



Hamiltoniano de Campo Cristalino



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

Departamento de Física, ESFM-Instituto Politécnico Nacional, Ciudad de México, México

Teléfono (55) 5729-6000

Ext. 55050

Email lcedono1600@alumno.ipn.mx

RESUMEN/ABSTRACT

En el presente trabajo se expone la importancia de las interacciones entre los 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.

INTRODUCCIÓN

La base de las técnicas espectroscópicas de resonancia magnética, que son la Resonancia Paramagnética Electrónica (o EPR, por sus siglas en inglés) y la Resonancia Magnética Nuclear (o NMR, por sus siglas en inglés) es la ruptura de la degeneración de los estados energéticos en presencia de un campo magnético externo (\vec{H}), esto se conoce como efecto Zeeman (ver Figura 1), y existen dos variantes de este fenómeno, 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, mientras que \vec{I} es el espín nuclear, propiedades intrínsecas del electrón y del núcleo, respectivamente.

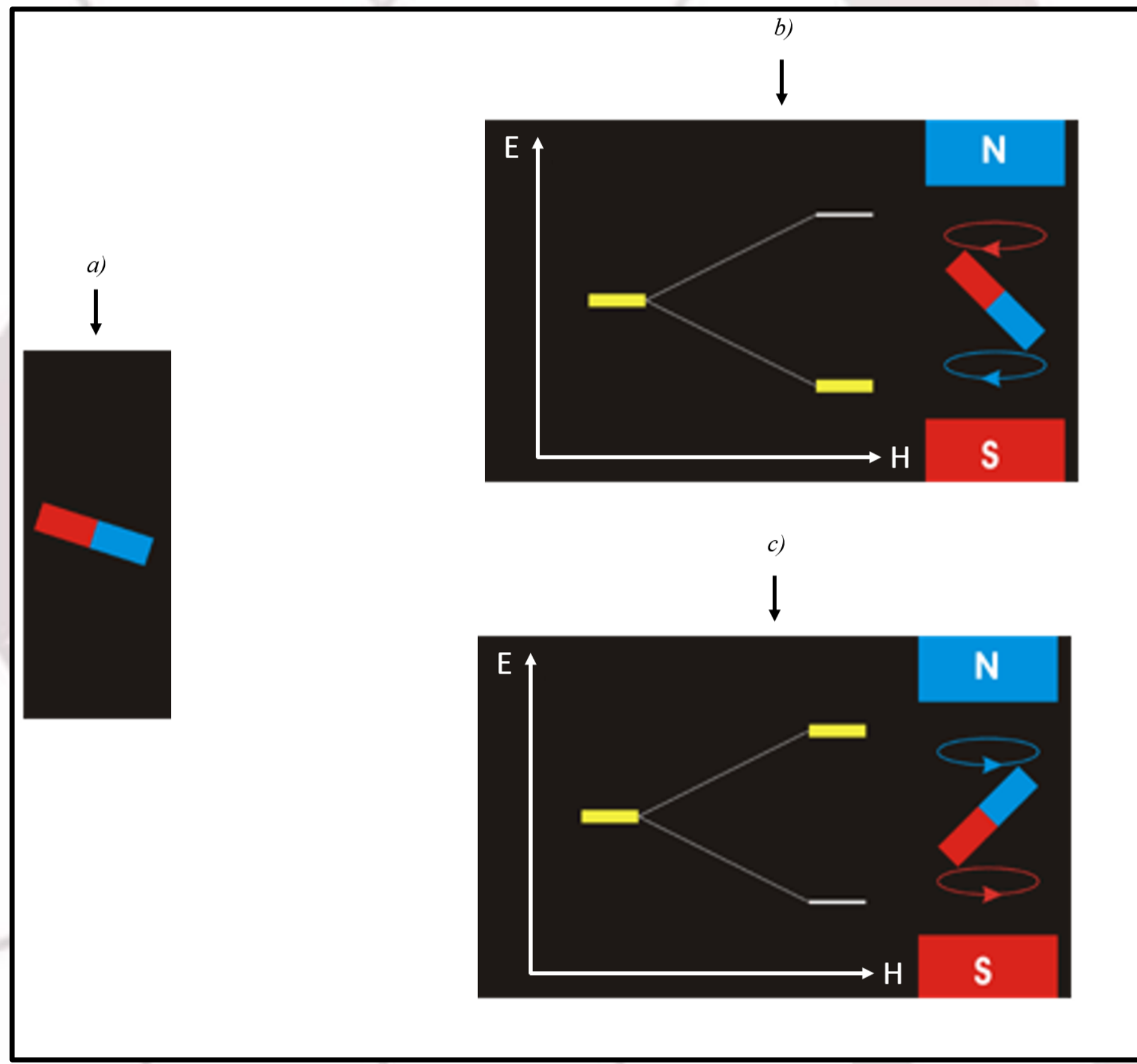


Figura 1. Efecto Zeeman explicado con imanes. a) Comportamiento de un imán de barra en ausencia de campos externos. b) Campo magnético del imán alineado a un campo magnético externo. c) Campo magnético del imán en contra de un campo magnético externo.

En ausencia de campo magnético, los términos Zeeman de (1) se esfuman, y si se considera que $\vec{I} = 0$, como es común en varias especies químicas, solo quedará el término de la interacción entre espines electrónicos, por ejemplo, entre un electrón desapareado en un metal con los electrones de sus cercanías en la red cristalina. Los términos independientes del campo magnético en (1) representan una alternativa al efecto Zeeman para romper la degeneración energética antes mencionada.

El desdoblamiento de los niveles de energía electrónicos en ausencia de campo magnético cuenta con una variedad de aplicaciones (ver Figura 2).

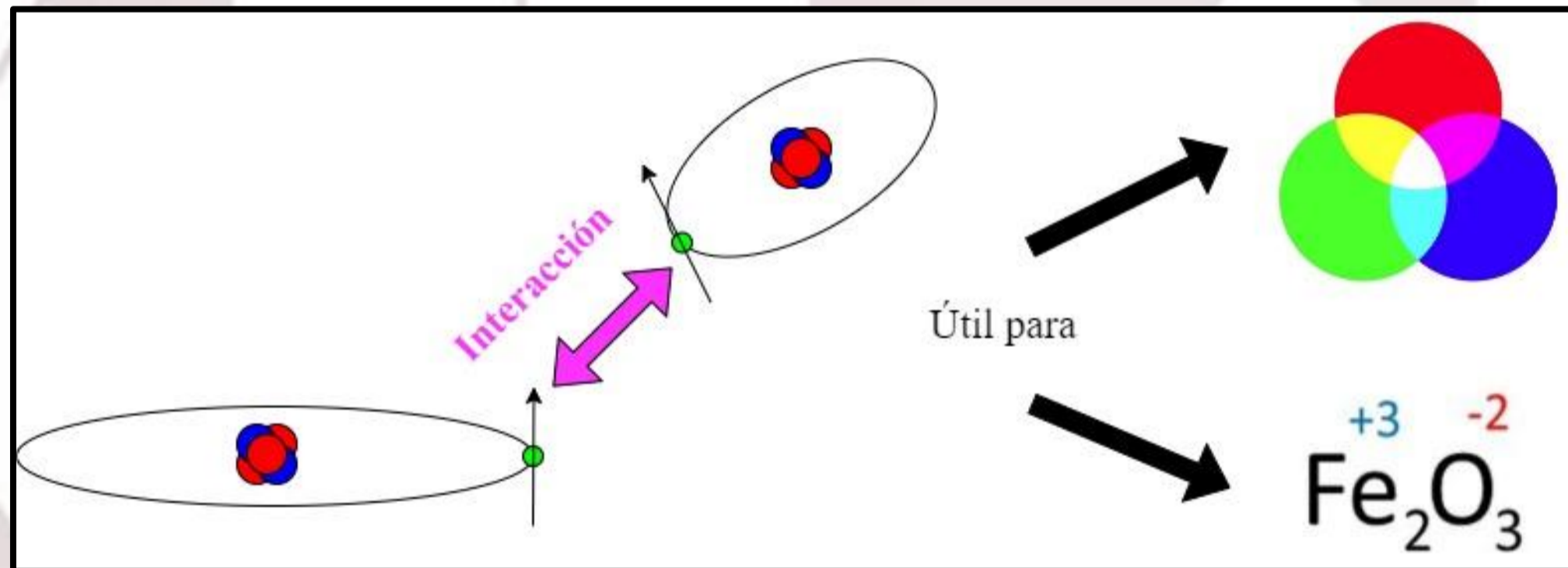


Figura 2. La interacción entre espines electrónicos nos permite explicar desde fenómenos macroscópicos como la teoría del color, hasta microscópicos, como el estado de oxidación de un metal en un compuesto.

HAMILTONIANO DE CAMPO CRISTALINO

Previos e Identidades

El espín electrónico está representado como el vector operador

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

donde S_x, S_y, S_z son sus componentes a lo largo de los ejes cristalinos x, y, z .

Al tratarse de un operador de momento angular, el espín cumple las conocidas relaciones de conmutación

$$[S_x, S_y] = S_x S_y - S_y S_x = i\hbar S_z \quad (3.1)$$

$$[S_y, S_z] = S_y S_z - S_z S_y = i\hbar S_x \quad (3.2)$$

$$[S_z, S_x] = S_z S_x - S_x S_z = i\hbar S_y \quad (3.3)$$

Otra identidad que se deduce inmediatamente del hecho de que el espín es un momento angular es el valor esperado de S^2

$$\langle S^2 \rangle = S(S+1) \quad (4)$$

Y por tratarse de un vector

$$S^2 = \vec{S} \cdot \vec{S} = S_x^2 + S_y^2 + S_z^2 \quad (5)$$

combinando (4) y (5), se obtiene [1]

$$S_x^2 + S_y^2 + S_z^2 = S(S+1) \quad (6)$$

Se discuten a continuación las propiedades de la fuerza o intensidad con la que interactúan los espines, la cual es una cantidad que puede medirse, y se representa matemáticamente mediante el tensor de segundo orden

$$\vec{D} = \begin{pmatrix} D_{xx} & D_{xy} & D_{xz} \\ D_{yx} & D_{yy} & D_{yz} \\ D_{zx} & D_{zy} & D_{zz} \end{pmatrix} \quad (7)$$

Al tratarse de un observable físico, el tensor debe ser simétrico respecto a la diagonal, entonces su representación matricial es simétrica

$$D_{yx} = D_{xy} \quad (8.1)$$

$$D_{zx} = D_{xz} \quad (8.2)$$

$$D_{yz} = D_{zy} \quad (8.3)$$

Por otro lado, la traza del operador debe ser nula, ya que cada una de sus entradas representa una segunda derivada de un potencial escalar V respecto a las coordenadas espaciales, y debe ser solución a la ecuación de Laplace

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \equiv D_{ij} \quad (9.1)$$

$$D_{xx} + D_{yy} + D_{zz} = 0 \quad (9.2)$$

De los grupos de ecuaciones (8) y (9) se sigue que el tensor \vec{D} solo cuenta con cinco entradas independientes [2].

Deducción

La interacción de campo cristalino surge de la repulsión entre cualesquiera dos electrones que se encuentren cerca dentro de una red cristalina, o una molécula. Esto es lo que sugiere que la interacción se modele matemáticamente como

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

El tercer término de (1), que aun en esta forma complicada de manipular, se conoce como hamiltoniano de campo cristalino o de estructura fina.

Desarrollando el producto en (10)

$$\begin{aligned} \hat{H} = & D_{xx}S_x^2 + D_{yy}S_y^2 + D_{zz}S_z^2 + \dots \\ & \dots + D_{xy}[S_x S_y + S_y S_x] + D_{yz}[S_y S_z + S_z S_y] + \dots \\ & \dots + D_{zx}[S_x S_z + S_z S_x] \end{aligned} \quad (11)$$

donde $S_i S_j \neq S_j S_i$ ($i, j = x, y, z$), porque las componentes del espín no conmutan.

Pero siempre se pueden elegir los ejes cristalinos de tal manera que

$$S_x S_y = S_y S_x = 0 \quad (12.1)$$

$$S_y S_z = S_z S_y = 0 \quad (12.2)$$

$$S_x S_z = S_z S_x = 0 \quad (12.3)$$

Por lo que (11) se reescribe simplemente como

$$\hat{H} = D_{xx}S_x^2 + D_{yy}S_y^2 + D_{zz}S_z^2 \quad (13)$$

Usando (9.2), el hamiltoniano de campo cristalino se reduce en primera instancia a

$$\begin{aligned} \hat{H} = & \left(\frac{1}{2}\right) [D_{xx}S_x^2 + D_{yy}S_y^2 + 3D_{zz}S_z^2 - \dots \\ & \dots - D_{yy}S_x^2 - D_{xx}S_y^2 - D_{zz}(S_x^2 + S_y^2 + S_z^2)] \end{aligned} \quad (14)$$

Aplicando ahora (5), es posible reducir el hamiltoniano de estructura a

$$\begin{aligned} \hat{H} = & \frac{1}{2}(D_{xx} - D_{yy})(S_x^2 - S_y^2) + \dots \\ & \dots + \frac{1}{2}D_{zz}[3S_z^2 - S(S+1)] \end{aligned} \quad (15)$$

Por último, ya que el orden de magnitud del espín es lo suficientemente pequeño, podemos ignorar la contribución del término $S(S+1)$, y si definimos

$$D = \frac{3}{2}D_{zz} \quad (16)$$

$$E = \frac{1}{2}(D_{xx} - D_{yy}) \quad (17)$$

Finalmente

$$\hat{H} = DS_z^2 + E(S_x^2 - S_y^2) \quad (17)$$

Que es la forma más común (en física, química, etc.) de representar la interacción de campo cristalino [3].

DISCUSIÓN

Ciertamente, la ruptura de la degeneración por una interacción como (18), llama la atención, pero resulta al menos igual de importante determinar el espín electrónico de una muestra, pues a partir de este se puede obtener el estado de oxidación de un metal de transición en una molécula.

Como ejemplo se consideran dos casos comunes para un metal de transición rodeado de ligantes en geometría octaédrica (la ruptura de la degeneración produce tres estados de baja energía, y dos de alta energía), como le suele ocurrir al hierro (estado de oxidación 3+, y configuración electrónica $[Ar]3d^5$) que corre por nuestras venas, o forma parte de los vidrios en las ventanas (ver Figura 3) y se calcula su espín aplicando la regla de Hund y el principio de exclusión de Pauli.

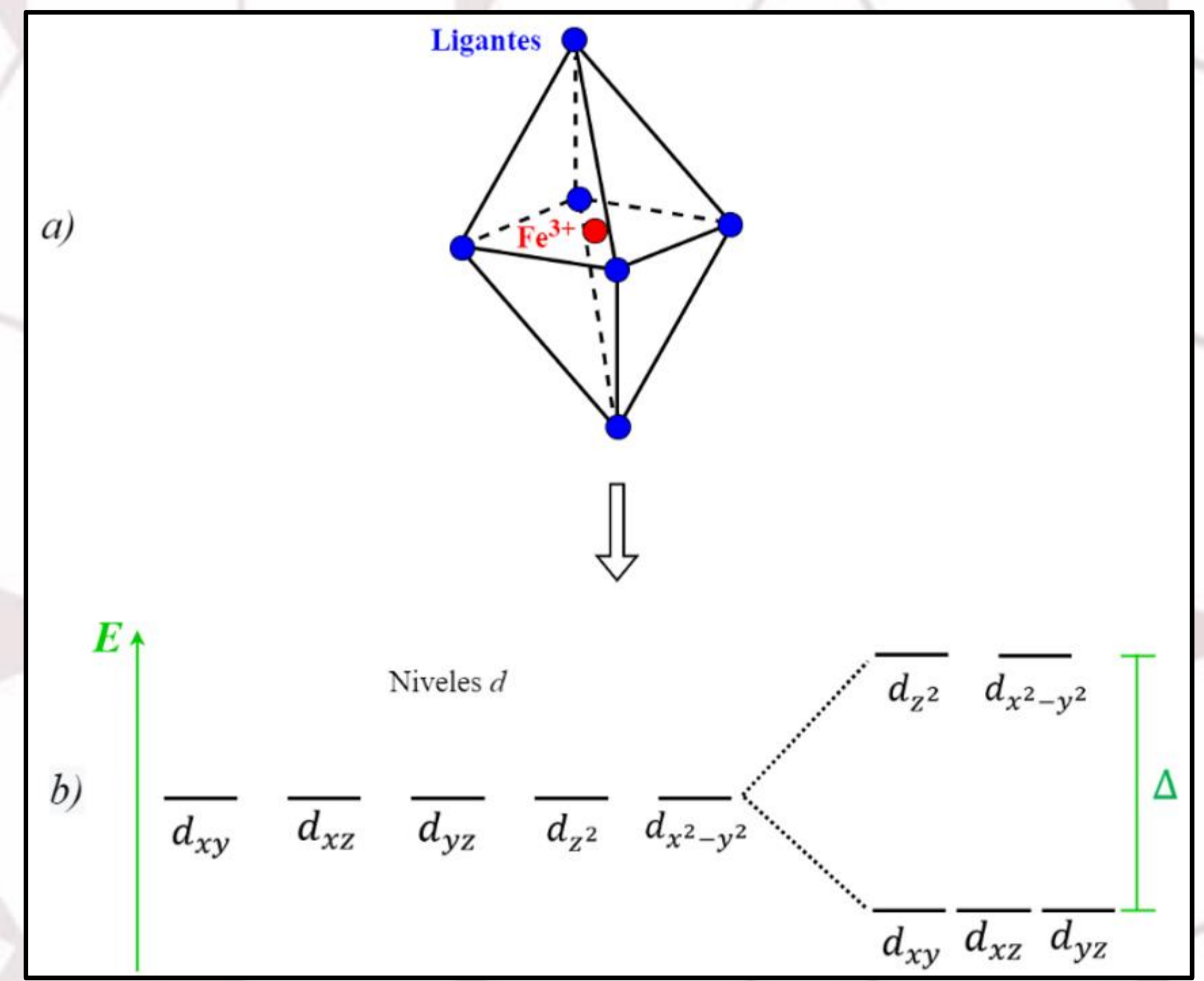


Figura 3. Desdoblamiento de los niveles energéticos electrónicos por efecto del campo cristalino. a) Entorno cristalino de un metal de transición con geometría octaédrica. b) Ejemplo para los orbitales d.

Caso 1. La separación entre los conjuntos de niveles de energía es bastante mayor en comparación a la energía térmica disponible ($\Delta \gg kT$). Se obtiene un espín total de 1/2 (Ver Figura 4a).

Caso 2. La separación entre los grupos de niveles energéticos (Δ) es mucho más pequeña que la energía térmica ($\Delta \ll kT$). En este caso se obtiene un espín total de 5/2 (Ver Figura 4b) [4].

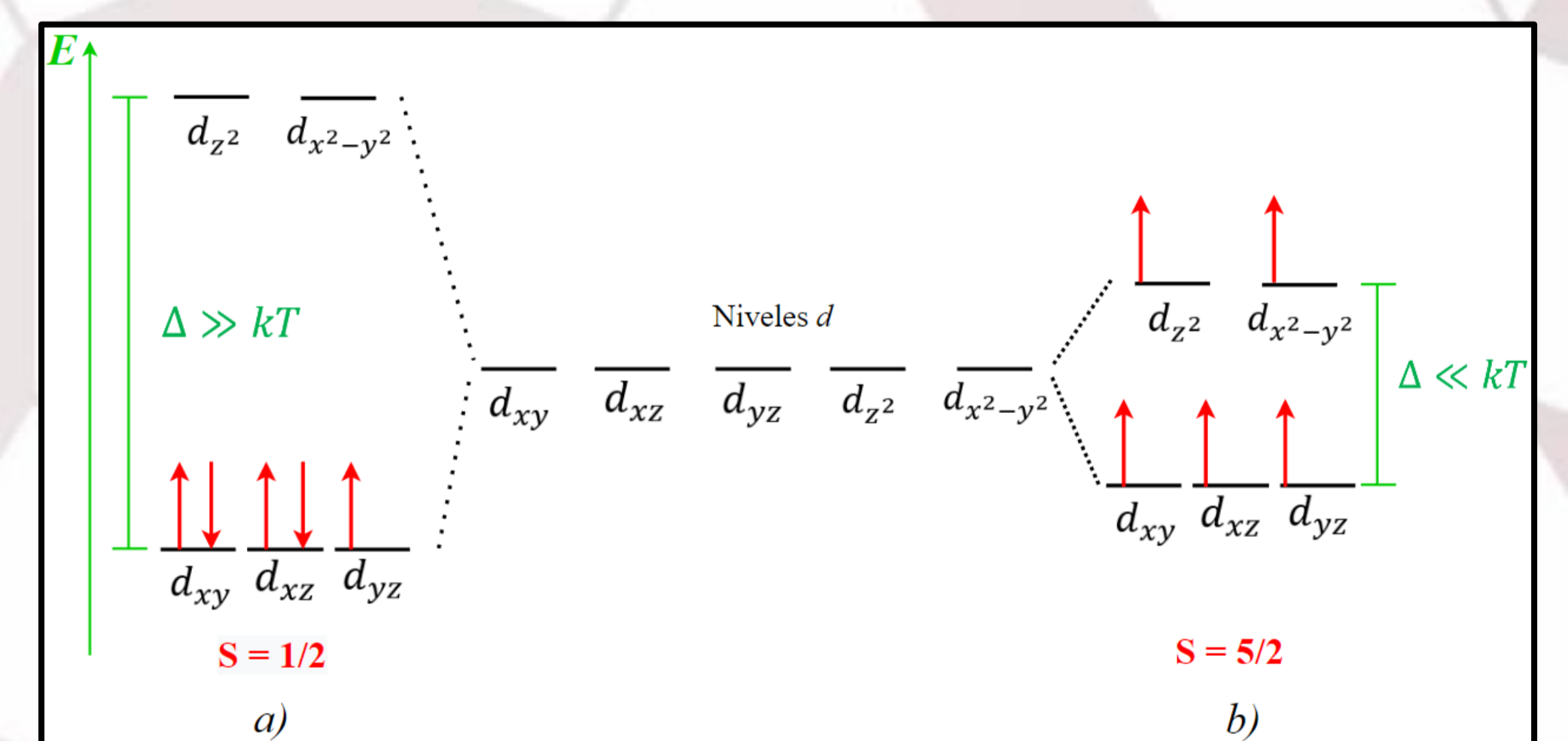


Figura 3. a) Caso de campo cristalino bajo y espín alto. b) Caso de campo cristalino alto y espín bajo

CONCLUSIONES

- Se mostró la importancia de las interacciones de campo cristalino, haciendo notar su origen como una interacción espín-espín.
- Se dedujo la expresión matemática para el hamiltoniano de campo cristalino más usada en física y química, así como en bioquímica.
- Se clarificó la utilidad 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 podría ser la molécula de hemoglobina.

REFERENCIAS

- [1] de la Peña, L. (2014). *Introducción A La Mecánica Cuántica* (1.ª ed. electrónica). Fondo de Cultura Económica, Capítulo 12, p. 365-372.
- [2] Poole, C. P., & Farach, H. A. (1987). *Theory of Magnetic Resonance* (2 Sub ed.). Wiley-Interscience, Capítulo 8, p. 104-115.
- [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>