

# Hamiltoniano de Campo Cristalino

Luis Celedón Ornelas, Stephany Natasha Arellano Ahumada, Daniel Ramírez Rosales

Departamento de Física, ESFM-IPN, México D.F., México

Teléfono 55 5729-6000 Ext. 55050 E-mail: lceledono1600@alumno.ipn.mx

**Resumen** — En el presente trabajo se expone la importancia de las interacciones entre espines electrónicos de un metal de transición con sus ligantes en una molécula. Este efecto, conocido como desdoblamiento a campo cero o campo cristalino, es crucial para estudiar y comprender los mecanismos del magnetismo en algunas moléculas. Se obtiene una expresión útil para el hamiltoniano de campo cristalino al suponer que surge de una interacción espín-espín entre los ligantes y el metal. Por último, se ejemplifica la importancia del campo cristalino al determinar el espín de una muestra que contiene hierro.

**Palabras Clave** – campo cristalino, RPE

**Abstract** — In the present work we show the importance of the interactions that occur between the many electron spins in a transition metal with its ligands in a molecule. This effect, known as either zero-field splitting (ZFS) or crystalline field it is crucial to study and understand the magnetism mechanisms in some molecules. We derive a useful expression for the ZFS hamiltonian from the assumption that it arises from a spin-spin interaction between the metal's ligands. Lastly, we exemplify the importance of the crystalline field to determine the spin of a sample that contains iron.

**Keywords** — zero field splitting, EPR

## I. INTRODUCCIÓN

La teoría de la mecánica cuántica asegura que un sistema cuántico no puede ocupar cualquier energía, sino alguna bien definida de entre un conjunto de valores discretos, los cuales se denominan niveles de energía. En átomos y moléculas, es común que dos electrones en distintos estados cuánticos (a veces variando solo en su espín, otras también en su momento angular orbital, por ejemplo) tengan una misma energía, en tal caso, se dice que dicho estado se encuentra degenerado.

No es secreto que la base de las técnicas espectroscópicas de resonancia magnética, Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE, o EPR, por sus siglas en inglés) y Resonancia Magnética Nuclear (RMN, o NMR, por sus siglas en inglés) sea la ruptura de la degeneración de dichos estados energéticos en presencia de un campo magnético externo ( $\vec{H}$ ), esto se conoce como efecto Zeeman, aunque no es la única forma de romper esta degeneración. Existen dos variantes del efecto Zeeman: el efecto Zeeman electrónico, y el efecto

Zeeman Nuclear. Su descripción matemática corresponde a los dos primeros términos del llamado hamiltoniano de espín

$$\hat{H} = g\beta\vec{H} \cdot \vec{S} + g_n\beta_n\vec{H} \cdot \vec{I} + \vec{S} \cdot \vec{D} \cdot \vec{S} + \vec{S} \cdot \vec{A} \cdot \vec{I} \quad (1)$$

Donde  $\vec{S}$  es el espín electrónico e  $\vec{I}$  es el espín nuclear, ambos propiedades intrínsecas del electrón y del núcleo, respectivamente.

El hamiltoniano (1) es sumamente general, por lo que puede simplificarse en la mayoría de los casos. Como se observa, los dos últimos términos del hamiltoniano de espín son independientes del campo magnético, por lo que, en presencia de uno, pueden llegar a verse opacados por los términos de efecto Zeeman.

También puede suceder el caso contrario, por ejemplo, en ausencia de campo magnético, los términos Zeeman de (1) simplemente desaparecen, y si se considera que el espín nuclear es nulo, como es común en varias especies químicas, solo quedará la interacción entre espines electrónicos, como el de algún electrón desapareado con los de sus cercanías dentro de la red cristalina. Son precisamente interacciones magnéticas como el desdoblamiento a campo cero (tercer término) y el desdoblamiento hiperfino (cuarto término) mostrados en (1) las otras maneras de romper la degeneración antes dicha.

En particular, el desdoblamiento de los niveles electrónicos en ausencia de campo magnético externo aplicado es muy interesante; pues permite entender a nivel atómico y molecular la base de varios efectos macroscópicos como la teoría del color, y también permite predecir efectos microscópicos tales como los estados de oxidación de metales en un compuesto y el estado de espín de una muestra, entre otras cuestiones. La interpretación física de este término es la interacción que “sienten” los espines electrónicos de un metal, cuando se ponen ligantes a su alrededor. Esto es, cuando se forma una molécula. El culpable de estos efectos interesantes no es otro que el tercer término de (1), pero en la forma mostrada es difícil trabajarlo para las espectroscopías RMN y EPR. Es necesario entonces obtener una expresión matemática práctica y operativa para dicha interacción de desdoblamiento a campo cero.

## II. HAMILTONIANO DE CAMPO CRISTALINO

En mecánica cuántica, el espín está representado como el vector operador

$$\vec{S} = (S_x, S_y, S_z) \quad (2)$$

donde  $S_x, S_y, S_z$  son las componentes del espín a lo largo de los ejes cristalinos  $x, y, z$ .

Considerando que la interacción queda determinada por una cierta fuerza o intensidad entre espines que puede medirse, y que es representada mediante el tensor de segundo orden  $\vec{D}$

$$\vec{D} = \begin{pmatrix} D_{xx} & D_{xy} & D_{xz} \\ D_{yx} & D_{yy} & D_{yz} \\ D_{zx} & D_{zy} & D_{zz} \end{pmatrix} \quad (3)$$

Este tensor debe ser simétrico respecto a la diagonal, pues los operadores que representan a un observable son hermitianos, esto equivale a pedir que su representación matricial sea simétrica, es decir

$$D_{yx} = D_{xy} \quad (4.1)$$

$$D_{zx} = D_{xz} \quad (4.2)$$

$$D_{yz} = D_{zy} \quad (4.3)$$

Por otro lado, la representación matricial del operador también debe cumplir que su traza sea cero

$$D_{xx} + D_{yy} + D_{zz} = 0 \quad (5)$$

de donde se obtienen la identidades

$$D_{xx} = -D_{yy} - D_{zz} \quad (6.1)$$

$$D_{yy} = -D_{xx} - D_{zz} \quad (6.2)$$

La razón de que esto sea así es que cada una de las entradas del tensor representa una segunda derivada de un potencial escalar  $V$  respecto a las coordenadas  $x, y$  o  $z$

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \equiv D_{ij} \quad (7)$$

donde  $x_i, x_j$  pueden ser  $x, y$  o  $z$ .

Y el gradiente de este campo  $V$  debe cumplir con la ecuación de Laplace

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} = 0 \quad (8)$$

donde (8) no es más que otra forma de escribir (5) [1].

Del grupo de ecuaciones (4) y (6) se sigue que el tensor  $\vec{D}$  solo tiene 5 entradas independientes, por ejemplo

$$\vec{D} = \begin{pmatrix} D_{xx} & D_{xy} & D_{xz} \\ D_{xy} & D_{yy} & D_{zy} \\ D_{zx} & D_{zy} & (-D_{xx} - D_{yy}) \end{pmatrix} \quad (9)$$

Ahora bien, recordando que la interacción de campo cristalino surge de la repulsión entre cualesquiera dos electrones cercanos de una red cristalina. Esto nos sugiere que el hamiltoniano que describe matemáticamente esta interacción debe quedar escrito como

$$\hat{H} = \vec{S} \cdot \vec{D} \cdot \vec{S} \quad (10)$$

El cual se conoce como hamiltoniano de campo cristalino o de estructura fina.

A continuación, se desarrolla explícitamente la operación anterior para llegar a una expresión fácilmente manejable en espectroscopías magnéticas

$$\hat{H} = (S_x \quad S_y \quad S_z) \cdot \begin{pmatrix} D_{xx}S_x + D_{xy}S_y + D_{zx}S_z \\ D_{xy}S_x + D_{yy}S_y + D_{yz}S_z \\ D_{zx}S_x + D_{yz}S_y + D_{zz}S_z \end{pmatrix}$$

$$\hat{H} = S_x [D_{xx}S_x + D_{xy}S_y + D_{zx}S_z] + \dots$$

$$\dots + S_y [D_{xy}S_x + D_{yy}S_y + D_{yz}S_z] + \dots$$

$$\dots + S_z [D_{zx}S_x + D_{yz}S_y + D_{zz}S_z] = \dots$$

$$\dots = D_{xx}S_x^2 + D_{xy}S_xS_y + D_{zx}S_xS_z + D_{xy}S_yS_x + \dots$$

$$\dots + D_{yy}S_y^2 + D_{yz}S_yS_z + D_{zx}S_zS_x + D_{yz}S_zS_y + D_{zz}S_z^2$$

$$\hat{H} = D_{xx}S_x^2 + D_{yy}S_y^2 + D_{zz}S_z^2 + \dots$$

$$\dots + D_{xy}[S_xS_y + S_yS_x] + D_{yz}[S_yS_z + S_zS_y] + \dots \quad (11)$$

$$\dots + D_{zx}[S_xS_z + S_zS_x]$$

donde  $S_iS_j \neq S_jS_i$  ( $i, j = x, y, z$ ), pues el espín es un operador de momento angular, y como tal debe cumplir las relaciones de conmutación

$$[S_x, S_y] = S_xS_y - S_yS_x = i\hbar S_z \quad (12.1)$$

$$[S_y, S_z] = S_yS_z - S_zS_y = i\hbar S_x \quad (12.2)$$

$$[S_z, S_x] = S_zS_x - S_xS_z = i\hbar S_y \quad (12.3)$$

Otra propiedad que se deduce inmediatamente de que el espín es un operador de momento angular, es que se puede calcular su valor esperado  $S^2$  como sigue

$$\langle S^2 \rangle = S(S+1) \quad (13)$$

También se sabe que

$$S^2 = \vec{S} \cdot \vec{S} = S_x^2 + S_y^2 + S_z^2 \quad (14)$$

es decir [2]

$$S_x^2 + S_y^2 + S_z^2 = S(S + 1) \quad (15)$$

Por otra parte, siempre se puede elegir o hacer una rotación del sistema de referencia de tal manera que los ejes cristalinos conduzcan a:

$$S_x S_y = S_y S_x = 0 \quad (16.1)$$

$$S_y S_z = S_z S_y = 0 \quad (16.2)$$

$$S_x S_z = S_z S_x = 0 \quad (16.3)$$

Por lo que (11) siempre se puede reducir a la expresión siguiente

$$\hat{H} = D_{xx} S_x^2 + D_{yy} S_y^2 + D_{zz} S_z^2 \quad (17)$$

Ahora se busca simplificar aún más el hamiltoniano de estructura fina (17)

$$\begin{aligned} \hat{H} &= D_{xx} S_x^2 + D_{yy} S_y^2 + D_{zz} S_z^2 = \dots \\ &= \left(\frac{1}{2}\right) (2) [D_{xx} S_x^2 + D_{yy} S_y^2 + D_{zz} S_z^2] = \dots \\ &= \left(\frac{1}{2}\right) [2D_{xx} S_x^2 + 2D_{yy} S_y^2 + 2D_{zz} S_z^2] = \dots \\ &= \left(\frac{1}{2}\right) [D_{xx} S_x^2 + D_{yy} S_y^2 + 2D_{zz} S_z^2 + D_{xx} S_x^2 + D_{yy} S_y^2] \end{aligned}$$

Usando las identidades (6.1) y (6.2), se reduce la igualdad anterior a

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \left(\frac{1}{2}\right) [D_{xx} S_x^2 + D_{yy} S_y^2 + 2D_{zz} S_z^2 + \dots \\ &\dots + (-D_{yy} - D_{zz}) S_x^2 + (-D_{xx} - D_{zz}) S_y^2] = \dots \\ &= \left(\frac{1}{2}\right) [D_{xx} S_x^2 + D_{yy} S_y^2 + (3D_{zz} S_z^2 - D_{zz} S_z^2) + \dots \\ &\dots + (-D_{yy} - D_{zz}) S_x^2 + (-D_{xx} - D_{zz}) S_y^2] = \dots \\ &= \left(\frac{1}{2}\right) [D_{xx} S_x^2 + D_{yy} S_y^2 + 3D_{zz} S_z^2 - D_{zz} S_z^2 - \dots \\ &\dots - D_{yy} S_x^2 - D_{zz} S_x^2 - D_{xx} S_y^2 - D_{zz} S_y^2] = \dots \\ &= \left(\frac{1}{2}\right) [D_{xx} S_x^2 + D_{yy} S_y^2 + 3D_{zz} S_z^2 - D_{yy} S_x^2 - \dots \\ &\dots - D_{xx} S_y^2 - D_{zz} S_x^2 - D_{zz} S_y^2 - D_{zz} S_z^2] = \dots \\ &= \left(\frac{1}{2}\right) [D_{xx} S_x^2 + D_{yy} S_y^2 + 3D_{zz} S_z^2 - \dots \\ &\dots - D_{yy} S_x^2 - D_{xx} S_y^2 - D_{zz} (S_x^2 + S_y^2 + S_z^2)] \end{aligned}$$

Aplicando ahora (15), se simplifica el hamiltoniano de campo cristalino

$$\hat{H} = \left(\frac{1}{2}\right) \{D_{xx} S_x^2 + D_{yy} S_y^2 + 3D_{zz} S_z^2 -$$

$$\dots - D_{yy} S_x^2 - D_{xx} S_y^2 - D_{zz} [S(S + 1)]\} = \dots$$

$$\begin{aligned} &\dots = \left(\frac{1}{2}\right) \{D_{xx} S_x^2 - D_{xx} S_y^2 + D_{yy} S_y^2 - \dots \\ &\dots - D_{yy} S_x^2 + 3D_{zz} S_z^2 - D_{zz} [S(S + 1)]\} = \dots \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &\dots = \left(\frac{1}{2}\right) \{D_{xx} (S_x^2 - S_y^2) + D_{yy} (S_y^2 - S_x^2) + \dots \\ &\dots + 3D_{zz} S_z^2 - D_{zz} [S(S + 1)]\} = \dots \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &\dots = \left(\frac{1}{2}\right) \{D_{xx} (S_x^2 - S_y^2) - D_{yy} (S_x^2 - S_y^2) + \dots \\ &\dots + 3D_{zz} S_z^2 - D_{zz} [S(S + 1)]\} = \dots \end{aligned}$$

$$\dots = \frac{1}{2} (D_{xx} - D_{yy}) (S_x^2 - S_y^2) + \frac{1}{2} D_{zz} [3S_z^2 - S(S + 1)]$$

Por lo que el hamiltoniano de estructura fina se reduce a

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \frac{1}{2} (D_{xx} - D_{yy}) (S_x^2 - S_y^2) + \dots \\ &\dots + \frac{1}{2} D_{zz} [3S_z^2 - S(S + 1)] \end{aligned} \quad (18)$$

Más aún, ignorando la contribución del término  $S(S + 1)$

$$\hat{H} = \frac{1}{2} (D_{xx} - D_{yy}) (S_x^2 - S_y^2) + \frac{3}{2} D_{zz} S_z^2 \quad (19)$$

Sean entonces

$$D = \frac{3}{2} D_{zz} \quad (20)$$

$$E = \frac{1}{2} (D_{xx} - D_{yy}) \quad (21)$$

Finalmente

$$\hat{H} = D S_z^2 + E (S_x^2 - S_y^2) \quad (22)$$

Que es la forma más común en física, química y bioquímica para representar las interacciones de campo cristalino [3].

### III. EJEMPLOS

Una interacción entre espines electrónicos con los ligantes que conforman la red, en la primera esfera de coordinación como en (22) tiene la capacidad de romper la degeneración de los niveles energéticos aún en ausencia de campo magnético. Sin embargo, su aspecto más importante es que determina el espín electrónico de la muestra, estado de oxidación de metales de transición, entre otras propiedades. Como ejemplo, se considera un metal de transición rodeado de ligantes, como comúnmente le ocurre al hierro, (cobre, manganeso, etc.), que corre por nuestras venas o forman parte de los vidrios de nuestras ventanas (ver Figura 1). En este tipo

de compuestos, el hierro (Fe) suele encontrarse en un estado de oxidación 3+, por lo que su configuración electrónica queda como  $[Ar]3d^5$ , y en los cinco orbitales tipo  $d$ , determinar el espín del metal de la muestra se reduce a “colocar” a los cinco electrones en los cinco orbitales  $d$ .

Es en este punto donde se aprecia la ruptura de la degeneración por las interacciones de campo cristalino, pues dependiendo de cuánto se hayan separado los niveles de energía de los orbitales en comparación a la energía térmica, se obtendrá un cierto valor para el espín de la muestra.

Como ejemplo se considera uno de los casos específicos que más ocurren en la naturaleza, la geometría octaédrica (misma que se representa en la Figura 1), cuyas interacciones de campo cristalino conducen al rompimiento de la degeneración de los cinco niveles de energía en dos grupos, uno inferior con tres orbitales (tripleto), y uno superior con dos orbitales (doblete).

Caso 1. Supóngase que la separación entre los conjuntos de niveles de energía es bastante mayor en comparación a la energía térmica disponible ( $\Delta \gg kT$ ), entonces los electrones no contarán con energía suficiente para sortear el gap energético, teniendo que “repartirse” entre los tres niveles de energía inferiores. Primero se colocan tres espines paralelos, uno en cada orbital (Regla de Hund) y posteriormente se colocan dos con espines antiparalelos a los primeros (Principio de Exclusión de Pauli). Este caso resulta en un espín total de 3/2 (Ver Figura 2a).

Caso 2. Con base en la suposición de que la separación entre los grupos de niveles energéticos ( $\Delta$ ) es mucho más pequeña que la energía térmica ( $\Delta \ll kT$ ), tendremos que los electrones poseen energía suficiente para “librar” el gap de energía, estableciéndose uno en cada orbital disponible con

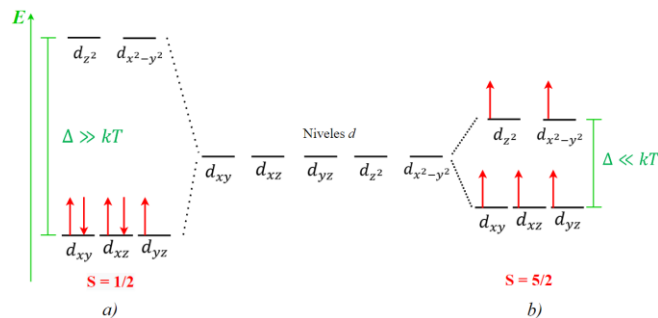


Fig. 2 . a) Caso de campo cristalino bajo y espín alto. b) Caso de campo cristalino alto y espín bajo

su espín paralelo (Regla de Hund). Este caso resulta en un espín total de 5/2 (Ver Figura 2b) [4].

El caso 1 suele expresarse como “campo bajo y espín alto”, en referencia a que la separación entre niveles energéticos puede ser superada sin problemas por los electrones, dando como resultado un valor de espín “grande”.

Análogamente, el caso 2 se conoce como “campo alto y espín bajo”, haciendo referencia a que la separación entre niveles no puede ser superada por los electrones, derivando en un valor de espín “pequeño” para la muestra.

#### IV. CONCLUSIONES

Se mostró la importancia de las interacciones de campo cristalino, haciendo notar su origen como una interacción espín-espín, lo cual ayuda a deducir la expresión matemática más utilizada de dichas interacciones en física y química; así como en bioquímica. Por último, se clarificó la utilidad de este modelo matemático para explicar la ruptura de la degeneración de los niveles energéticos en dos casos muy comunes de un compuesto que contiene hierro como la hemoglobina.

#### REFERENCIAS

- [1] Poole, C. P., & Farach, H. A. (1987). *Theory of Magnetic Resonance* (2 Sub ed.). Wiley-Interscience, Capítulo 8, p. 104-115.
- [2] de la Peña, L. (2014). *Introducción A La Mecánica Cuántica* (1.ª ed. electrónica). Fondo de Cultura Económica, Capítulo 12, p. 365-372.
- [3] Bertrand, P. (2020). *Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy: Fundamentals* (2020 ed.). Springer, Capítulo 6, p. 198-201.
- [4] Theodore Castner Jr., George S. Newell, W. C. Holton, and C. P. Slichter, "Note on the Paramagnetic Resonance of Iron in Glass", *J. Chem. Phys.* 32, 668-673 (1960). <https://doi.org/10.1063/1.1730779>

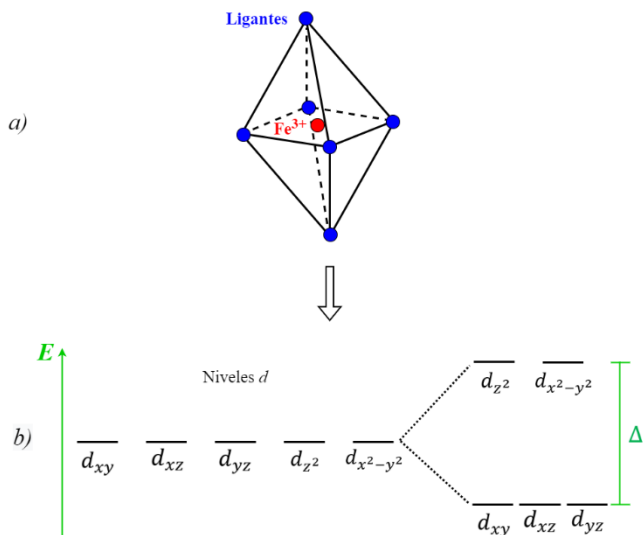


Fig. 1 Desdoblamiento de los niveles energéticos por efecto del campo cristalino. a) Entorno cristalino de un metal de transición con geometría octaédrica. b) Ejemplo de los niveles  $d$