos inmediatamente. Los cuerpos que la ofrecen se llaman *paramagnéticos*. Que el momento aparente no es la simple suma de los momentos atómicos proviene de que a la acción orientada de \vec{H} se oponen efectos desorganizadores, como los simples choques entre los átomos y moléculas libres como en el caso de los gases o también a interacciones de otra naturaleza cuando aquéllos se hallan suficientemente próximos, como en el caso de los sólidos.

No obstante, se han podido disponer experimentos en que las interacciones de una y otra naturaleza no se manifiestan y de hecho se opera sobre conjuntos de átomos o moléculas tan aisladas que se obtiene la medida directa de los momentos individuales. Nos referimos al tipo de experimentos iniciados por Gerlach y Stern sobre los llamados rayos atómicos o moleculares. Estos consisten en un haz de estas partículas lanzados en un espacio vacío al extremo obtenido por la técnica moderna. La velocidad se les comunica colocando la materia inicial en un pequeño horno con una abertura estrecha que comunica con la cámara de vacío sobre la cual se ejerce un campo magnético no uniforme, como el creado entre una pieza polar en forma de cuña aguda y otra en cierto modo cóncava situada enfrente. La arista de la cuña y las generatrices rectilíneas de la otra pieza polar son paralelas al haz de rayos y el campo magnético medio es perpendicular a dicha dirección. En este caso se produce la orientación en cada partícula según \vec{H} y al mismo tiempo una fuerza determinada por la relación

$$\vec{F} = \vec{M} \times \frac{d\vec{H}}{dx} = M \frac{dH}{dx} \cos(\vec{M}\vec{H})$$

donde x se refiere a la dirección del eje del imán. Para la ciencia clásica la orientación de \vec{M} se produce siempre en el sentido de \vec{H} y todas sus partículas seguirán la misma trayectoria definida por la condición $\cos(\vec{M}\vec{H})=1$, que estos experimentos han confirmado según veremos en seguida.

14. EXPLICACIÓN CUÁNTICA DE LOS MOMENTOS ATÓMICOS.

Consideremos un átomo único tal como lo concibe la nueva Mecánica ondulatoria. En cada uno de sus pisos se aloja un número de electrones bien determinado cuyas respectivas órbitas no es posible definir concretamente como lo pretendió primero Bohr; en su lugar se extiende una niebla electrónica de probabilidad de presencia de un electrón medida por la densidad $\Psi\Psi^*$, donde Ψ y Ψ^* son funciones continuas, uniformes, nulas en el infinito, de las cuales la segunda es la conjugada compleja de la primera, las cuales satisfacen a la ecuación de Schrodinger

$$\Delta\Psi + \frac{8\pi^2 m_0}{h^2} (\epsilon_1 + V)\Psi = 0$$

para el caso sencillo de un electrón único, y para el caso más general de varios electrones se sustituyó por una generalización de ella.

La probabilidad en cuestión es función del tiempo y un cálculo clásico sin grandes dificultades permite introducir para el caso sencillo señalado una densidad de corriente

$$\sigma = \frac{e}{m_0} \frac{h}{2\pi i} (\Psi \text{ grad } \Psi^* - \Psi^* \text{ grad } \Psi)$$

que supuesta la simetría esférica que parece imponer el comportamiento físico, tiene las componentes polares

$$\sigma_p = \sigma_2 = 0, \quad \sigma_\varphi = \frac{e}{m_0} \frac{h}{2\pi} \frac{m_l (\Psi\Psi^*)}{r \text{ sen } \theta}$$

las cuales demuestran que la corriente se reduce a una rotación de las cargas alrededor del eje polar, arbitrario hasta que se le fija mediante un campo exterior tan pequeño como se quiera. m_l representa la proyección del número cuántico orbital l sobre dicho campo, cuyos valores son los enteros comprendidos entre $-l$ y $+l$. Una integración sobre todo el espacio da para el momento según el campo \vec{H}

$$\vec{M}_l = - \frac{e}{m_0} \frac{h}{4\pi c} m_l$$

que es un múltiplo entero, m_e , de la unidad natural

$$\vec{\mu}_B = - \frac{eh}{4\pi m_o c} = 0,926 \times 10^{-20}$$

llamada *magnetón de Bohr*. El valor más probable de h que figura en esta fórmula y se llama constante de Planck es tal que $\frac{h}{2\pi} = 1,053 \cdot 10^{-27}$. Si consideramos los $N = 6,020 \cdot 10^{23}$ átomos que integran el átomo gramo y consideramos la suma aritmética de sus momentos se obtienen para el magnetón de Bohr $N\mu_B = 5574$ que representaría la unidad del momento magnético de la masa en cuestión para el caso ideal de una orientación paralela de todos los átomos.

Dijimos ya al considerar la estructura de los átomos que la definición completa de los mismos exige a más del momento orbital el llamado *spin*, introducido primero como la representación de una rotación del electrón alrededor de un eje, comparable a la rotación de los planetas. Además dijimos que este nuevo momento dinámico tiene uno de los valores $+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$ según se oriente paralelamente a l o antiparalelamente. A este *spin* corresponde un momento magnético suplementario en el átomo representado por

$$\vec{M}_s = - \frac{e}{m_o} \frac{h}{2\pi c} m_s = \pm \vec{\mu}_B$$

si se tienen en cuenta los únicos valores posibles de m_s : $\pm \frac{1}{2}$. Así para el átomo de electrón único el momento total será $\vec{M}_a = \vec{M}_l + \vec{M}_s$.

15. EXPRESIÓN CUÁNTICA DEL MOMENTO ATÓMICO. FACTOR DE LANDÉ.

En el caso más frecuente de los átomos con Z electrones, el problema es más complejo y la interpretación de diversos fenómenos físicos y en particular de los espectros, requiere admitir ciertas hipótesis que parecen bien justificadas. La más importante consiste en establecer una cierta gradación en la rigidez de los enlaces que ligan los momentos orbital y de *spin* de los diferentes electrones para obtener el del átomo. La más sencilla formulada por Russell y Sanders supone que salvo circunstancias especiales los momentos orbitales l_i de los diferentes electrones se suman en un momento orbital total

$$\vec{L} = \sum \vec{l}_i$$

y análogamente los de *spin* s_i

$$\vec{S} = \sum \vec{s}_i$$

Después estos dos momentos resultantes se combinan en el momento total

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$

A esta regla de composición de los momentos dinámicos de los diferentes electrones corresponde otra para los momentos magnéticos. Esta correlación es una consecuencia necesaria de la teoría clásica. Limitándonos por razón de sencillez a un solo electrón que gravita sobre una órbita circular, el momento dinámico tendrá el valor

$$\frac{h}{2\pi} l = m_o \omega r = m_o \omega r^2$$

y un momento magnético

$$M = \frac{s_1}{c} = \frac{\pi r^2}{c} \frac{e}{T} = \frac{\pi r^2}{c} e \frac{\omega}{2\pi} = \frac{e}{2} \frac{\omega}{c} r^2$$

de donde

$$\frac{hl}{2\pi M} = \frac{2m_o c}{e}$$

constante que no conserva ninguna indicación ni de la magnitud de la órbita ni siquiera de su forma y como la noción de momento es aplicable a cualquier elemento de la órbita se comprende que esta expresión era aplicable a cualquier órbita y también al caso de las nieblas electrónicas.

Por el contrario para el caso de una esfera electrizada en rotación, la relación de los dos momentos

$$\frac{h}{4m_o} \frac{S}{Ms} = \frac{m_o c}{e}$$

Resulta, pues, que para el *spin* la relación aludida vale la mitad que para las órbitas.

De aquí se deduce que:

$$\vec{M}_{al} = \frac{e}{2m_o c} \vec{L} = \frac{e}{2m_o c} \sum \vec{l}_i = \sum \vec{M}_i; \vec{M}_{as} = \frac{e}{m_o c} \vec{S} = \sum \vec{M}_{is}$$

pero para el momento total

$$\vec{M}_a = \vec{M}_{al} + \vec{M}_{as} = \frac{e}{2m_o c} (L + 2S)$$

circunstancia que hace que si \vec{M}_L y \vec{M}_S coinciden con \vec{L} y \vec{S} , \vec{M}_a no tiene la dirección de \vec{J} . Ello se comprende fácilmente sobre la fig. 2. Naturalmente esta falta de coincidencia de los dos momentos hace que el valor aparente del momento magnético \vec{M}_a corresponda a su proyección sobre \vec{J} . En efecto; el sistema de los momentos orbital y de *spin* poseen una rápida precesión alrededor de \vec{J} de modo que \vec{M}_a se descompone en su proyección sobre \vec{J} cuyo valor es constante, cuya magnitud es $gJ\mu_B$, donde g es un nuevo factor

introducido por Landé y otra normal a \vec{J} que gira rápidamente según este eje de modo que su valor medio para intervalos de tiempo suficientemente grandes es nulo.

La expresión del factor de Landé en función de los números cuánticos se confirma fácilmente por el razonamiento clásico que sigue

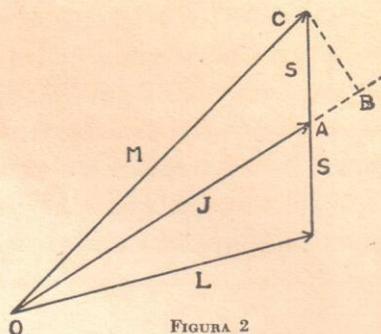


FIGURA 2
Factor de Landé.

$$(a) \quad M_a = gJ\mu_B = (J + S \cos CAB) \mu_B$$

de donde reemplazando $\cos \widehat{CAB}$ por su valor $\cos \widehat{CAB} = \frac{-L^2 + S^2 + J^2}{2SL}$

$$gJ\mu_B = \left(J + \frac{J^2 + S^2 - L^2}{2J} \right) \mu_B$$

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

Esta expresión la sustituye la mecánica ondulatoria por

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

que sólo difiere por la substitución de J, L, S, por los radicales

$$\sqrt{J(J+1)}, \quad \sqrt{S(S+1)}, \quad \sqrt{L(L+1)}$$

16. COMPROBACIÓN EXPERIMENTAL DE GERLACH Y STERN.

La más fuerte justificación de la expresión de g se alcanza por el estudio del fenómeno de Zeeman en los espectros, a cuyo fin fué introducido por Landé con el nombre de factor de descomposición. Otra prueba deriva de los experimentos de Gerlach y Stern a que hemos aludido antes. El valor de la fuerza que actúa sobre cada átomo vimos (§ 12) que es:

$$\vec{F} = \vec{M}_a \frac{dH}{dx} \cos(\vec{M}_a \vec{H})$$

$$= gJ\mu_B \frac{dH}{dx} \cos(\vec{J} \vec{H})$$

$$= gm_J\mu_B \frac{dH}{dx}$$

donde m_J es la proyección de J sobre H, la cual proyección puede tener uno de los valores $-J, -(J-1), \dots, (J-1), J$. Así el haz se descompone

en $(2J + 1)$ contra la predicción de la ciencia clásica. En efecto el siguiente cuadro contiene algunos de los resultados experimentales que confirman la teoría ondulatoria con toda la precisión que permite el método. En él van contenidos los símbolos de los átomos respectivos, los números cuánticos que caracterizan sus organizaciones electrónicas, el número $(2J + 1)$ de componentes del electrón, el valor correspondiente de g y el que se deduce de los experimentos en cuestión

átomos	JLS	$2J_z + 1$	g	
			teó.	exp.
H, Li, Na, K.	$1/2 \ 0 \ 1/2$	2	2	2
Cu, Ag, An.	$1/2 \ 0 \ 1/2$	2	2	2
Zn, Cd, Mg.	0 0 0	1	0	0
Sn, Pb.	0 1 1	1	0	0
Tl.	$1/2 \ 1 \ 1/2$	2		

No son estos los únicos casos estudiados y aun los hay bien discutibles pero el valor cuántico de los mencionados es innegable.

17. MOMENTOS DE IONES Y MOLÉCULAS.

Ya hemos dicho que los momentos atómicos provienen de los pisos incompletos del átomo; así para la mayoría de ellos existirá un valor definido de M_a calculable según la fórmula (a) conclusión que valdría la pena de ser verificada experimentalmente. La dificultad proviene de los métodos aplicables a cada caso. En general estos átomos libres existen sólo en condiciones excepcionales, generalmente a temperaturas elevadas. El solo procedimiento utilizable para la medida de \vec{M}_a es el de Gerlach y Stern cuyos resultados son generalmente conformes a la teoría. Pero las más de las veces los átomos se encuentran agrupados en moléculas de fórmula bien conocida, o al menos en cristales de estructura específica. La constitución de las primeras y de los segundos introduce interacciones atómicas que perturbando la organización de cada átomo, separándolas de las definidas por los números cuánticos. La más sencilla de estas interacciones es la llamada *valencia electrolítica*.

Existen ciertos valores de Z que corresponden a organizaciones de una estabilidad notable. Los ejemplos más importantes son los llamados gases

nobles, para los cuales Z es 2, 10, 18, 36, 54, 86, que designaremos de un modo general por Z_g . Esta cualidad notable hace que las estructuras de número $Z = Z_g \pm \nu$ tiendan a convertirse en Z_g por pérdida o captación del número necesario, ν , de electrones. Naturalmente, así se formarán no átomos neutros, sino *cationes* o *aniones* de valencia ν , *una, dos, tres...* Estos iones, como el gas noble que le corresponde, tienen un momento nulo. La estabilidad de la nueva estructura se facilita por mezcla de iones de ambos signos en cantidades equivalentes eléctricamente, bien formando las sales cristalizadas o en el seno de un disolvente, donde conservan los iones una cierta libertad. Aun para los casos de estabilidad atómica muy notable, como en los metales alcalinos, sus cristales puros deben considerarse constituidos de átomos, neutralizándose su carga positiva en el cristal completo por los electrones de valencia que se conservan en el seno del mismo con libertad de movimientos suficiente para que no pueda atribuirse cada electrón a un átomo dado. Por ello estos cristales son diamagnéticos y conductores.

En el caso de los aniones el fenómeno parece más complejo. Cuando no se hallan en presencia de cationes, como es el caso en halógenos puros, los electrones necesarios para saturar el grupo de los electrones p el piso que interesa: L para el F, M para el Cl, N para el Br..., suelen provenir de otros átomos en presencia del mismo elemento, que se agrupan así formando la moléculas F_2 , Cl_2 , Br_2 ..., ligadas por la pareja de electrones que se considera compartida entre los dos átomos. En las moléculas O_2 , S_2 ... donde los átomos son divalentes el número de electrones compartidos es cuatro, y de igual manera pudiera considerarse el de tres, ciertamente menos frecuente. En todos estos casos desaparece el momento atómico que deriva de la superficie atómica no saturada. Sin embargo, algunas de estas moléculas como el O_2 y el S_2 , son paramagnéticas en razón de la organización de su superficie que por sí misma engendra un momento apreciable. Este caso es importante como ejemplo de moléculas cuyo momento no depende de la aportación individual de sus átomos.

18. FUNDAMENTO DE LA TEORÍA DE LANGEVIN. LEY DE CURIE.

Ya hemos dicho que el método de Gerlach-Stern permite el estudio directo de los momentos de los átomos o moléculas, pero su precisión es escasa. De más fácil manejo y más precisos son los métodos que utilizan las acciones del campo sobre porciones finitas de materia pero sólo suministran los va-

lores medios del momento, habida cuenta de que cada átomo o molécula forma ángulos diferentes ($\vec{M} \vec{H}$) con el campo magnético. El valor medio correspondiente al átomo gramo \vec{M}_a , se deduce entonces por un cálculo que se funda en determinadas hipótesis. Langevin admitió primeramente que todos los valores posibles de dicho ángulo son igualmente probables, de cuya hipótesis por los métodos de la Mecánica estadística obtiene para el valor medio en cuestión.

$$\vec{M}_a = M \left(\operatorname{cotgh} a - \frac{1}{a} \right)$$

siendo $a = \frac{MH}{kT}$. Para todos los campos generalmente utilizados y temperaturas no muy próximas al cero absoluto, la función entre paréntesis se reduce a $\frac{a}{3}$ y por tanto $\vec{M}_a = M \frac{MH}{3kT} = \frac{M^2}{3RT}$ teniendo en cuenta que $M_a = NM$ y $R = Nk$. Como \vec{M}_a se refiere al valor medio para el átomo gramo $\chi_a = \frac{\vec{M}_a}{H} = \frac{Ma^2}{3RT} = C_a \frac{1}{T}$ que formula la ley empírica de Curie, cuya primera justificación teórica se encuentra en esta teoría. La constante C_a se dice por esto de Curie; y su valor deducido de la medida de χ a diferentes temperaturas, permite calcular el momento atómico verdadero por la fórmula $M_a = \sqrt{3RC_a}$.

19. TEORÍA DE VAN VLECK.

Hoy la hipótesis fundamental de Langevin no es sostenible, como se reconoce claramente en los experimentos de Gerlach y Stern. Las orientaciones posibles de \vec{M} respecto del campo \vec{H} son limitadas, circunstancia que hace inaplicable el método de cálculo de Langevin; pero van Vleck lo ha transformado recientemente y obtiene con sujeción a las condiciones señaladas la justificación plena de la ley de Curie; y aun agrega algo más, puesto que la Mecánica ondulatoria nos ha dado una interpretación del momento del átomo en función de los números que determinan su estructura. Hemos dicho más arriba (§4) que $M = gJ\mu_B$, aplicable a un átomo solo, mientras para el valor medio en la molécula gramo se obtiene

$$M_a = g \sqrt{J(J+1)} N \mu_B$$

$$y \quad C_a = g^2 \frac{J(J+1) N^2 \mu_B^2}{3R}$$

De otra parte, la función de Langevin se reemplaza por una expresión un poco más complicada que se escribe en la forma

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

primeramente obtenida por P. Debye y León Brillouin. Esta fórmula difiere un poco de la de Langevin que es su expresión límite para $J = \infty$.

Aun existe en la expresión de χ un término aditivo independiente de la temperatura pero calculable en función de los números cuánticos. Su valor absoluto es generalmente mucho menor que la parte dependiente de T, pero en algunos casos alcanza valores bien perceptibles, según ha podido evidenciar van Vleck para algunas tierras raras, como el S_m^{+++} y el E_u^{+++} , a los cuales nos referiremos después. En muchos casos la interpretación de los resultados obtenidos en el estudio experimental de χ lleva a introducir un paramagnetismo constante a veces discutido, pero a nuestro juicio notoriamente evidente. Aun en los casos en que la teoría señala su presencia, su magnitud es mayor de lo previsto, acaso en un 100 %.

20. CASOS DEL O₂ Y EL NO.

Toda la teoría precedentemente resumida supone, como la primera de Langevin, que el momento del átomo o molécula en cuestión tiene una estructura bien rígida e invariable en todo el intervalo de temperatura considerado. Justa la hipótesis en muchos casos, no se trata de un hecho general para todos los cuerpos paramagnéticos. Generalmente los átomos o moléculas pueden existir en diferentes estados o configuraciones estacionarias con energías crecientes; pero para que los cambios se produzcan espontáneamente de modo que las diversas configuraciones puedan coexistir es indispensable que las energías que han de absorberse para los tránsitos en un sentido y las emitidas en los opuestos sean cedidas o recogidas *in situ* por un mecanismo adecuado. En el caso más sencillo puede servir a este fin la agitación térmica cuya energía, medida por kT , debe ser superior al salto que se produce en los tránsitos de las configuraciones aludidas. En tal supuesto la ley que rige los cambios de χ_m con T es más compleja que la ley de Curie.

Los dos casos de gases paramagnéticos fácilmente accesibles a la medida: O₂ y NO, son buenos ejemplos de moléculas perfectamente rígidas, el O₂, y de moléculas con dos configuraciones cuya diferencia de energía es menor que kT . En el primer caso se cumple la ley de Curie

$$\chi_m = \frac{1,002}{T}$$

que da para 20° C: $\chi_m = 3,42 \cdot 10^{-3}$, mientras la media de los resultados experimentales obtenidos por Bauer y Piccard, Soné, J. Héctor Wills, Lehner y Woltjer, Copoolse y Wiersma, es $(3,404 \pm 0,005)10^{-3}$. El segundo gas se nos presenta como una mezcla de moléculas de estructura diferente cuyos niveles de energía difieren entre sí una cantidad comparable a kT , de suerte que el cambio de χ con T depende en gran parte del cambio de la proporción en que existe cada una de las configuraciones y la ecuación se aleja del tipo de Curie. Van Vleck llega hasta proponer un tipo de ley plenamente confirmada por la experiencia; al punto que este caso puede considerarse como una de las pruebas más brillantes de la teoría.

21. ECUACIÓN DE CURIE-WEISS. CAMPO MOLECULAR DE WEISS.

En los gases que acabamos de mencionar la teoría encuentra las condiciones más justas de aplicación, pero se trata de un caso excepcional. La gran mayoría de los cuerpos cuyo magnetismo es medible son sólidos o soluciones. *A priori* la aplicación de la teoría exige a más de la rigidez e inmutabilidad de la configuración atómica, la libertad de rotación de los átomos o moléculas que poseen un momento magnético, circunstancia que no parece justificarse en la mayoría de los cuerpos cristalizados y aun más generalmente si estos átomos o moléculas son parte de construcciones químicas definidas cuya rigidez parece exigible en razón de su estabilidad. Por tanto, podría presumirse una variación con la temperatura mucho más compleja de lo que previene la teoría. Hoy existe un abundante material experimental cuyo resultado vamos a resumir.

Se han utilizado varios modos de representación que son bien comparables. El más frecuente es expresar $1/\chi$ en función de T . Si la ley de Curie es exacta, como pretende la teoría para todos los casos en que la temperatura no es muy baja, $1/\chi = \frac{1}{C} T$ representando por tanto una recta que pasa por el origen. Se puede afirmar que esta es una condición excepcional; por lo general la recta no pasa por el origen; es decir la ecuación tiene la forma

$$1/\chi = \frac{1}{C} T + a$$

donde a es una cantidad positiva o negativa, ecuación que también se puede escribir en la forma $\chi (T + \Delta) = C$, propuesta por Weiss, K. Omes. Este caso es el más frecuente y se presenta en muchas sales cristalizadas y en diferentes disoluciones. Weiss la interpreta imaginando que a más del campo

exterior existe una acción interna que provoca también la orientación de los imanes elementales y cuya acción es proporcional al momento aparente, de modo que la constante a de la teoría de Langevin toma la forma

$$a = \frac{M_a (H + \gamma \vec{M}_a)}{RT}$$

de suerte que

$$\vec{M}_a = \frac{M_a^2 H}{3RT} + \frac{\vec{M}_a M_a^2 \gamma}{3RT}$$

$$\vec{M}_a \left(1 - \frac{\gamma M_a^2}{3RT} \right) = \frac{M_a^2 H}{3RT}$$

o en definitiva $\chi_a (T + \Delta) = C_a$

donde como antes $C_a = \frac{M_a^2}{3R}$ $\Delta = -\gamma C_a$

22. ORIGEN DEL CAMPO MOLECULAR.

Resulta de aquí que Δ tiene la naturaleza de una temperatura; pero según la teoría precedente debe tomar valores negativos, condición que no se cumple siempre. Respecto a cual pueda ser el origen de este campo molecular el propio Weiss reconoció la imposibilidad de identificarle con la acción magnética sobre un imán elemental que proviene del conjunto de los otros. Sin embargo los primeros hechos empíricos parecían favorable a suponer que el término Δ disminuye con el alejamiento de los átomos o grupos atómicos portadores del momento M_a , al punto que se llegó a considerar tal circunstancia como un hecho establecido. Este es el caso en el siguiente grupo de sulfatos férricos de molécula cada vez más compleja

Theodorides $Fe_2(SO_4)_3$	= 79,5
Honda e Ishiwara $Fe(SO_4)_3$	= 65,5
» » $Fe_2(SO_4)_3(NH_4SO_4)$	= 11,5
» » $Fe_2(SO_4)_3(NH_4SO_4), 24H_2O$	= 3,0

Generalizando este resultado, así como otros análogos, se pensó que las sales complejas como los sulfatos octohidratados de las tierras raras $M_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ deben seguir todos la ley de Curie (como de hecho ocurre con el $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 3H_2O$ y con más razón aún las disoluciones acuosas de todas las sales.

Pero el supuesto no corresponde a la realidad. Tan pronto como se ha estudiado la influencia de la temperatura sobre las diferentes disoluciones se ha comprobado también para ellas la ley de tipo Curie-Weiss, con Δ bien

definido. Merecen especial mención los resultados de Foix para el cloruro y sulfato ferrosos y los de Chatillon para cloruro y sulfato cobaltosos. En las soluciones de estas dos sales para concentraciones del mismo orden, Δ tiene aproximadamente el mismo valor 12 en límites de concentración no muy estrechos.

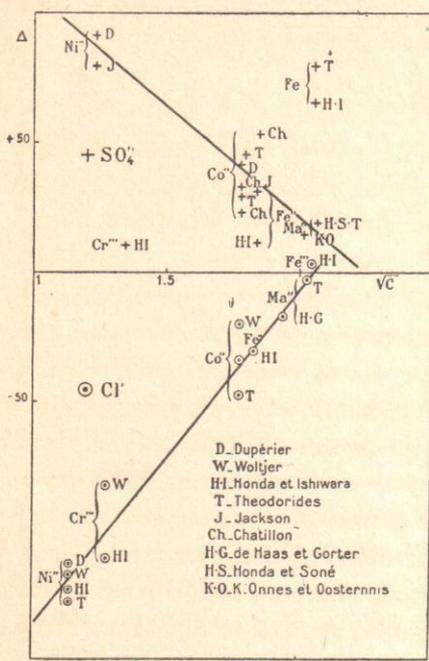


FIGURA 3
Variación de la constante Δ en función de \sqrt{ca}
para la familia del hierro.

Es interesante que Δ tenga siempre el mismo signo, pues cuando se consideran las sales cristalizadas sólidas depende esencialmente de la naturaleza del anión. En la Fig. 3 se traducen los valores para los cloruros y sulfatos de las sales de la familia del hierro, en función de $\sqrt{C_a}$, cantidad proporcional al momento del catión. Resulta de ella que en ambos casos decrece linealmente cuando $\sqrt{C_a}$ aumenta. La diferencia entre las sales sólidas y las disoluciones proviene seguramente de que en las últimas los cationes se encuentran ligados a un cierto número de moléculas neutras de agua y es el sistema en cuestión que es necesario considerar buscando el origen de Δ . Naturalmente el anión de la sal interviene muy poco en el fenómeno

que nos interesa. Estos resultados revelan que las acciones directoras que tienen su origen en los campos internos dependen principalmente de la envolvente directa del catión. En las sales sólidas de constitución simple la zona inmediata la integran principalmente los aniones de la sal, mientras en las disoluciones o en los complejos de diferentes clases pueden ser grupos geoméricamente distintos. Citemos primeramente las sales hidratadas. En ellas aparece cada día más claro que el catión es el núcleo de una molécula compleja cuyos ligandos son moléculas de agua, complejos espontáneamente formados en la solución en que la sal cristaliza.

El estudio de la variación térmica de χ en los monocristales paramag-

néticos parece llamado a resolver completamente el problema del origen de Δ y en tal sentido los experimentos de Foëx, Jackson y principalmente Krishnan y sus colaboradores tendrán importancia fundamental. Es ya interesante señalar que en tanto la mayoría de las veces C_m , y por tanto el momento atómico, tiene un valor independiente de la dirección, la constante Δ depende fundamentalmente de ella. Por esto la aplicación de la teoría de van Vleck a estos casos es particularmente interesante.

23. PROPIEDADES MAGNÉTICAS DE LOS COMPLEJOS DE WERNER.

En colaboración con Palacios fuimos los primeros en buscar el origen de Δ en una acción orientante de origen cristalino. Pero el estudio más completo se ha comenzado por van Vleck y sus colaboradores tomando en cuenta los conocimientos adquiridos sobre la estructura de los cuerpos cristalizados. Los campos que en éstos existen llevan a una interpretación detallada de muchas de las particularidades que se operan en casos concretos. Cuando se trata de los complejos típicos de Werner tan abundantes en la familia del hierro, nuestros conocimientos aun incompletos bastan, sin embargo, para justificar el mismo tipo de interpretación. La primera serie de medidas dignas de ser consideradas es la realizada por Rosenbohm sobre un conjunto de preparados del laboratorio de Werner de cuya naturaleza química se puede tener completa garantía. Desgraciadamente las medidas magnéticas no responden a las condiciones que requiere una medida precisa y además se han ejecutado a una sola temperatura. Aceptando que la ley de Curie sea aplicable, en vista de la separación grande de los átomos paramagnéticos, sus momentos magnéticos son un tanto irregulares. Pero en cambio, aceptando la inviolabilidad de dicho momento y atribuyéndole el valor que corresponde generalmente al catión es posible explicar las diferencias por la presencia de una Δ que será calculada mediante la fórmula $\Delta = \frac{C_m - C'}{\chi_m}$. El caso más interesante es un grupo de 36 complejos exacoordinados de Cr^{+++} cuyas C_{cr}^{+++} recalculadas por nosotros con $C_m = 1,804$ vienen resumidas en el siguiente cuadro:

Nº de componentes	C_{cr}^{+++}	Δ
24	$1.797 \pm 0,005$	+ 47,7
5	$1.984 \pm 0,006$	- 25,1
3	$1.628 \pm 0,012$	+ 36,2
2	$1.441 \pm 0,006$	+ 77,7
2	$1.834 \pm 0,005$	0
10	$1.895 \pm 0,016$	- 10,5 \pm 2,2
11	$1.980 \pm 0,009$	- 23,4 \pm 1,3

Los diferentes valores de C_{cr}^{+++} no corresponden a complejos de tipos distintos de constitución. Los 24 primeros comprenden complejos amónicos de casi todos los tipos y desde las examinas a los exácidos y análogas hidrinas, con aniones simples o complejos bien heterogéneos, moléculas que no difieren en nada claro de los otros grupos señalados. Los cinco complejos del segundo grupo son: una examina, dos tetraminas-cis, una ditetrahidrina-tetracida y un exácido. Los tres siguientes son: una examina, una tetramina cis y un exácido. Las dos del cuarto grupo son tetraminas y las del quinto examinas. El sexto y el séptimo comprenden complejos dobles: el sexto lo forman un catión complejo crómico y un anión cobáltico o recíprocamente, mientras en el séptimo ambos iones son crómicos. Ninguna de estas diferencias químicas parece ser el origen de los diversos valores de Δ que resultan.

Conviene advertir que esta hipótesis relativa al origen del distinto valor de la constante C_{cr}^{+++} ha recibido una brillante confirmación en los experimentos de Welo, quien ha demostrado empíricamente la realidad de la ecuación de Curie-Weiss en este tipo de cuerpos; además con valores para Δ del orden de los que hemos deducido arriba.

Es lógico pensar que algunas de las variaciones que se reconocen en las disoluciones acuosas de algunas sales simples en función de la concentración sean, al menos en parte, producidas por la formación de complejos con la correspondiente intervención de Δ . Ello explicará de modo natural la marcha en algunas de estas curvas.

24. ECUACIONES DEL TIPO CURIE-WEISS Y CABRERA.

Hemos señalado más arriba que en un principio se admitió que la pequeña densidad en átomos paramagnéticos en el caso de los sulfatos octohidratados de las tierras raras, $M_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$, asegura la exactitud de la ley de Curie,

como es empíricamente exacto para el caso del Gd^{+++} . Los experimentos de Velayos sobre los sulfatos de Tb^{+++} , Dy^{+++} , Ho^{+++} y Er^{+++} ; los anteriores de Haas y Gorter sobre Nd^{+++} y Pr^{+++} , y aun de Velayos y N. Cabrera sobre estos dos mismos cationes y el Tu^{+++} ; todos ellos denuncian una Δ bien definida para temperaturas superiores al aire líquido, según se reconoce en el cuadro siguiente:

$M_2(SO_4)_3$ $8H_2O$	Int. de temp.	Cm	Δ	N_B		Autores
				obs.	cal.	
Pr^{+++}	$83^\circ - 290^\circ K$	1.714	38,2	3,71	3,62	S. Velayos, N. Cabrera,
Pr^{+++}	$14^\circ - 290^\circ K$	1.614	32,0	3,60		de Haas y Gorter.
Nd^{+++}	$83^\circ - 290^\circ K$	1.757	46	3,76	3,68	S. Velayos, N. Cabrera,
Nd^{+++}	$14^\circ - 290^\circ K$	1.623	45	3,61		de Haas y Gorter.
Nd^{+++}	$83^\circ - 373^\circ K$	1.826	45	3,83		P. W. Selwood.
Tb^{+++}	$83^\circ - 290^\circ K$	11.865	16,3	9,76	9,67	Velayos.
Dy^{+++}	$83^\circ - 290^\circ K$	13.745	4,9	10,51	10,65	Velayos.
Ho^{+++}	$83^\circ - 290^\circ K$	13.605	7,1	10,46	10,61	Velayos.
Er^{+++}	$83^\circ - 290^\circ K$	11.177	5,9	9,48	9,58	Velayos.
Er^{+++}	$14^\circ - 290^\circ K$	10.146	1,9	9,03		De Haas, Wierdma y Capel.
Tu^{+++}	$83^\circ - 290^\circ K$	6.451	6,2	7,20	7,54	Velayos y N. Cabrera.

En el caso de Pr^{+++} y Nd^{+++} coinciden bastante bien las Δ de Velayos y N. Cabrera con las de Haas y Gorter, pero es necesario señalar que para las temperaturas inferiores al aire líquido los físicos holandeses denuncian claramente encorvamientos en sentido opuesto para los dos cationes: en el caso de Nd^{+++} la porción final de la curva pasa por el cero absoluto mientras que para el Pr^{+++} la curvatura se produce en sentido inverso y se termina por una última porción prácticamente horizontal. Esta diferencia de conducta prevista por Kramer fué así confirmada por de Haas y Gorter. Por último conviene señalar que Pernney y Schlapp realizaron el cálculo detallado de estos experimentos mediante la hipótesis del campo cristalino según la idea de van Vleck.

En el caso de los sulfatos anhidros y los sexquíóxidos Cabrera y Duperier, primero, y más tarde Velayos y otros han denunciado también la presencia de Δ con valores más importantes que para los octohidratos; y además mayores en los óxidos que en los sulfatos, pero junto a esta corrección de la ley de Curie, en algunos de estos cuerpos se introduce una nueva constante k agregada a χ , de suerte que la fórmula será

$$(\chi + k) (T + \Delta) = C$$

Su presencia se denuncia principalmente por una curvatura cada vez mayor al aumentar la temperatura, cuando se representa $1/\chi$ en función de T . Este término se presenta en la familia de las tierras céricas, Pr, Nd, Sm, y aun también en el Eu. Corresponde a un paramagnetismo constante y recuerda el término de van Vleck, pero realmente es más elevado. Recientemente se ha discutido su realidad suponiendo que encubre un cambio puramente del momento atómico bajo la acción de otros átomos vecinos. Indudablemente es posible introducir una fórmula de este tipo para disimular el cambio de C , y en muchos casos la interpretación es justa; pero no puede considerarse como una conclusión de validez universal. El distinguir en cada caso la realidad de k exige un análisis cuidadoso de los resultados experimentales.

Aparte del caso citado de las tierras raras, la intervención se señala también en algunos componentes de los metales de las familias del paladio y platino, frecuentemente sin que pueda afirmarse rotundamente la existencia de Δ . Un modo sencillo de percibir este término se obtiene escribiendo la ecuación en la forma

$$\chi T = C - kT - (\chi k) \Delta$$

Si suponemos que Δ es pequeño el último término desaparece y χT es lineal en T . Si Δ no es despreciable se manifiesta una curvatura más notable para las temperaturas bajas puesto que entonces el producto $\chi \Delta$ crece. El coeficiente angular da k , y desaparece cuando la recta es una horizontal, como corresponde notoriamente a la ley de Curie.

Según se desprende de lo dicho k es también un efecto de las acciones que el ión sufre de parte de los átomos vecinos, como lo es Δ ; pero se trata de fenómenos diversos provocados por acciones distintas. La χ proviene de un campo molecular no magnético pero que tiende a orientar los momentos atómicos como el campo exterior, sin que cambien la estructura de aquéllos, ni por tanto el valor de M_a , mientras la k es consecuencia de una modificación más o menos profunda de la referida estructura. Su efecto es sobre todo notable en la formación de moléculas por la intervención de valencias no electrónicas, donde con frecuencia la distancia de los núcleos atómicos es inferior a la suma de los radios, de suerte que existe una verdadera interpenetración de las atmósferas electrónicas de los diferentes átomos, deformando las nieblas que sustituyen a las órbitas primitivas de Bohr.

La perturbación del catión por las acciones de los átomos vecinos puede llegar a destruir completamente el paramagnetismo previsto por la estructura teórica. En muchos casos el paramagnetismo normal, que supone el cambio de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura, desaparece totalmente (como ocurre con los cianuros y amoniacatos ferrosos y cobálticos de Werner y con ciertos iones como los aniones crómico y permangánico), o queda muy reducido como es el caso para los cloruros de las familias del paladio y del platino a que acabamos de aludir. En efecto, la constante de Curie dada por las ecuaciones de tipo $(\chi + k)(T + \Delta) = C$ es enormemente pequeña y no parece reflejar una disminución uniforme del momento de todos los átomos, sino ser una medida de la pequeña proporción de átomos que conservan su configuración anormal.

25. CONSTANTES MAGNÉTICAS TEÓRICAS Y SU CONFIRMACIÓN EN LAS TIERRAS RARAS. MECANISMO DE LA ORIENTACIÓN LIBRE.

El valor de C viene determinado por la configuración atómica normal según la fórmula

$$C = g^2 \frac{J(J+1)N^2\mu_B^2}{3R}$$

derivada de los postulados de la teoría ondulatoria. Para llegar hasta ella se supone la libertad de rotación de cada átomo, libertad comprensible en el caso de vapores monoatómicos, pero que no se ve clara cuando se trata de sólidos cristalizados y aun de moléculas disueltas, pues sólo rara vez los propios iones salinos se conservan aislados. En todo caso de las sales de tierras raras pulverizadas o al estado de monocristales la fórmula parece dar valores muy próximos a los experimentales. El caso fué ya señalado por Hund y aun más definitivamente por van Vleck, quien gracias a la intervención del término paramagnético independiente de T que él introdujo en la teoría pudo eliminar las dos graves excepciones representadas por los cationes de Sm^{+++} y Eu^{+++} cuyos momentos teóricos eran muy inferiores a los valores reales.

Ya hemos visto que la razón última de esta conformidad es la profundidad a que se alojan los electrones que producen el momento magnético. En el cuadro siguiente van contenidos los valores teóricos de los cationes trivalentes de esta familia y los experimentales que pueden deducirse, como más probables, del conjunto de las medidas que ofrecen mayores garantías.

Catión	Momento más probable	Momento teórico	Dif. %
Ce ⁺⁺⁺	2,50	2,56	+ 2,4 a 2,8
Pr ⁺⁺⁺⁺	2,63	2,56	+ 2,4 a 2,8
Pr ⁺⁺⁺	3,63	3,62	+ 0,23
Nd ⁺⁺⁺	3,73	3,68	+ 1,0
Sm ⁺⁺⁺	1,54	1,55	- 1,00
Eu ⁺⁺⁺	3,63	3,40	+ 6,8
Eu ⁺⁺	7,84	7,94	- 0,25
Gd ⁺⁺⁺	7,92	7,94	+ 9,3
Tb ⁺⁺⁺	9,76?	9,67	
Dy ⁺⁺⁺	10,59	10,64	- 0,48
Ho ⁺⁺⁺	10,50	10,61	- 1,00
Er ⁺⁺⁺	9,53	9,58	- 0,52
Tu ⁺⁺⁺	7,20	7,54	- 4,6
Yb ⁺⁺⁺	4,77	4,5	+ 6,0

Esta discusión ha sido particularmente cuidada para Gd⁺⁺⁺, Dy⁺⁺⁺, Ho⁺⁺⁺ y Er⁺⁺⁺ estudiados por nosotros durante casi diez años utilizando cuerpos preparados por los especialistas más acreditados en la química de estos cuerpos. Pero, ¿cómo explicarse esta coincidencia en cuerpos donde ciertamente los cationes en cuestión distan mucho de poseer la libertad de rotación que supone la teoría? Tengamos en cuenta que parece consecuencia forzada de todas las concepciones relativas a la materia sólida el que los átomos se encuentran rígidamente ligados según orientaciones definidas en las moléculas y edificios cristalinos que ellos constituyen. La noción de órbitas penetrantes que introdujo el modelo de los átomos de la primera teoría cuantista tiene muchos títulos para ser conservada en la segunda, siquiera las tales órbitas no parecen ser definidas tan concretamente como lo eran entonces. Quiere esto decir que los pisos sucesivos de un átomo no son organizaciones electrónicas superpuestas, de tal modo que el conjunto de los pisos inferiores puedan girar libremente mientras la zona más superficial queda fija por los átomos vecinos. Los diferentes pisos están ligados entre sí por ciertos electrones penetrantes debido a la gran excentricidad de sus órbitas, y los que parecen disfrutar de esta condición en mayor grado son los electrones del piso más exterior. Descartada, pues, dicha posibilidad de orientación libre del grupo de electrones 4f en estos

centros, es forzoso buscar un mecanismo que permita una imagen de los movimientos del eje magnético.

Desde hace tiempo consideramos que tal mecanismo lo suministra cumplidamente la desorganización que debe producir en la zona superficial de cada átomo la aproximación debida a la agitación térmica. En la teoría cinética de la materia se han considerado siempre estos encuentros como choques elásticos, cuya característica es la conversión de la energía cinética de los átomos que se aproximan en la energía elástica potencial de deformación, seguida inmediatamente por una transformación inversa en el período en que los átomos se alejan. Basta penetrar un poco más en los detalles de la deformación. Recordemos que los átomos paramagnéticos deben esta condición a que la zona o piso donde el momento magnético tiene su origen es incompleto y por tanto su disimetría impide la anulación mutua de los momentos correspondientes a cada electrón. Nosotros admitimos que la organización correspondiente puede realizarse de diferentes modos todos los cuales corresponden al mismo valor absoluto de \vec{M}_a , pero a orientaciones diversas en dicho vector. Fuera de toda acción externa la organización atómica se realiza sin que ninguna de ellas tenga condición preferente engendrándose una distribución global simétrica que oculta la existencia de \vec{M}_a pero si sobre el cuerpo actúa un campo magnético externo es necesario tener presente el término correspondiente en la expresión de la energía que tiende a dirigir \vec{M}_a en el sentido de dicho campo, creando un momento global. Naturalmente las direcciones posibles de \vec{M}_a en cada átomo son discretas, pero el efecto global se rige sólo por la ley de Boltzmann y explica cómo la ley de Langevin pudo suministrar una teoría muy próxima a los hechos empíricos. Estas ideas las desarrollamos en la teoría formulada con Palacios a que ya hemos hecho alusión, y de la cual dedujimos una primera explicación del término Δ de la ley Curie-Weiss, denunciadores de la distribución discreta de los momentos atómicos que procede tanto de la estructura específica del átomo como de las acciones ejercidas por los vecinos inmediatos, según hemos dicho antes.

El efecto que k denuncia es de otra clase y aun más perturbador, puesto que significa una limitación impuesta a la organización electrónica del átomo libre, por cuya virtud el valor de M se disminuye parcial o totalmente. El mecanismo del fenómeno es sobre todo claro en la concepción del átomo como un sistema de órbitas bien definidas, donde se puede pensar

que las acciones de los átomos vecinos se traduce por una ligadura suplementaria de dichas órbitas, impidiéndoles cambiar fácilmente de orientación; pero aun pasando a la Mecánica ondulatoria se concibe que el efecto persista, puesto que las nieblas electrónicas las concebimos como una difusión de aquéllas, determinadas por las perturbaciones que deforman las trayectorias bien definidas correspondientes al átomo tipo hidrógeno perfectamente aislado. Naturalmente este tipo de ligaduras no puede producir un sistema rigurosamente rígido y por tanto el campo exterior tiende a producir una deformación que crea un paramagnetismo residual que debe ser y es independiente de T .

26. MAGNETISMO DE LA FAMILIA DEL HIERRO.

Los hechos experimentales demuestran que este último efecto representado por k es sobre todo notable en los cuerpos para los cuales la capa magnetógena coincide con la superficie del átomo; es decir en casos donde se trata de los grupos de electrones $l=2$ que corresponden a las familias del hierro, del paladio y del platino.

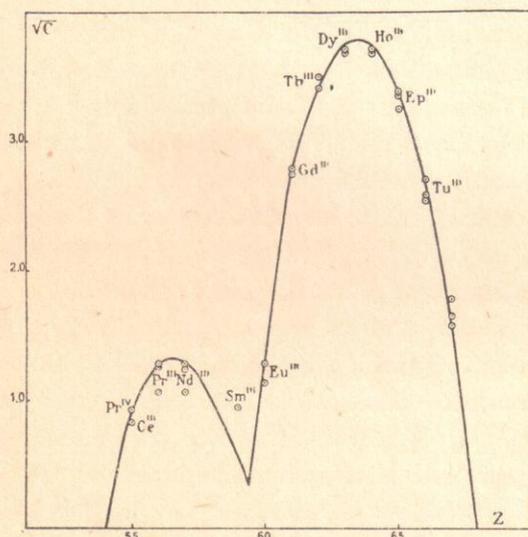


FIGURA 4
Momentos magnéticos de los cationes de las tierras raras.

Mientras para la familia de las tierras raras los valores deducidos experimentalmente para M_a casi coinciden con los valores teóricos sobre una curva típica con dos máximos separados por un número que corresponde al catión Sm^{+++} , para la familia del hierro en vez de la

forma teórica muy análoga a la de las tierras raras, se obtiene una curva con un máximo único, que suele llamarse curva de Cabrera, cuya marcha general fué ya dada por Kossel. Bose y Stoner han señalado la posibilidad de obtener una marcha semejante admitiendo que para estas familias de estructura (M, d) los momentos orbitales están to-

talmente congelados quedando como único momento eficaz el del *spin*. Ello significa que existe un efecto *k* completo en cuanto a las órbitas pero no con relación a los *spin*, al menos en el caso de los cationes simples, y ello es perfectamente comprensible puesto que los impedimentos que los átomos vecinos oponen al cambio de orientación de las órbitas han de ser mayores que para los *spin*.

Sin embargo, de tal hipótesis se obtiene para el momento teórico la expresión

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

cuya variación a lo largo de la familia del hierro traduce una marcha perfectamente simétrica que se representa por la curva de la figura 5 mientras los valores empíricos del momento están señalados por los segmentos de rectas verticales sobre las cuales se hallan distribuídos resultados que merecen hoy mayor confianza y el punto que se marca sobre cada una de ellas es su valor medio. En esta estadística intervienen todos los resultados sobre los cationes de esta familia recogidos por nosotros en la memoria presentada al consejo Solvay de 1929, completada con los reunidos por G. Foëx en su memoria de la reunión de Estrasburgo en 1939. En total el número de experiencias para cada catión va detallada a continuación:

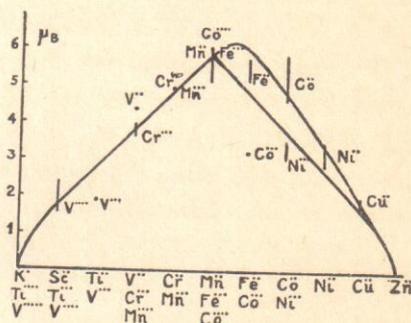


FIGURA 5
Momentos de los cationes de la familia del hierro.

Cati.	V ^{IV}	V ^{III}	V ^{II}	Cr ^{III}	Cr ^{II}	Mn ^{III}	Mn ^{II}	Fe ^{III}	Fe ^{II}	Co ^{III}	Co ^{II}	Ni ^{III}	Ni ^{II}	Cu ^{II}	Tot.
Nº	6	2	1	16	2	4	20	13	28	1	54	4	4	23	178
Indet.	1.264	.007		.347	.043	.141	.554	.161	.598		.262	.504	.256	.082	
Dif. rel.	.678	.007	1	.094	.009	.029	.095	.027	.112	1	.058	.154	.090	.74	

La línea marcada Indeterminación da la longitud de los segmentos rectilíneos de que hemos hablado antes y la última señala el valor relativo a los respectivos momentos de los números precedentes. Los puntos que dan los valores medios se sitúan disimétricamente sobre los segmentos debido a que la distribución de los valores efectivos es muy disimétrica.

En este resumen de los valores de los momentos atómicos resalta clara-

mente una ley que Kossel señaló el primero, que nosotros formulamos también antes de conocer la memoria de aquél y que es un corolario de los principios que rigen la estructura electrónica de los átomos, a saber: los cationes con el mismo número de electrones poseen idéntico momento. Sobre el eje de abscisas van inscritos estos grupos electrónicos. El caso es evidente en los grupos Cr^{2+} , Mn^{3+} , y Mn^{2+} , Fe^{3+} , Co^{3+} . También es notorio que en la rama ascendente de la curva la disposición de los puntos coincide prácticamente con la fórmula teórica que supone la congelación de las órbitas quedando únicamente los *spin*: por el contrario, la rama descendente ofrece irregularidades notables. En primer término: Fe^{2+} , Co^{2+} y Ni^{2+} están marcadamente dislocados en el sentido de un aumento de momentos, seguramente en razón a un efecto residual de las órbitas. Por debajo de la curva quedan Co^{3+} y el Ni^{3+} , pero conviene advertir que los cuerpos en que estos cationes intervienen son complejos para los cuales la desaparición del paramagnetismo ordinario suele ser completa, cosa notoria en los cobálticos, según puede juzgarse del siguiente cuadro que resume las medidas de Rosenbohm:

Tipo de comp.	Número estudiado	$\chi_{\text{co}^{3+}} \times 10^6$
Examinas	10	$52,8 \pm 0,9$
Pentaminas	6	$57,7 \pm 1,6$
Tetraminas	12	$70,1 \pm 1,3$
Triaminas	4	$93,2 \pm 0,4$
Diamina-tetrácido	1	35,2
Exácidos		21,0

Las susceptibilidades son notoriamente pequeñas; comparables al valor de la constante diamagnética, pero además en muchos de estos complejos se ha confirmado experimentalmente que este paramagnetismo residual del catión es independiente de la temperatura.

27. FAMILIAS DEL PALADIO Y DEL PLATINO.

En el caso de las familias del Pd y Pt, donde los electrones magnetógenos pertenecen, como para la familia del Fe, a un subgrupo de símbolo (n, d), con $n = 4$ para el Pd y $n = 5$ para el Pt, los resultados experimentales son aún escasos y se separan bastante más de los valores teóricos correspondientes, circunstancia bien comprensible porque la energía de estas organizaciones respecto de sus núcleos correspondientes es más pequeña que para

el caso de la familia del hierro y por lo tanto más sensible a las acciones de los átomos vecinos hasta el punto de que muchos de los compuestos que podrían considerarse como sales simples, cual los cloruros que hemos estudiado con Duperier y Fahlenbrach se comportan mejor como complejos. En particular para estos cloruros las ecuaciones son de los tipos:

$$(\chi + k) (T + \Delta) = C,$$

o más frecuentemente $(\chi + k) T = C$, y además en todos los casos C tiene valores excesivamente pequeños según se reconoce en el siguiente cuadro:

	k	Δ	C exp.	C teó.	Nef.	
					n	N
Ru ⁺⁺⁺	+ 26,8 10 ⁻⁶	- 29,5	0,5455	4,3664	2,09	0,116
Rh ⁺⁺⁺	- 42,9	- 104,0	0,03485	2,993	0,06 ₂	0,0316
Pd ⁺⁺	{ 0,00 - 0,56		{ 0,03715 0,021789 }	0,9986	0,07 ₆	0,057
					0,12	0,02
Os ⁺⁺	{ - 49,8 0		{ 0,02964 0,0323 }	4,3664	0,27 ₈	0,0232
					0,50 ₉	0,012
Ir ⁺⁺⁺	- 42,0		0,02156	4,3664	0,11 ₂	0,0351
Pt ⁺⁺	Diamagnético			0,9986		

La disminución notable de la C experimental respecto del valor teórico según hemos ya advertido, no parece aceptable que sea provocada por una depresión equivalente de todos los momentos atómicos. En efecto, dichos momentos deducidos de los valores experimentales de C no alcanzan a un magnetón Bohr para ninguno de los estados de estos cationes si se exceptúa el Ru⁺⁺⁺, y aun para él es muy inferior a su valor teórico 5,91. En nuestra opinión la única interpretación lógica de esta depresión de los momentos es aceptar que no todos los átomos del catión gramo son eficaces para su momento aparente. Sólo una fracción de entre ellos conserva su momento aparente, fracción que puede calcularse por la relación

$$\frac{N_{ef}}{N} = \frac{\chi_{ef}}{\chi}$$

si se acepta como expresión de χ_{ef}

$$\chi_{ef} = \frac{N_{ef} \mu^2}{3R (T + \Delta)}$$

en vez de la definición teórica

$$\chi = \frac{N \mu^2}{3R (T + \Delta)}$$

La última columna del cuadro precedente nos dice que el número de catio-

nes magnéticamente eficaz es una fracción muy pequeña, que sólo en el Ru exceden de una décima mientras para el paladio no excede mucho de algunas millonésimas. Parece natural que se busque el origen de este número insignificante de átomos con organización normal en la escasa energía de la misma que no resiste a la aproximación de dos átomos a distancias del orden del diámetro atómico y aun mayores, de modo que sólo en dominios muy pequeños donde las fluctuaciones de densidad consiente considerar los átomos como bien libres puede persistir la configuración normal. Sin embargo, cuando se aplica la teoría de las fluctuaciones con mayor detalle se concluye una variación térmica de χ_{ef} más compleja de lo que la experiencia da.

28. LEY DE LOS NÚMEROS ENTEROS DE WEISS: MAGNETÓN DE WEISS.

Resumiendo la comparación de la teoría del magnetismo con los resultados experimentales salta a la vista que únicamente en el caso de las tierras raras existe un acuerdo bastante satisfactorio entre los valores empíricos y teóricos de los momentos magnéticos. En la familia del hierro la discordancia es completa y mucho más aún en las del paladio y el platino, discordancia que se considera como consecuencia de la intervención de las fuerzas que se ejercen entre los átomos vecinos, provocando un cambio de sus configuraciones. Conviene a este propósito recordar una ley empírica formulada por Weiss mucho antes de que la teoría alcanzara el desarrollo que hoy tiene. El físico francés como consecuencia de sus primeras medidas de los momentos absolutos del Fe y el Ni, en las vecindades del cero absoluto, realizadas en colaboración con K. Onnes encontró que dichos momentos magnéticos son entre sí como los números enteros 11 y 3, circunstancia claramente explicable si suponemos que existe una unidad natural del momento, a la cual Weiss llamó *magnetón*. De modo que el hierro contiene 11 de estas unidades y el níquel 3. El cobalto tercer metal ferromagnético y las aleaciones o compuestos ofrecen dificultades más serias para la medida de la saturación magnética a bajas temperaturas, pero en el cobalto se puede admitir que el momento atómico parece también dado por 8 magnetones y las aleaciones resultan de estos mismos momentos básicos. Poco después llegó también a la conclusión de que los momentos atómicos de los cationes paramagnéticos en estas familias son igualmente múltiplos enteros de dicha unidad. Por átomo gramo el magnetón empírico de Weiss tiene el valor

1123,5 unidades electromagnéticas absolutas, número cerca de cinco veces inferior a un magnetón atómico de Bohr: 5575.

En definitiva la ley indicada se puede enunciar diciendo que los momentos atómicos son múltiplos enteros del magnetón de Weiss, o también que los momentos atómicos empíricos admiten un máximo común divisor que es el referido magnetón de Weiss. Posteriormente Weiss y Forrer han repetido la medida de la saturación magnética a muy baja temperatura obteniendo la misma relación simple entre los momentos magnéticos del hierro o el níquel con un valor para el magnetón igual a 1125,6.

De otra parte, y con absoluta independencia, nosotros realizamos una estadística cuidadosa de los resultados conocidos y de máxima garantía para los cationes paramagnéticos; 160 de estos resultados admiten un máximo común divisor igual a 1124,9. En consecuencia adoptamos para el momento unidad 1125,0. Por último, hemos realizado un gran número de experiencias con las sales de Gd^{+++} , Dy^{+++} , Ho^{+++} , Er^{+++} y analizando la existencia de un divisor común su valor más probable nos parece ser 1133,1, número superior al magnetón de la familia del hierro.

Naturalmente el magnetón no puede ser una entidad definida que forme parte de los átomos, sino la expresión de una condición para el momento que resulta de su constitución y, desde este punto de vista no nos parece extraño el diferente valor del momento unidad para organizaciones tan diferentes como las correspondientes a las (4, f) y (3, d) responsables del momento atómico de las familias de las tierras raras y del hierro.

IV. — FERROMAGNETISMO

41. TEORÍA DEL FERROMAGNETISMO DE WEISS. CAMPO MOLECULAR. PUNTO DE CURIE. ECUACIÓN DE CURIE-WEISS Y SU EXTENSIÓN A LOS CUERPOS PARAMAGNÉTICOS.

Hasta ahora hemos limitado nuestra atención al diamagnetismo y el paramagnetismo que constituyen los fenómenos más sencillos y fundamentales para la teoría de las propiedades magnéticas de la materia. En cambio, el caso más interesante por sus aplicaciones y evidencia de sus efectos es el llamado ferromagnetismo. Tiene de común con el paramagnetismo la orientación de sus partículas elementales por el campo magnético exterior, pero se distingue claramente por la magnitud de χ y la ley de dependencia con la temperatura, así como la dependencia compleja respecto del campo \vec{H} manifestada por la *histéresis* magnética. El valor de χ que para los cuerpos paramagnéticos a la temperatura ambiente no excede de 0,0329; en los ferromagnéticos no es raro llegue a algunas unidades del cuarto orden: 10^4 . En cuanto a la histéresis consiste en la irreversibilidad del momento magnético respecto de \vec{H} , de modo que haciendo variar \vec{H} entre dos límites, la intensidad de imantación describe una curva cerrada que se llama ojal de histéresis entre los mismos límites, ojal cuya forma y magnitud depende de la naturaleza del cuerpo y de la manera de aplicar el campo. Por lo que hace al cambio con la temperatura el ferromagnetismo desaparece bruscamente a una temperatura específica de cada cuerpo, θ , llamada su punto de Curie. Por encima de este valor el cuerpo es paramagnético y obedece a la ley de Curie-Weiss donde $-\Delta = \theta$, o mejor muy próxima a este número.

La interpretación de este fenómeno ha sido formulada por Weiss apoyándose en la teoría del paramagnetismo de Langevin. A este fin agrega a \vec{H} un campo interior equivalente al campo magnético, cuya intensidad es proporcional a la de imantación, $\gamma^a J$. Así, el estado magnético del cuerpo se define por el conjunto de ecuaciones:

$$J = \mu N \left(\coth a - \frac{1}{a} \right) \quad a = \frac{\mu}{kT} (H + \gamma J)$$

La primera representa la curva clásica de Langevin que define la iman-

$$\frac{\gamma \mu J_m}{kT} \text{ o } \frac{N\gamma \mu^2}{kT}$$

disminuye con T de modo que los puntos B tenderán hacia O cuando T crece. Volviendo al caso $H = 0$ si T aumenta indefinidamente la recta se convierte en la tangente a la curva en las proximidades de cero. En todos los otros casos los puntos B' y B'' se deslizan hacia O sin que nunca la recta deje de cortar la curva.

Desarrollando la fórmula de Langevin, el valor límite del coeficiente de a es $1/3$; es decir para valores pequeños de a la curva $L(a)$ se confunde con la tangente en el origen

$$\frac{J}{N\mu} = \frac{a}{3} = \frac{1}{3} (H + \gamma J) \frac{\mu}{kT}$$

$$J \left(\frac{J}{N\mu} - \frac{1}{3} \frac{\gamma \mu}{kT} \right) = \frac{H\mu}{3kT}$$

de donde

$$\frac{J}{H} \left(T - \frac{1}{3} \frac{N^2 \mu^2 \gamma}{R} \right) = \frac{N^2 \mu^2}{3R}$$

o

$$\chi (T - \theta) = \frac{N^2 \mu^2}{3R} = C \quad (a)$$

designando por θ la fracción $\frac{N^2 \mu^2 \gamma}{3R}$ que tiene la naturaleza de una temperatura. Las dos rectas A'' y A''' corresponden a los casos $T < \theta$ y $T > \theta$. Como todos los factores que intervienen en C son esencialmente positivos la ecuación (a) no tiene sentido sino en el caso $T > \theta$. En esta hipótesis la conducta del cuerpo ferromagnético coincide con la de un cuerpo paramagnético. Precisamente ha sido en este caso que Weiss ha formulado la ecuación llamada de Curie-Weiss. Por esto a la constante Δ de esta fórmula se la designa a veces con el nombre de temperatura o punto de Curie. Sin embargo, esta identificación tiene dos dificultades: θ es una cantidad esencialmente positiva y por tanto Δ debiera ser siempre negativa, en contra de los hechos experimentales; y, de otra parte, el estudio de los cuerpos ferromagnéticos ha demostrado que el valor de θ determinado por la temperatura límite a que existe el ferromagnetismo es diferente del obtenido de la ecuación (a) que rige el paramagnetismo que se manifiesta a temperaturas superiores al punto de Curie. El primero se llama *punto de Curie ferromagnético* y al segundo *paramagnético*. Este último es mayor que el primero en pocos grados.

Para $H \neq 0$ y $T < \theta$ los valores de J/J_m en función de H se deducen de la eliminación de a entre las dos ecuaciones de Weiss manteniendo T constante. Basta a este fin trazar un haz de rectas paralelas a A'' cuyas ordenadas en el origen vienen determinadas por los respectivos campos H . Naturalmente su forma es análoga a la curva que define la ley de Langevin, con un crecimiento rápido al principio y una porción asintótica mucho más próxima a esta recta. La curva experimental tiene forma diferente según la naturaleza del cuerpo, y su marcha general se representa en la gráfica de la fig. 7. Para campos pequeños J crece lentamente, aumentando hasta un punto de inflexión a partir del cual el crecimiento va disminuyendo hasta alcanzar el valor J_m llamado de *saturation magnética*. Los diferentes cuerpos ferromagnéticos difieren por la magnitud de J_m y por la rapidez con que este valor se adquiere. Si recordamos que

$$\chi = \frac{dJ}{dH}$$

se puede también representar la conducta de estos cuerpos por la ley de variación de este coeficiente o su análogo

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

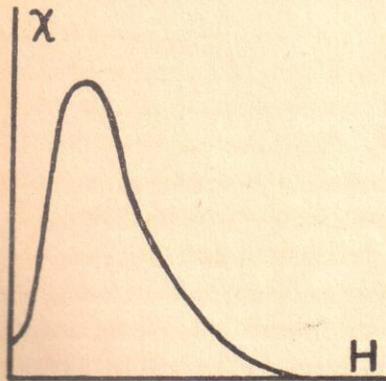


FIGURA 8
Variación de χ con H .

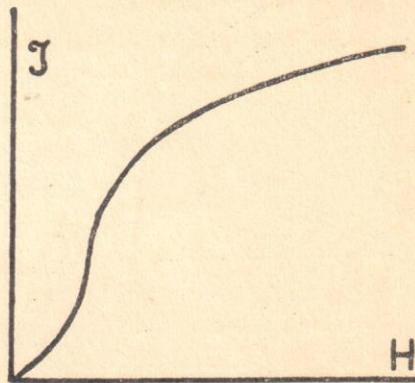


FIGURA 7
Curva de imantación del hierro.

Uno y otro tienen una ley de variación cualitativamente representada por la gráfica adjunta (fig. 8), donde se distingue una región inicial en que $\chi = \text{constante}$, después crece rápidamente hasta un máximo y tiende por último asintóticamente a cero. Conviene advertir que χ no es una función matemática bien definida de H , puesto que en virtud del fenómeno de histéresis el valor de χ depende especialmente del signo de dH .

30. IMANTACIÓN ESPONTÁNEA. LEY DE LOS ESTADOS CORRESPONDIENTES. APROXIMACIÓN A LA SATURACIÓN MAGNÉTICA PARA $H = 0$ Y PARA $T = 0$

La ecuación de Langevin para el caso en que $H = 0$ determina una imantación espontánea sostenida por el campo molecular de Weiss, el cual es función de la temperatura. Utilizando el conjunto de sus dos ecuaciones, Weiss puede eliminar la constante a en la cual figuran diferentes constantes

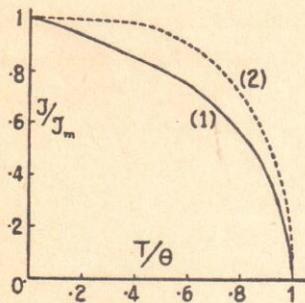


FIGURA 9

Ley de estados correspondientes.

específicas, obteniendo una ley en función de T/θ que se llama de *estados correspondientes*, $J/J_m = f(T/\theta)$ porque los valores de J/J_m correspondientes a uno de T/θ son independientes de la naturaleza del cuerpo ferromagnético. La gráfica (1) de la fig. 9 la representa, mientras sobre la línea de puntos (2) se agrupan más o menos exactamente los resultados experimentales.

Una primera razón de esta discordancia proviene del uso de la ecuación de Langevin. Ya hemos dicho que esta ecuación supone que todas las orientaciones de los ejes magnéticos son aceptables mientras la teoría cuántica limita estas orientaciones. Para este caso dijimos que Brillouin ha obtenido

$$J/J_m = \frac{2J+1}{2J} \coth \frac{2J+1}{2J} a - \frac{1}{2J} \coth \frac{1}{2J} a$$

expresión que para $J = 1/2$, que significa el paralelismo positivo o negativo de J y H , se reduce a

$$\frac{J}{J_m} = \coth a;$$

de ella y de

$$J/J_m = \frac{T}{\theta} a$$

donde $\theta = \frac{N\gamma\mu^2}{3k}$ se deduce para la imantación espontánea una curva teórica que se aproxima mucho más a la experimental (2) de fig. 9 que la (1) deducida por el mismo método utilizando la ecuación de Langevin.

Todos los datos experimentales necesarios para contrastar la teoría que hemos señalado en sus trazos fundamentales exigen el conocimiento empírico de $J_m = N\mu$; es decir, la imantación o saturación que resulta de la orientación uniforme de todas las moléculas, que se comportan como imanes constitutivos del cuerpo considerado. Teóricamente se debe obtener bajo la

acción de un campo $H = \infty$ y en el cero absoluto de temperatura, pero tales condiciones son inaccesibles. Podemos utilizar campos de algunas decenas de millares de oersted pero no un campo infinito, y acercarnos al cero absoluto pero de hecho quedamos siempre muy distantes de la total anulación de la agitación térmica. Es pues necesario evitar la dificultad utilizando el conocimiento de las leyes de aproximación al estado de saturación en el cero absoluto. En estos últimos años ha sido esta cuestión cuidadosamente estudiada. De los experimentos de Weiss y sus discípulos se deduce, considerando por separado el campo H y la temperatura T , las dos leyes siguientes de aproximación:

$$J(H, T) = J(\infty, T) \left(1 - \frac{a}{H}\right)$$

donde a se llama coeficiente de dureza magnética, y

$$J(\infty, T) = J(\infty, 0) (1 - AT^2 \dots)$$

31. NATURALEZA DEL CAMPO MOLECULAR. TEORÍA DE HEISENBERG.

En cuanto precede juega un papel fundamental la noción de campo molecular de Weiss: ¿Cuál puede ser su naturaleza? Una sola certidumbre se ha impuesto al propio Weiss desde los primeros momentos. Dicho campo no puede ser estrictamente magnético. De hecho, considerando un campo aplicado es necesario tener en cuenta la intervención del campo interior dependiente de la distribución de los momentos atómicos, campo que se suma al aplicado. Pero su valor es insignificante en relación con el necesario para darse cuenta de los resultados empíricos. Weiss pensó primeramente en una acción eléctrica, teniendo en cuenta el evidente papel que éstas ejercen en la valencia química, pero del mismo modo que para la clase de enlaces llamados *homopolares*, las acciones eléctricas no han permitido formar una imagen aceptable del campo molecular. Es más, la única tentativa que ha parecido rendir efectos útiles tiene su origen en la explicación que la Mecánica ondulatoria ha dado de aquel tipo de enlaces, en que intervienen las llamadas *fuerzas de canje*. Tomemos, por ejemplo, la molécula de hidrógeno constituida por dos de estos átomos, a y b , cada uno formado por un núcleo y un electrón cortical. Las fuerzas eléctricas nacidas de sus respectivas cargas son: las atracciones de cada núcleo sobre los electrones, y las repulsiones entre los dos núcleos y los dos electrones. Cada pareja de estas partículas electrizadas son absolutamente idénticas; por tanto no puede distinguirse el electrón que corresponde a cada núcleo. No obstante individualicemos los

dos electrones por 1 y 2 y entonces cabe considerar la molécula formada por los átomos (a, 1) y (b, 2) o por (a, 2) y (b, 1) sin que sea posible distinguirlos, pero sí separar el caso donde los dos electrones tiene sus *spin* paralelos, de aquel en que son antiparalelos. Para la molécula, en esta última hipótesis, se logra un edificio estable que no se obtiene con los *spin* paralelos.

Las cosas pasan de modo estrictamente inverso en los materiales ferromagnéticos. Consideremos en uno de éstos un átomo, de momento determinado por su *spin*, rodeado por otros átomos vecinos. Para este sistema existe una configuración estable si los *spin* de cada dos son paralelos, pero no en el caso opuesto. Como siempre la estabilidad se determina por el mínimo de una función de energía que para el canje de los electrones se calcula mediante un integral particular J .

El grupo de ecuaciones de Weiss tiene en este caso la forma

$$J/J_m = \text{cth } a \quad a = \frac{\mu H}{kT} + \frac{Z J}{2kT} \frac{J_m}{J} \left[1 - \frac{J}{kT} + \frac{J}{2kT} \left(\frac{J}{J_m} \right)^2 \right]$$

supuesto que se admite el *spin* como origen único del momento atómico.

32. DOMINIOS DE WEISS.

La explicación del ferromagnetismo dada por Weiss necesita un complemento para evitar una cuestión que surge inmediatamente. Puesto que por bajo del punto de Curie estos cuerpos poseen siempre un magnetismo espontáneo; no obstante la imantación aparente es nula, si el enfriamiento se produce fuera de la acción de todo campo aplicado o si se anula éste superponiendo un campo alternativo decreciente o sometiendo el cuerpo a vibraciones mecánicas. La contradicción la evitó Weiss imaginando que aun tratándose de un monocristal, la J_m espontánea no posee una orientación única sino que el cuerpo se divide en pequeñas porciones o dominios microscópicos todos cuyos átomos tienen efectivamente sus momentos magnéticos paralelos entre sí, pero los momentos totales de cada uno se distribuyen caprichosamente cuando no existe un campo orientante externo. Por eso es nula la imantación aparente.

La hipótesis de los dominios de Weiss ha recibido una confirmación evidente mediante una serie de experimentos inaugurados por Bitter y particularmente trabajado por Backer y Elmore. Imaginemos que sobre la superficie pulimentada de un cuerpo ferromagnético, como el hierro o el níquel, por bajo del punto de Curie, se distribuyen granos de dimensiones

muy pequeñas pero que poseen un momento espontáneo, como las limaduras de hierro o el polvo de óxido rojo de hierro. El depósito se ha realizado utilizando suspensiones de estas partículas en diversos líquidos.

Microfotografías de estos depósitos muestran la existencia de líneas bien definidas sobre la superficie, dibujadas por la acumulación de las partículas en lugares definidos por la intersección de las superficies límites de los dominios. Tales dibujos se producen sólo en los cuerpos ferromagnéticos, independientemente del valor del campo magnético en que el cuerpo se haya sumergido, campo que puede ser nulo. En la vecindad de estas intersecciones la imantación espontánea produce campos no uniformes que atraen a los pequeños imanes constituidos por cada grano, mientras en las porciones superficiales que caen en el seno de cada dominio dicho campo es uniforme y no atrae a los granos. Los diámetros de los dominios derivados de este tipo de experimentos se estiman en unas dos micras y se admite que son pequeños monocristales, de modo que los cuerpos magnéticos nos aparecen formados por un conjunto de microcristales que difieren en razón de la orientación de J . Si el cuerpo es un cristal único hemos de considerar, al menos en primera aproximación, que los ejes de todos los microcristales coinciden, lo cual no significa que la imantación espontánea, producida fuera de todo campo exterior produzca un efecto aparente. Veremos en seguida que para un microcristal J tiene una dirección preferente, pero en atención a su simetría existen varias de estas direcciones que son equivalentes y en cada microcristal la elección se hace de diferentes modos en virtud de razones locales que nos escapan. Así, según hemos dicho, un cristal que se ha enfriado desde una temperatura superior al punto de Curie no tiene por bajo de él ninguna imantación aparente, porque la resultante de las espontáneas de los diversos microcristales se anula.

33. IMANTACIÓN DE UN MONOCRISTAL POR UN CAMPO EXTERIOR. EXPRESIÓN DE LA ENERGÍA LIBRE.

La presencia de un campo exterior cambia el aspecto de los fenómenos porque su acción interviene de manera decisiva. Los experimentos realizados sobre los monocristales macroscópicos dan la clave para la explicación general. Consideremos el caso de un cristal de hierro cuya imantación se estudia referida a los ejes principales del cristal. En la fig. 10 se representan los casos en que H tiene las direcciones de una arista del cubo (100),

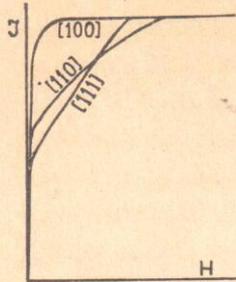


FIGURA 10
Curvas de imantación de un monocristal de hierro.

de al diagonal de una cara (110), y de la diagonal del volumen (111). En el primero J crece primero rápidamente con H hasta alcanzar un valor de saturación J_s . En la realidad el crecimiento es mucho más rápido de lo que representa la figura, al punto que si la escala permite dibujar una porción suficientemente grande de la región de saturación, la primera parte se confunde prácticamente con el eje. Esta gráfica significa que según la dirección (100) la imantación se produce muy fácilmente hasta la intensidad límite de saturación magnética.

Cuando H no coincide con (100) la curva de imantación se compone de tres partes bien definidas: una primera en que J crece rápidamente; una segunda en que el crecimiento es más lento hasta alcanzar la imantación de saturación que continúa invariable para valores más altos de H . Este modo de cambio, del cual son ejemplos las curvas correspondientes a (110) y (111), se explica fácilmente en la hipótesis de una dirección de fácil imantación. Para valores pequeños de H , sea cual fuere su orientación la imantación se produce según la (100) más próxima, pero como referimos siempre J a H el valor útil de J será su proyección sobre \vec{H} cuyo valor límite será $J_s \cos \theta$, si θ es el ángulo de \vec{H} con (100). Cuando se hace crecer H por encima del valor correspondiente a esta imantación el crecimiento de J denuncia una rotación de su dirección fuera de (100) para aproximarse a \vec{H} , proceso que exige mayor gasto de energía que el precedente. Por último, \vec{H} llega a ser bastante grande para que J_s coincida con H alcanzando la imantación aparente su saturación.

Este proceso se produce del mismo modo en todos los monocristales; aunque para cada uno la dirección de fácil imantación es específica. Así para el níquel es la (111) y para el cobalto el eje del prisma hexagonal en que cristaliza.

El estudio cuantitativo del proceso de imantación exige conocer la energía libre F del cristal. Esta magnitud se compone de tres términos

$$F = F_c + F_d + F_h.$$

El primero, F_c , mide la influencia de la orientación de J respecto de los ejes cristalográficos con la debida atención a la simetría propia de la estructura del cristal. Así, para el sistema regular no es difícil demostrar que

$$F_c = F_{oc} + K (\alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2 + \alpha_1^2 \alpha_2^2) + K' \alpha_1^2 \alpha_2^2 \alpha_3^2$$

donde $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ son los cosenos directores de \vec{J} , mientras K y K' son coeficientes numéricos determinables experimentalmente. El más importante, K , vale $4,3 \times 10^5$ para el hierro y $-3,7 \times 10^4$ para el níquel.

Si además del campo \vec{H} actúan sobre el cristal acciones externas que le deforman, es necesario tomar en consideración F_d o energía libre de deformación. Esta necesidad se reconoce por los fenómenos llamados de *magnetostricción*, conocidos desde el tiempo de Joule y repetidamente estudiados aunque su influencia fundamental en el mecanismo de la imantación no ha sido bien establecido hasta los trabajos recientes de Becker. Se da aquel nombre a los cambios de dimensiones y a las torsiones que se producen en los cuerpos ferromagnéticos por efecto de la imantación. A ellos responde un fenómeno inverso que consiste en el cambio de imantación por la acción de acciones mecánicas sobre el cristal. Se puede demostrar que la energía libre correspondiente es de la forma

$$F_d = s (A_{11} \alpha_1^2 + A_{22} \alpha_2^2 + A_{33} \alpha_3^2) + 2p (A_{12} \alpha_1 \alpha_2 + A_{23} \alpha_2 \alpha_3 + A_{31} \alpha_3 \alpha_1)$$

donde las A_{ik} son los componentes del tensor elástico del cristal. Los coeficientes s y p se definen por las relaciones $s = -3G\lambda_{100}$, $p = -3G\lambda_{111}$, en que G es el módulo de rigidez elástico del cuerpo y $\lambda_{100}, \lambda_{111}$ son los coeficientes unitarios de magnetostricción según las direcciones (100), (111). Cuando $\lambda_{100} = \lambda_{111} = \lambda$ (magnetostricción isótropa) se demuestra que

$$F_d = -\frac{3}{2} \lambda \sigma \cos 2\eta$$

donde σ es la tracción que se ejerce sobre el cristal y η es el ángulo $\widehat{J\sigma}$.

Por último, es sabido que para la energía correspondiente a la acción del campo

$$F_h = -HJ_s \cos \theta$$

Conocida la expresión de la energía libre es posible calcular la orientación de equilibrio de J_s , con la condición de que dicha energía libre sea mínima, de donde en muchos casos se puede calcular la curva de imantación.

34. MECANISMO DE LA IMANTACIÓN DE UN MONOCRISTAL.

Es interesante conocer el proceso de uniformización de la orientación de J_s en el sentido del campo \vec{H} aplicado, supuesta la existencia de los dominios elementales de Weiss, caracterizados por una imantación uniforme. Dicho proceso se compone de dos formas o modos elementales: la traslación de las superficies límites entre los dominios vecinos y la rotación de

J_s en cada dominio. Advertamos primeramente que aquellas superficies de separación no deben entenderse al modo de superficies geométricas límites sino como zonas de tránsito rápido del estado de imantación, donde los valores de J_s cambian de modo continuo entre las dos características de cada dominio. Supuesto un monocristal perfecto cuyos ejes han de ser idénticos para todos los dominios, las diferencias de uno a otro no pueden provenir sino de la elección que entre los ejes de simetría equivalentes haya hecho la imantación, y por tanto el ángulo entre los valores típicos de J_s en los dominios vecinos será de 90° ó 180° . Por lo tanto la variación en la zona de tránsito se puede interpretar por la mayor o menor proporción en que se encuentran representadas cada una de las orientaciones externas.

Imaginemos primero que \vec{H} coincide con uno de los ejes de fácil imantación; aquellos dominios en que J_s sea paralelo a \vec{H} tenderán a aumentar a expensas de los dominios vecinos que no cumplan con dicha condición, mediante el transporte de la superficie límite hasta que el monocristal sea un dominio único, circunstancia que explica la curva de imantación según (100).

Cuando H no coincide con estas direcciones se agrega a este proceso de traslado de las superficies límites, la rotación de J_s desde los ejes de fácil imantación hasta la de \vec{H} , proceso que supone un trabajo mayor que el simple tránsito de una dirección de fácil imantación hacia otra. Como dicho trabajo se mide por

$$W = \int J_s dH$$

o sea el área limitada por el eje de ordenadas, la curva de imantación y una paralela al eje de abscisas de ordenadas J_s , se ve claramente sobre la fig. 10 que el trabajo mínimo corresponde a los ejes (100).

35. CURVA DE IMANTACIÓN TÉCNICA. HISTÉRESIS. EFECTO BARKHAUSEN.

Vengamos por último al caso de los cuerpos policristalinos. Dichos cuerpos están formados por un conjunto de microcristales amontonados sin orden ni concierto con interposiciones de materiales que pueden tener naturaleza variada por la presencia de otros cuerpos agregados en cantidades diferentes, formando aleaciones definidas que pueden originar cierto número de compuestos de fórmula bien determinada, mezclados con cristales de los elementos puros. Cada uno de los microcristales ha de considerársele, al menos como un dominio de Weiss, pero la diferencia con un monocristal es esencialísima puesto que aquí los ejes cristalinos no tienen orien-

tación fija sino dispuesta completamente al azar. De otra parte la superficie límite de cada cristalito es casi siempre una barrera que los dominios de Weiss no pueden franquear en su crecimiento, porque al otro lado de ella la materia es completamente heterogénea. Las curvas de imantación no son en este caso tan simples como en los monocristales. Para campos muy débiles la experiencia ha conducido a una relación

$$J = aH + bH^2$$

y por tanto la susceptibilidad es de la forma $\chi = a + b' H$.

Más tarde J_s y χ crecen más rápidamente, llegando χ a pasar por un máximo elevado para decrecer después tendiendo hacia cero. Estas curvas de imantación se las suele llamar técnicas porque son las que se obtienen en los materiales de aplicación industrial. Aparte de su forma más complicada que las propias de los monocristales, en ellas aparece más claramente la histéresis magnética.

Una teoría completa de estas curvas dista mucho de haberse obtenido, no obstante el avance grande en estos últimos años. Hemos ya dicho que en gran parte el progreso logrado proviene de la consideración de la magnetostricción pues los cambios de volumen y las torsiones que la imantación de los microcristales provoca en el material complejo de los cuerpos ferromagnéticos deformaciones elásticas que obligan a tomar en consideración la energía libre de deformación, aunque no existan acciones exteriores aplicadas.

No olvidemos tampoco que la composición química en los materiales empleados y también la estructura física que cambia con la forma de recorrido y también con el efecto del trabajo mecánico de transición o de otra clase o temple de material. En efecto el diagrama de equilibrio de las fuerzas que pueden presentar los materiales que componen el cuerpo así como el temple ni las temperaturas elevadas se mantienen constantes y la rapidez de su ascenso altera muy frecuentemente el volumen y distribución de los granos que integran dicho cuerpo y por tanto el efecto de la magnetización sobre las curvas de imantación. Por lo que hace a los efectos del trabajo mecánico la experiencia demuestra, que se refleja notablemente en la configuración de las porciones heterogéneas de la masa del cuerpo ferromagnético. Así por el laminado éste adopta una estructura fibrosa en el sentido de la tracción. Son estas condiciones las que evidentemente alteran la forma de las curvas de histéresis cuya área disminuye con la lentitud

del recorrido, susceptible de producir una distribución de las fases en mejor acuerdo con el diagrama de equilibrio. Desgraciadamente la teoría de estos efectos es muy poco precisa y nuestro conocimiento actual es demasiado empírico, no obstante los esfuerzos hechos para esclarecer este problema de interés técnico primordial.

Barkhausen, descubrió en el año 1919 un fenómeno, conocido con el nombre de efecto Barkhausen, cuyo interés es muy grande en sí mismo y con vistas a la interpretación de la histéresis. El suministró la demostración de que el crecimiento o decrecimiento rápido de la curva de imantación se produce por saltos bruscos denunciando que los cambios de dirección de la imantación en los dominios de Weiss ocurren siguiendo un proceso discontinuo que afecta a volúmenes a lo más de 10^{-8} a 10^{-9} cc., y las más de las veces muy inferiores, pues no afectan simultáneamente a más de 10^{10} átomos del cuerpo ferromagnético. Estos cambios se hacen sentir además del magnetismo en las dimensiones y resistencia eléctrica del cuerpo. Aunque la importancia fundamental de este fenómeno aparece en el estudio de las curvas técnicas, conviene advertir que existe también en los monocristales, donde su estudio es naturalmente más sencillo.

36. NATURALEZA DE LOS MOMENTOS MAGNÉTICOS EN EL FERROMAGNETISMO.

Hemos dicho con ocasión del paramagnetismo que los momentos elementales en estos cuerpos tienen un doble origen: los momentos orbitales de los electrones corticales de los átomos y los momentos de *spin*. Bajo la acción de las perturbaciones que provienen de los átomos vecinos los momentos orbitales son congelados con relativa facilidad, hasta el punto de que sólo en las tierras raras, gracias a la profundidad del piso magnetógeno, manifiestan dichos momentos toda su eficacia. En la familia del hierro y mucho más en las del paladio y el platino desaparecen al menos parcialmente.

Naturalmente estas acciones perturbatrices son más importantes en los cuerpos ferromagnéticos en los cuales puede presumirse que sólo los *spin* son eficaces. Ya hemos hecho uso de esta hipótesis para justificar la teoría de Heisenberg para el campo molecular de Weiss. Pero la prueba más directa se obtiene mediante los múltiples estudios realizados hasta ahora del efecto giromagnético en este tipo de cuerpos. Este efecto hemos ya dicho es una consecuencia del teorema de la conservación del momento dinámico en todo sistema mecánico aislado. Si, por tanto, se orientan los di-

versos momentos magnéticos elementales por la influencia de un campo exterior, como dichos momentos M_m están ligados a los momentos dinámicos M_D por la relación:

$$\frac{M_D}{M_m} = \frac{2}{g} \frac{mc}{e}$$

donde g es el factor de Landé, la determinación experimental de dicha relación fija la naturaleza de los momentos M_m . Si los momentos son puramente orbitales $g = 1$, si de *spin* $g = 2$, y si ambos participan $1 < g < 2$. Estos experimentos se han realizado por diversos métodos, bien midiendo el momento dinámico que proviene del cambio de imantación, según hemos dicho, bien estudiando el momento magnético que resulta en una barra a la cual se atribuye una rotación alrededor de un eje. En el primer caso se puede aumentar mucho la sensibilidad del método utilizando el fenómeno de resonancia, cuando son iguales el período del campo alternativo paralelo a la barra H y el período propio de oscilación de ésta alrededor de un eje, si está suspendida por un hilo cuyo par de torsión es muy pequeño. Tal es, por ejemplo el método usado inicialmente por Einstein y de Hass.

En el segundo caso, estudiado particularmente por Barnett, se atribuye un rápido movimiento de rotación a una barra de un metal ferromagnético y se mide el campo magnético que la barra crea en su vecindad mediante un magnetómetro.

Los resultados obtenidos se reúnen en el siguiente cuadro:

Autores	M_D/M_m	Substancia	Método
Chattock y Bates.	1,00 ± ,01	Hierro	Rotación por imantación.
Suscksmith y Bates	1,00 ± ,01	Hierro	Resonancia.
Coeterier	1,00	Hierro	Resonancia.
Ray-Chandhuri . . .	1,00 ± ,01	Oxidos de hierro	Resonancia.
Barnett	1,05 ± ,02	Hierro	Imantación por rotación.
Barnett	1,03 ± ,03	Hierro	Resonancia.
Coeterier	3,07 ± ,015	Pirrotina	Resonancia.
Suscksmith y Bates	1,002 ± ,004	Níquel	Resonancia.
Barnett	1,05 ± ,01	Níquel	Resonancia.
Suscksmith y Bates	1,002 ± ,006	Aleación de Hensler	Resonancia.
Suscksmith	1,030 ± ,064	Cobalto	Resonancia.
Barnett	1,096 ± ,002	Cobalto	Resonancia.
Suscksmith	0,996 ± 0,048	Magnetita	Resonancia.

El valor 1,00 de casi todos estos resultados justifica la hipótesis del *spin*. Sólo los experimentos de Barnett, los correspondientes al cobalto y a la pirrotina necesitan una interpretación que no puede invalidar la conclusión general indicada.

Suscksmith ha ejecutado una serie de experimentos sobre cuerpos paramagnéticos de las familias del hierro y de las tierras raras cuyos resultados van contenidos en el siguiente cuadro, consignando los valores teóricos de g , según la fórmula de Landé, y los que se deducen de la ecuación precedente utilizando los datos empíricos de $\frac{MD}{M_m}$

Cuerpo	Cation paramagnético		g teórico	g experi- mental
	Símbolo	Configu- ración		
Familia del hierro { Cr Cl ₃ M _m SO ₄ M _m CO ₃ Fe SO ₄ Co SO ₄ Co Cl ₂ }	Cr ⁺⁺⁺	4 F _{3/2}	0,40	1,95
	M _m ⁺⁺	6 S _{5/2}	2,00	1,98
	Fe ⁺⁺	5 D ₄	1,50	1,89
	Co ⁺⁺	4 F _{9/2}	1,33	1,59
Tierras raras { Nd ₂ O ₃ Eu ₂ O ₃ Gd ₂ O ₃ Dy ₂ O ₃ }	Nd ⁺⁺⁺	4 I _{5/2}	0,76	0,78
	Eu ⁺⁺⁺	7 F ₀	6,56	> 4,15
	Gd ⁺⁺⁺	8 S _{7/2}	2,00	2,12
	Dy ⁺⁺⁺	6 H _{15/2}	1,33	1,36

En la familia del hierro no hay coincidencia de los valores experimentales y teóricos, pero conforme con la hipótesis de la congelación de las órbitas, el valor previsto para g será en todos estos cationes 2,00 que parece ser un límite superior para los resultados experimentales. Esto hace pensar en que la indicada congelación no es perfecta.

Para las tierras raras la coincidencia es satisfactoria, de acuerdo con lo que hemos visto para los momentos magnéticos. Así para las dos familias se encuentra una nueva prueba de los resultados teóricos ya vistos.

BIBLIOGRAFÍA

- P. WEISS et G. FOËX: *Le Magnétisme*.
E. C. STONES: *Magnetisme* (Mettinen, 1930).
E. C. STONES: *Magnetisme and Matter*.
J. H. VAN VLECK: *The theory of Electric and Magnetic susceptibilities* (Oxford, 1932).
G. FOËX: *Les experimentes du paramagnétisme* (*Mémorial des Sciences physiques*, 1935).
S. S. BNATNAGAR and K. N. MATHUR: *Physical Principles and Applications of Magneto chemistry* (Macmillan, 1935).
B. CABRERA: *Dia — et Paramagnétisme et structure de la matière*. ("Actualités scientifiques", Hermann, 1937).
W. KLEMEN: *Magneto chemie* (Leipzig, 1936).
L. F. BATES: *Modern Magnetisme* (Cambridge, 1939).
F. BITTER: *Introduction to Ferromagnetism* (Mc Graw-Hill, 1937).
R. BECKER et W. DÖRING: *Ferromagnetismus* (Springer, 1939).
INSTITUT SOLVAY: *Magnétisme*. 6^{em} Conseil International de Physique (Gauthie: Villars, 1930).
INST. INT. DE COÓPERATIVAS INTELECTUALES: Reunión d'études sur le Magnétisme de Strasbourg, 1939.
Se encontrará la bibliografía completa de las memorias originales en las obras precedentemente citadas.

INSTITUTO DE CULTURA Y EDUCACION FUNDACION L. COMENDANTE L. PLATA	
PROCEDENCIA DON. ING. Di Marco	FECHA 1-4-80
DEDICACION 537 C124	LIBRO
N° INVENTARIO 3159	MATERIA Física
BIBLIOTECA CENTRAL FACULTAD DE INGENIERIA	

EL 10 DE ENERO DE 1945
 SE ACABÓ DE IMPRIMIR ESTE FOLLETO
 EN LOS TALLERES GRÁFICOS
 DE SEBASTIÁN DE AMORRORTU E HIJOS
 CALLE CÓRDOBA 2028
 BUENOS AIRES

