

Cálculo de la susceptibilidad paramagnética de van Vleck en complejos octaédricos $nd_{3/2}^1$ a partir de la teoría relativista de campo cristalino

Brayan Andrey González Barajas

Trabajo de grado para optar el título de Químico

Director

Prof. Jhon Fredy Pérez Torres

PhD en Química teórica

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ciencias

Escuela de Química

Bucaramanga

2026

Tabla de contenidos

Introducción	8
1 Planteamiento del problema	9
2 Estado del Arte	10
2.1 El Formalismo Clásico de van Vleck y la Susceptibilidad Magnética	10
2.2 Evolución de la Teoría de Campo Cristalino Relativista (RCFT)	11
2.3 Soluciones <i>Ab Initio</i> vs. Expresiones Analíticas Cerradas	12
3 Marco Teórico	13
3.1 Teoría de perturbaciones independiente del tiempo	13
3.2 Teoría de van Vleck sobre el paramagnetismo	15
3.3 Espinores de Dirac	16
4 Objetivos	21
4.1 Objetivo general	21
4.2 Objetivos específicos	21
5 Metodología	22
6 Resultados y Discusión	24
7 Conclusiones	30
Referencias bibliográficas	32
Apéndices	34

Índice de tablas

Tabla	1. Relación entre números cuánticos	18
Tabla	2. Momento magnético efectivo μ_{eff} y transiciones ópticas Δ_1 y Δ_2 del compuesto molecular ReF_6 y los compuestos iónicos Rb_2TaCl_6 y $\text{Ba}_2\text{NaOsO}_6$. A partir de estos observables, se deducen la fuerza de campo cristalino Dq , la constante de acoplamiento espín-órbita ξ_{5d} , la relación relativista p/q y el parámetro ϵ	26
Tabla	3. Susceptibilidad paramagnética de van Vleck (en unidades $\text{emu} \cdot \text{mol}^{-1}$), experimental $\alpha_{\text{m}}^{\text{exp}}$ y calculada $\alpha_{\text{m}}^{\text{cal}}$, y número de onda de la transición $\Gamma_8(t_{2g}) \rightarrow \Gamma_7(t_{2g})$ experimental Δ_2^{exp} y calculado Δ_2^{cal} . Los errores relativos se muestran en paréntesis	27

Lista de figuras

- Figura 1. Diagrama de correlación de los espinores $5d_{3/2}$ y $5d_{5/2}$ en campo octaédrico para el complejo ReF_6 . Se muestra la división de niveles energéticos debido a los efectos del campo cristalino Dq y el acoplamiento espín-órbita ξ_{nd} 21
- Figura 2. Momento magnético efectivo en función de ϵ . Los valores de μ_{eff} experimentales para los compuestos Rb_2TaCl_6 , ReF_6 y $\text{Ba}_2\text{NaOsO}_6$ se muestran en la figura y permiten obtener el parámetro ϵ para cada uno de ellos 25

Lista de apéndices

Apéndice A	Cálculo de coeficientes Zeeman de segundo orden
-------------------	--

35

Resumen

Título: Cálculo de la susceptibilidad paramagnética de van Vleck en complejos octaédricos $nd_{3/2}^1$ a partir de la teoría relativista de campo cristalino *

Autor: Brayan Andrey González Barajas **

Palabras clave: susceptibilidad paramagnética de van Vleck, teoría relativista de campo cristalino, complejos octaédricos, acoplamiento espín-orbita, espinores de Dirac.

Descripción: En esta tesis se aborda la descripción mecanocuántica de las propiedades magnéticas y ópticas en sistemas de metales de transición con un único electrón d en entornos octaédricos. El objetivo principal de la investigación es deducir una expresión matemática analítica para la susceptibilidad paramagnética de Van Vleck (α_m), la cual representa la respuesta magnética independiente de la temperatura originada por el mezclado virtual de estados electrónicos mediante el acoplamiento espín-órbita. Utilizando la teoría relativista del campo cristalino, mostramos que α_m se puede expresar en función de un parámetro adimensional (ϵ) que agrupa la fuerza del campo cristalino Dq , la constante de acoplamiento espín-órbita ξ_{nd} y la relación relativista p/q , y de la diferencia de energía (Δ_2) entre el estado fundamental $\Gamma_8(t_{2g})$ y el primer estado excitado $\Gamma_7(t_{2g})$. La relevancia metodológica de este trabajo radica en que establece un puente directo entre las propiedades macroscópicas magnéticas y las transiciones ópticas d-d. Bajo la aproximación de campo fuerte, se demuestra que la constante de acoplamiento espín-órbita se puede calcular directamente a partir de mediciones de susceptibilidad (mediante el ajuste de Langevin-Debye $\chi = C/T + \alpha_m$), eliminando la necesidad de recurrir a la espectroscopía óptica tradicional. El modelo fue validado empleando datos experimentales de diversos sistemas moleculares e iónicos de configuraciones $4d^1$ y $5d^1$. Los resultados revelaron una excelente concordancia para el compuesto molecular ReF_6 , donde el valor calculado de Δ_2 (0.66 eV) reprodujo con alta precisión las observaciones ópticas (0.62 eV) y los cálculos ab initio previos. En contraste, el sistema $\text{Ba}_2\text{NaOsO}_6$ presentó una marcada discrepancia, la cual es atribuida a la existencia de interacciones de canje espín-espín entre centros de osmio vecinos y a distorsiones en la red, lo que invalida la suposición de espines aislados. De este modo, el estudio concluye que la fórmula propuesta no solo permite caracterizar los parámetros de campo cristalino en sistemas ideales, sino que también actúa como una herramienta de diagnóstico práctica para detectar indirectamente fenómenos de correlación electrónica y distorsión estructural en nuevos materiales cuánticos.

*Tesis de pregrado

**Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Director: Jhon Fredy Pérez Torres. PhD en Química teórica.

Abstract

Title: Cálculo de la susceptibilidad paramagnética de van Vleck en complejos octaédricos $nd_{3/2}^1$ a partir de la teoría relativista de campo cristalino *

Author: Brayan Andrey González Barajas **

Keywords: Van Vleck paramagnetic susceptibility, relativistic crystal field theory, octahedral complexes, spin-orbit coupling, Dirac spinors.

Description: This thesis addresses the quantum mechanical description of the magnetic and optical properties of transition metal ions with a single d electron in octahedral environments. The primary objective of the research is to derive an analytical mathematical expression for the Van Vleck paramagnetic susceptibility (α_m), which represents the temperature-independent magnetic response arising from the field-induced mixing of electronic states via spin-orbit coupling. Utilizing relativistic crystal field theory, the authors demonstrate that α_m can be explicitly expressed as a function of a dimensionless parameter (ϵ), which encapsulates the crystal field strength Dq , the spin-orbit coupling constant ξ_{nd} , and the relativistic ratio p/q , and the energy separation (Δ_2) between the ground state $\Gamma_8(t_{2g})$ and the first excited state $\Gamma_7(t_{2g})$.

The methodological significance of this work lies in its ability to establish a direct bridge between macroscopic magnetic properties and optical d-d transitions. Under the strong-field approximation, it is shown that the spin-orbit coupling constant can be determined directly from magnetic susceptibility data (via Langevin-Debye fitting, $\chi = C/T + \alpha_m$), thereby circumventing the strict requirement for traditional optical spectroscopy. The model was validated using experimental data from various $4d^1$ and $5d^1$ molecular and ionic systems. The results revealed an excellent agreement for the molecular compound ReF_6 , where the calculated value of Δ_2 (0.66 eV) precisely reproduced both the experimental optical observations (0.62 eV) and previous high-level ab initio calculations. Conversely, the $\text{Ba}_2\text{NaOsO}_6$ system exhibited a notable discrepancy, which the authors attribute to strong spin-spin exchange interactions between neighboring osmium centers and lattice distortions that invalidate the isolated-spin assumption. Consequently, the study concludes that the proposed formula not only successfully characterizes ligand field parameters in ideal systems but also serves as a practical diagnostic tool to indirectly detect electronic correlation phenomena and structural distortions in novel quantum materials.

*Tesis de pregrado

**Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Director: Jhon Fredy Pérez Torres. PhD en Química teórica.

Introducción

Las propiedades paramagnéticas de complejos octaédricos de metales de transición nd^1 de la primera serie ($n = 3$) se pueden explicar combinando la teoría del paramagnetismo de van Vleck (Vleck, 1928) con la teoría del campo cristalino (Bethe, 1929). Cuando se tratan metales de transición de la segunda y tercera serie ($n = 4$ y $n = 5$), es necesario complementar la teoría incluyendo la interacción espín-órbita del electrón d para obtener resultados satisfactorios. El esquema anteriormente expuesto asume que el desdoblamiento de orbitales d en orbitales t_{2g} y e_g es mucho mayor a la constante de acoplamiento espín-órbita, es decir $10Dq \gg \xi_{nd}$, y se conoce como aproximación de campo fuerte. En el presente trabajo estudiaremos la susceptibilidad paramagnética molar de van Vleck α_m empleando la teoría relativista de campo cristalino (Pérez-Torres, 2024, 2025), la cual incluye la interacción espín-órbita entre otros efectos relativistas usando los espinores de Dirac (Truhlar y Li, 2025). Este nuevo formalismo permite explicar las propiedades paramagnéticas sin acudir a la aproximación de campo fuerte.

La susceptibilidad paramagnética que se desprende de la la ley de Curie o Curie-Weiss (Figgis y Hitchman, 2000), asume que únicamente los orbitales del estado fundamental intervienen y que los orbitales de estados excitados aportan poco o nada a la susceptibilidad del material. Van Vleck demostró a través de un tratamiento mecano-cuántico que los orbitales de los estados excitados cuando intervienen dan lugar a un nuevo término, conocido como susceptibilidad paramagnética de alta frecuencia o de van Vleck (Ranaut y Mukherjee, 2023). Con esta nueva consideración van Vleck pudo explicar adecuadamente el comportamiento magnético de iones de tierras raras como el Eu^{3+} y Sm^{3+} (van Vleck, 1978; van Vleck, 1932). Usualmente la diferencia de energía de los estados fundamental y excitados es tan grande que a temperaturas experimentales es mucho mayor que la energía térmica ($k_B T$), por lo que la componente de van Vleck es una contribución menor y despreciable en algunos casos (Mugiraneza y Hallas, 2022), sin embargo, es posible medirla. Para los compuestos de interés de este proyecto, hexafluoruro de renio, óxido de osmio sodio y bario y el hexacloruro de tántalo y rubidio, se han reportado valores experimentales de la susceptibilidad

paramagnética de van Vleck α_m .

El desdoblamiento de los niveles de energía provocado por un campo magnético externo es proporcional a la magnitud de este. Por lo tanto, a mayor magnitud del campo, mayor será la diferencia de energía entre los niveles. Esta circunstancia hace que los estados excitados sean aún menos relevantes, reduciendo la contribución de van Vleck a la susceptibilidad paramagnética. Por tal razón, es importante definir hasta qué magnitudes de campo sigue siendo relevante incluir el término de van Vleck. Si bien se puede intuir que este rango de relevancia será particular para cada complejo, algunos complejos de elementos del mismo periodo comparten tendencias, como es el caso de los compuestos de interés de este proyecto para los cuales el paramagnetismo de van Vleck es relevante hasta campos magnéticos de aproximadamente 5-7 T. A partir de estas magnitudes, la corrección de segundo orden puede ser omitida.

1. Planteamiento del problema

Las propiedades magnéticas, como la susceptibilidad paramagnética efectiva, de iones de metales de transición con electrones en el nivel 3d como el vanadio, cromo, manganeso, hierro, etc, es decir, pertenecientes a la primera serie, se explican bastante bien a partir de la fórmula de solo espín $\mu_{\text{eff}} = 2\sqrt{S(S+1)}$ (Figgis y Hitchman, 2000), incluso usándola en métodos experimentales (Deutsch y Poling, 1969). Cuando se desea estudiar metales más pesados de la segunda y tercera serie, los efectos relativistas como el acoplamiento espín órbita comienzan a tener más relevancia (Pyykkö, 1988), y los valores que proporciona la fórmula de solo espín para el momento magnético efectivo distan de los observados experimentalmente, como es el caso del complejo ReF_6 y el óxido mixto $\text{Ba}_2\text{NaOsO}_6$ para los cuales la fórmula de solo espín predice un $\mu_{\text{eff}} = 1,73\mu_B$, mientras que sus valores experimentales son de $0,25\mu_B$ y $0,6\mu_B$ (Selig et al., 1962; Erickson et al., 2007), respectivamente.

Tradicionalmente, el método que se ha usado para tener en cuenta el acoplamiento espín órbita es incluirlo como un término adicional en el hamiltoniano del átomo central, usando las funciones de onda de Schrödinger $\psi_{n\ell m}$, en donde n es el número cuántico principal, ℓ el momento angular orbital

y m el número cuántico magnético que tiene valores desde $-\ell$ hasta $+\ell$. (Kotani, 1949; Nolting y Ramakanth, 2009; Xiang y Whangbo, 2007). El enfoque de este proyecto será usar los espinores de campo cristalino que son combinaciones lineales de los espinores atómicos de Dirac $\psi_{n\kappa m}$ para calcular la contribución de van Vleck al paramagnetismo. Los espinores atómicos son las funciones de onda que dan solución al hamiltoniano de Dirac y dependen de n el número cuántico principal, κ es un nuevo número cuántico que surge de la interacción $\vec{L} \cdot \vec{S}$ (acoplamiento espín órbita) y m definido anteriormente ahora tiene valores desde $-j$ hasta $+j$, siendo $j = \ell \pm s$. Los espinores de campo cristalino incluyen inherentemente los efectos relativistas y se han usado exitosamente para demostrar las propiedades ópticas de complejos de metales de transición y otros compuestos, por lo que se pretende usarlos para explicar las propiedades magnéticas de este mismo tipo de compuestos. En la literatura solo se encuentran reportadas expresiones relativistas para la contribución de Curie al paramagnetismo, mientras que para la contribución de van Vleck aún no se ha desarrollado este formalismo.

2. Estado del Arte

El estudio de las propiedades magnéticas y ópticas en complejos de metales de transición de las series pesadas (4d y 5d) ha cobrado un interés renovado en la química cuántica y la física del estado sólido debido a la rica fenomenología que emerge de la competencia entre diversas interacciones de energía. A diferencia de sus homólogos de la serie 3d, donde la aproximación de campo cristalino no relativista suele ser suficiente, los sistemas con configuraciones electrónicas nd^1 (en particular $5d^1$) bajo entornos de simetría octaédrica (O_h) demandan un tratamiento teórico intrínsecamente relativista debido a la magnitud de los efectos de espín-órbita y la expansión radial de sus orbitales d.

2.1. El Formalismo Clásico de van Vleck y la Susceptibilidad Magnética

La base teórica para la descripción macroscópica del magnetismo en sistemas de capa abierta fue establecida por J. H. van Vleck. Su célebre formulación de la susceptibilidad paramagnética combina la respuesta térmica de los estados fundamentales (paramagnetismo de Curie) con una

contribución independiente de la temperatura (TIP, *Temperature-Independent Paramagnetism*). Esta última surge de la mezcla mecánico-cuántica de segundo orden entre el estado fundamental y los estados excitados a través del operador de Zeeman:

$$\alpha_m = \frac{2N_A}{3} \sum_{n \neq 0} \frac{|\langle \Psi_0 | \hat{\mu} | \Psi_n \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_0^{(0)}} \quad (1)$$

Históricamente, la ecuación de van Vleck ha sido aplicada con éxito utilizando aproximaciones de campo débil o fuerte bajo el esquema de acoplamiento de Russell-Saunders. No obstante, en iones pesados como Ta^{4+} , Re^{6+} u Os^{7+} , el acoplamiento espín-órbita (ξ_{nd}) deja de ser una perturbación menor y alcanza magnitudes competitivas con el desdoblamiento de campo cristalino ($10Dq$). En este régimen de acoplamiento intermedio, las funciones de onda dejan de poseer un momento angular orbital (L) o de espín (S) bien definido, lo que exige reevaluar los elementos de matriz del operador de Zeeman sobre estados multifilamento complejos definidos por simetrías de doble grupo.

2.2. Evolución de la Teoría de Campo Cristalino Relativista (RCFT)

Para subsanar las deficiencias de los modelos no relativistas, a finales del siglo XX y principios del XXI se consolidó la Teoría de Campo Cristalino Relativista (RCFT). La innovación fundamental de la RCFT consiste en abandonar los orbitales espaciales tradicionales (d_{xy} , d_{z^2} , etc.) y formular el Hamiltoniano electrostático del campo de ligandos directamente sobre una base de espinores de Dirac de cuatro componentes ($j = 5/2$ y $j = 3/2$).

En sistemas octaédricos nd^1 , el acoplamiento espín-órbita descompone el término relativista en una configuración fundamental $j = 3/2$ y una excitada $j = 5/2$. Al aplicar la perturbación del potencial electrostático de los ligandos (simetría O_h), el estado $j = 3/2$ se transforma en el cuarteto degenerado $\Gamma_8(t_{2g})$, mientras que el estado $j = 5/2$ se desdobra en el doblete de Kramers $\Gamma_7(t_{2g})$ y otro cuarteto $\Gamma_8(e_g)$. La literatura clásica (como los trabajos fundamentales de Sugano, Tanabe y Kamimura) abordó extensamente las transiciones ópticas dentro de este esquema. Sin embargo, la interconexión analítica explícita entre estas energías ópticas relativistas y la susceptibilidad macroscópica de van Vleck permaneció confinada a aproximaciones numéricas o parametrizaciones

semiempíricas pesadas.

2.3. Soluciones *Ab Initio* vs. Expresiones Analíticas Cerradas

En las últimas dos décadas, el advenimiento de la química computacional de primeros principios ha permitido abordar estos sistemas mediante métodos multireferenciales con acoplamiento espín-órbita, tales como CASSCF (*Complete Active Space Self-Consistent Field*) acoplado con SO-RASSI (*Spin-Orbit Restricted Active Space State Interaction*). Aunque estas herramientas computacionales proveen descripciones numéricas sumamente precisas de los desdoblamientos energéticos y de los factores g , a menudo operan como una “caja negra” que oscurece las relaciones funcionales directas entre los observables físicos.

Por otro lado, los enfoques semianalíticos tradicionales han recurrido frecuentemente al uso del factor de reducción orbital de Stevens (k) para modelar fenomenológicamente la deslocalización electrónica y los efectos covalentes. Si bien es útil, este factor carece de una conexión matemática directa con la asimetría espacial que sufren los orbitales bajo efectos relativistas. Como alternativa, teorías contemporáneas (como la notación de Wybourne para operadores de campo ligando) han demostrado que es posible mapear el “respiro orbital” (*orbital breathing*) cuantificando la relación radial relativista p/q entre los componentes grandes y pequeños de los espinores de Dirac.

El nicho de investigación actual —y el problema que este trabajo resuelve— radica en la escasez de expresiones matemáticas en forma cerrada que unifiquen la ecuación de susceptibilidad de van Vleck con los parámetros genuinamente relativistas (ξ_{5d} y p/q) dentro de la aproximación de campo fuerte. Disponer de una fórmula analítica exacta no solo reduce el costo computacional a cero a través de la inversión de datos de magnetometría SQUID (Superconducting Quantum Interference Device), sino que dota a los residuos del modelo de una capacidad diagnóstica fina para identificar rupturas de simetría local o el inicio de interacciones magnéticas de superintercambio interiónico en redes concentradas, como ocurre en la doble perovskita $\text{Ba}_2\text{NaOsO}_6$.

3. Marco Teórico

3.1. Teoría de perturbaciones independiente del tiempo

Considere un sistema mecanocuántico cuyo Hamiltoniano es

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + V \quad (2)$$

donde los vectores $|\psi_n^{(0)}\rangle$ y valores propios $E_n^{(0)}$ de $\mathcal{H}_0$ son conocidos, es decir satisfacen la ecuación de valores propios

$$\mathcal{H}_0|\psi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)}|\psi_n^{(0)}\rangle \quad (3)$$

La teoría de perturbaciones permite sistemáticamente encontrar aproximaciones a los valores propios y vectores propios de $\mathcal{H}$ asumiendo que $V \ll \mathcal{H}_0$ empleando la base de vectores $|\psi_n^{(0)}\rangle$. De esta manera se consigue (Griffiths y Schroeter, 2018)

$$E_n = E_n^{(0)} + E_n^{(1)} + E_n^{(2)} + \dots \quad (4)$$

$$|\psi_n\rangle = |\psi_n^{(0)}\rangle + |\psi_n^{(1)}\rangle + |\psi_n^{(2)}\rangle + \dots \quad (5)$$

donde las correcciones a la energía son

$$E_n^{(1)} = \langle \psi_n^{(0)} | V | \psi_n^{(0)} \rangle \quad (6)$$

$$E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} \frac{|\langle \psi_m^{(0)} | V | \psi_n^{(0)} \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \quad (7)$$

y las correcciones a los vectores de estado son

$$|\psi_n^{(1)}\rangle = \sum_{m \neq n} \frac{\langle \psi_m | V | \psi_n \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \quad (8)$$

$$|\psi_n^{(2)}\rangle = \sum_{m \neq n} \frac{\langle \psi_m | V | \psi_n \rangle (\langle \psi_m | V | \psi_m \rangle - \langle \psi_n | V | \psi_n \rangle)}{(E_n^{(0)} - E_m^{(0)})^2} \quad (9)$$

Cuando se aplica un campo magnético uniforme externo a un átomo sus niveles de energía se desdoblan, este fenómeno se denomina efecto Zeeman. La interacción del campo magnético, es decir, la perturbación V , con un electrón está dada por

$$\vec{\mu} \cdot \vec{B} = \mu_x B_x + \mu_y B_y + \mu_z B_z = \mu_B (\hat{L} + g_e \hat{S}) \cdot \vec{B} \quad (10)$$

donde $g_e = 2,0023$ es la constante giromagnética del electrón. Si el campo magnético aplicado $\vec{B}$ está alineado al eje z , es decir, $\vec{B} = (0, 0, B_z)$, entonces

$$\vec{\mu} \cdot \vec{B} = \mu_B (\hat{L}_z + g_e \hat{S}_z) B_z \quad (11)$$

donde μ es el momento magnético del electrón, μ_B es el magnetón de Bohr, $\vec{L}$ es el momento angular del electrón, y $\vec{S}$ es el momento angular intrínseco del electrón. Teniendo en cuenta la teoría de perturbaciones, la energía de cada nivel i en presencia del campo magnético, puede expresarse como

$$W_i = W_i^{(0)} + W_i^{(1)} B + W_i^{(2)} B^2 + \dots \quad (12)$$

En donde $W_i^{(0)}$ es la energía del nivel sin perturbar y $W_i^{(1)}$ y $W_i^{(2)}$ son los coeficientes Zeeman de primer y segundo orden del nivel i . Los coeficientes Zeeman pueden describirse como la aplicación del operador momento magnético a la función de onda, y se definen como

$$W_i^{(1)} = \mu_B \langle \psi_i | (\hat{L}_z + 2\hat{S}_z) | \psi_i \rangle \quad (13)$$

$$W_i^{(2)} = \sum_{j \neq i} \frac{\mu_B^2 |\langle \psi_i | (\hat{L}_z + 2\hat{S}_z) | \psi_j \rangle|^2}{W_i^{(0)} - W_j^{(0)}} \quad (14)$$

En este punto es relevante mencionar que la magnitud del campo magnético debe ser lo suficientemente baja para que pueda seguir siendo considerado una perturbación y esta aproximación sea válida.

3.2. Teoría de van Vleck sobre el paramagnetismo

Cuando se aplica un campo magnético a una sustancia, el valor de este campo magnético dentro de la sustancia es diferente a su valor en el espacio libre. Esta relación está dada por

$$B = H_0 + \Delta H \quad (15)$$

En donde B es el campo magnético dentro la sustancia, ΔH es el campo producido por la polarización magnética y H_0 es el campo magnético aplicado.

Considerando que cada átomo de una molécula posee un dipolo magnético, el cual puede ser intrínseco o inducido por el campo magnético, cuando se aplica un campo magnético los dipolos son cuantizados y solo pueden adoptar algunas orientaciones respecto a la dirección del campo, de las cuales, se alcanza la disposición de mínima energía cuando se alinean con el campo magnético. Usando este modelo de polarización magnética se tiene que el campo magnético reduce la energía W de la sustancia, a partir de esto, van Vleck definió la susceptibilidad paramagnética χ como (Figgis y Hitchman, 2000)

$$\chi = -\frac{1}{B} \frac{\partial W}{\partial B} \quad (16)$$

Además, la susceptibilidad paramagnética molar de una sustancia puede considerarse como la suma de la susceptibilidad magnética de cada átomo que la compone, es decir

$$\chi_m = N_A \sum_i \chi_i p_i \quad (17)$$

En donde p_i es la probabilidad de encontrar el sistema en el estado i según la distribución de Maxwell-Boltzmann y N_A el número de avogadro. Se puede demostrar que a partir de las ecuaciones 12, 17 y 16 se obtiene la ecuación de van Vleck para la susceptibilidad paramagnética molar total

$$\chi_m = N_A \frac{\sum_i \left[\frac{(W_i^{(1)})^2}{k_B T} - 2W_i^{(2)} \right] \exp\left(\frac{-W_i^{(0)}}{k_B T}\right)}{\sum_i \exp\left(\frac{-W_i^{(0)}}{k_B T}\right)} \quad (18)$$

Además, la ecuación anterior puede verse como la suma de la contribución de Curie y la contribución de van Vleck (Carlin, 1966). A partir de la ecuación de Langevin-Debye para la susceptibilidad paramagnética molar (van Vleck, 1932) también se pueden identificar estos términos por separado

$$\chi_m = N_A \frac{\mu_{\text{eff}}^2}{3k_B T} + N_A \alpha \quad (19)$$

$$= \frac{C_m}{T} + \alpha_m \quad (20)$$

donde el primer término es la contribución de Curie (C_m es la constante de Curie) y el segundo término es la contribución de van Vleck. Finalmente se obtiene que

$$C_m = N_A \frac{\sum_i \frac{(W_i^{(1)})^2}{k_B T} \exp\left(-\frac{W_i^{(0)}}{k_B T}\right)}{\sum_i \exp\left(-\frac{W_i^{(0)}}{k_B T}\right)} \quad (21)$$

$$\alpha_m = -2N_A \frac{\sum_i W_i^{(2)} \exp\left(-\frac{W_i^{(0)}}{k_B T}\right)}{\sum_i \exp\left(-\frac{W_i^{(0)}}{k_B T}\right)} \quad (22)$$

3.3. Espinores de Dirac

Considere la ecuación para el hamiltoniano relativista de Dirac

$$\mathcal{H} = c\hat{\alpha} \cdot \hat{p} + \beta mc^2 + V(r) \quad (23)$$

en donde c es la velocidad de la luz en el vacío, $\hat{p}$ es el operador momento lineal, m es la masa del electrón, $V(r)$ es el potencial coulombiano, β es una matriz y $\hat{a}$ es un vector cuyas componentes son matrices:

$$\beta = \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{pmatrix} \quad (24)$$

$$\hat{a} = \left(\begin{pmatrix} 0 & \sigma_1 \\ \sigma_1 & 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 & \sigma_2 \\ \sigma_2 & 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 & \sigma_3 \\ \sigma_3 & 0 \end{pmatrix} \right) \quad (25)$$

I es una matriz identidad de dimensión dos y σ_i son las matrices de Pauli

$$\sigma_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \sigma_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \sigma_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (26)$$

Debido a que el hamiltoniano involucra matrices 4×4 , los vectores propios deben tener cuatro componentes para poder operar y satisfacer la ecuación de valores propios $\mathcal{H}_D|\psi\rangle = \mathcal{E}|\psi\rangle$. Los vectores propios de este hamiltoniano son los espinores de Dirac $\psi_{n\kappa m}(r\theta\phi)$ (Greiner, 2000)

$$\psi_{n\kappa m}(r\theta\phi) = \frac{1}{r} \begin{pmatrix} F_{n\kappa}(r)\Omega_{\kappa m}(\theta\phi) \\ iG_{n\kappa}(r)\Omega_{-\kappa m}(\theta\phi) \end{pmatrix} \quad (27)$$

siendo $F_{n\kappa}(r)$ y $G_{n\kappa}(r)$ funciones radiales y $\Omega(\theta\phi)$ un espinor esférico que involucra los armónicos esféricos $Y_{lm}(\theta\phi)$

$$\Omega_{\kappa m}(\theta\phi) = \begin{pmatrix} \text{sgn}(-\kappa)\sqrt{\frac{\kappa+\frac{1}{2}-m}{2\kappa+1}}Y_{\ell,(m-\frac{1}{2})}(\theta\phi) \\ \sqrt{\frac{\kappa+\frac{1}{2}+m}{2\kappa+1}}Y_{\ell,(m+\frac{1}{2})}(\theta\phi) \end{pmatrix} \quad (28)$$

En estas funciones, el número cuántico de Dirac κ reemplaza a los antiguos números cuánticos ℓ y j , y por tanto m_j ahora se denomina m . En la Tabla 1 se presenta la relación entre algunos de los números cuánticos κ , j y m .

Los espinores de Dirac incorporan todos los efectos relativistas ya que se derivan de la mecánica

Tabla 1. *Relación entre números cuánticos.*

ℓ	κ	j	m
0	-1	$\frac{1}{2}$	$\pm\frac{1}{2}$
1	1, -2	$\frac{1}{2}, \frac{3}{2}$	$\pm\frac{1}{2}, \pm\frac{3}{2}$
2	2, -3	$\frac{3}{2}, \frac{5}{2}$	$\pm\frac{1}{2}, \pm\frac{3}{2}, \pm\frac{5}{2}$

cuántica relativista. Los espinores que surgen de la subcapa nd , es decir, $\ell = 2$ y por tanto $\kappa = 2, -3$ son:

$$\psi_{n2-\frac{3}{2}}(\vec{r}) = \frac{1}{r} \begin{pmatrix} F_{n2}(r) \begin{pmatrix} -\sqrt{\frac{4}{5}}Y_{2-2}(\theta\phi) \\ \sqrt{\frac{1}{5}}Y_{2-1}(\theta\phi) \end{pmatrix} \\ iG_{n2}(r) \begin{pmatrix} 0 \\ Y_{1-1}(\theta\phi) \end{pmatrix} \end{pmatrix} \quad (29)$$

$$\psi_{n2-\frac{1}{2}}(\vec{r}) = \frac{1}{r} \begin{pmatrix} F_{n2}(r) \begin{pmatrix} -\sqrt{\frac{3}{5}}Y_{2-1}(\theta\phi) \\ \sqrt{\frac{2}{5}}Y_{20}(\theta\phi) \end{pmatrix} \\ iG_{n2}(r) \begin{pmatrix} \sqrt{\frac{1}{3}}Y_{1-1}(\theta\phi) \\ \sqrt{\frac{2}{3}}Y_{11}(\theta\phi) \end{pmatrix} \end{pmatrix} \quad (30)$$

$$\psi_{n2\frac{1}{2}}(\vec{r}) = \frac{1}{r} \begin{pmatrix} F_{n2}(r) \begin{pmatrix} -\sqrt{\frac{2}{5}}Y_{20}(\theta\phi) \\ \sqrt{\frac{3}{5}}Y_{21}(\theta\phi) \end{pmatrix} \\ iG_{n2}(r) \begin{pmatrix} \sqrt{\frac{2}{3}}Y_{10}(\theta\phi) \\ \sqrt{\frac{1}{3}}Y_{11}(\theta\phi) \end{pmatrix} \end{pmatrix} \quad (31)$$

$$\psi_{n2\frac{3}{2}}(\vec{r}) = \frac{1}{r} \begin{pmatrix} F_{n2}(r) \begin{pmatrix} -\sqrt{\frac{1}{5}}Y_{21}(\theta\phi) \\ \sqrt{\frac{4}{5}}Y_{22}(\theta\phi) \end{pmatrix} \\ iG_{n2}(r) \begin{pmatrix} Y_{11}(\theta\phi) \\ 0 \end{pmatrix} \end{pmatrix} \quad (32)$$

$$\psi_{n-3-\frac{5}{2}}(\vec{r}) = \frac{1}{r} \begin{pmatrix} F_{n-3}(r) \begin{pmatrix} 0 \\ Y_{2-2}(\theta\phi) \end{pmatrix} \\ iG_{n-3}(r) \begin{pmatrix} -\sqrt{\frac{6}{7}}Y_{3-3}(\theta\phi) \\ \sqrt{\frac{1}{7}}Y_{3-2}(\theta\phi) \end{pmatrix} \end{pmatrix} \quad (33)$$

$$\psi_{n-3-\frac{3}{2}}(\vec{r}) = \frac{1}{r} \begin{pmatrix} F_{n-3}(r) \begin{pmatrix} \sqrt{\frac{1}{5}}Y_{2-2}(\theta\phi) \\ \sqrt{\frac{4}{5}}Y_{2-1}(\theta\phi) \end{pmatrix} \\ iG_{n-3}(r) \begin{pmatrix} -\sqrt{\frac{5}{7}}Y_{3-2}(\theta\phi) \\ \sqrt{\frac{2}{7}}Y_{3-1}(\theta\phi) \end{pmatrix} \end{pmatrix} \quad (34)$$

$$\psi_{n-3-\frac{1}{2}}(\vec{r}) = \frac{1}{r} \begin{pmatrix} F_{n-3}(r) \begin{pmatrix} \sqrt{\frac{2}{5}}Y_{2-1}(\theta\phi) \\ \sqrt{\frac{3}{5}}Y_{20}(\theta\phi) \end{pmatrix} \\ iG_{n-3}(r) \begin{pmatrix} -\sqrt{\frac{4}{7}}Y_{3-1}(\theta\phi) \\ \sqrt{\frac{3}{7}}Y_{30}(\theta\phi) \end{pmatrix} \end{pmatrix} \quad (35)$$

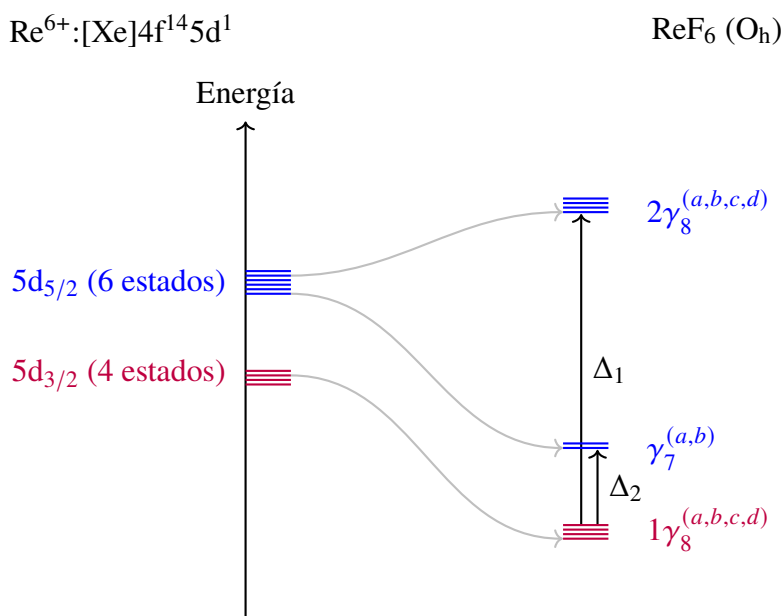
$$\psi_{n-3\frac{1}{2}}(\vec{r}) = \frac{1}{r} \begin{pmatrix} F_{n-3}(r) \begin{pmatrix} \sqrt{\frac{3}{5}}Y_{20}(\theta\phi) \\ \sqrt{\frac{2}{5}}Y_{21}(\theta\phi) \end{pmatrix} \\ iG_{n-3}(r) \begin{pmatrix} -\sqrt{\frac{3}{7}}Y_{30}(\theta\phi) \\ \sqrt{\frac{4}{7}}Y_{31}(\theta\phi) \end{pmatrix} \end{pmatrix} \quad (36)$$

$$\psi_{n-3\frac{3}{2}}(\vec{r}) = \frac{1}{r} \begin{pmatrix} F_{n-3}(r) \begin{pmatrix} \sqrt{\frac{4}{5}}Y_{21}(\theta\phi) \\ \sqrt{\frac{1}{5}}Y_{22}(\theta\phi) \end{pmatrix} \\ iG_{n-3}(r) \begin{pmatrix} -\sqrt{\frac{2}{7}}Y_{31}(\theta\phi) \\ \sqrt{\frac{5}{7}}Y_{32}(\theta\phi) \end{pmatrix} \end{pmatrix} \quad (37)$$

$$\psi_{n-3\frac{5}{2}}(\vec{r}) = \frac{1}{r} \begin{pmatrix} F_{n-3}(r) \begin{pmatrix} Y_{22}(\theta\phi) \\ 0 \end{pmatrix} \\ iG_{n\kappa}(r) \begin{pmatrix} -\sqrt{\frac{1}{7}}Y_{32}(\theta\phi) \\ \sqrt{\frac{6}{7}}Y_{33}(\theta\phi) \end{pmatrix} \end{pmatrix} \quad (38)$$

Es posible demostrar que usando la teoría relativista de campo cristalino, a partir de los espinores atómicos se obtienen como combinación lineal los espinores de campo cristalino (también llamados espinores de campo ligando): $1\gamma_8$, $1\gamma_7$ y $2\gamma_8$ (Pérez-Torres, 2025), los cuales están asociados a los niveles de energía de un átomo cuyos ligandos se encuentran en disposición octaédrica. En la figura 1 se muestra el desdoblamiento de los niveles de energía para el caso particular del ReF_6 . Para el ReF_6 (Bernstein y Meredith, 1976), $\text{Ba}_2\text{NaOsO}_6$ (Cong et al., 2023) y Rb_2TaCl_6 (Ishikawa et al., 2019) la diferencia de energía entre γ_7 y $1\gamma_8$ es de $5014,5 \text{ cm}^{-1}$ (0,62 eV), $4113,4 \text{ cm}^{-1}$ (0,51 eV) y $3226,2 \text{ cm}^{-1}$ (0,40 eV), respectivamente, mientras que la transición $1\gamma_8 \rightarrow 2\gamma_8$ supera los 3 eV. A temperatura ambiente, la energía térmica ($k_B T$) es aproximadamente 0,026 eV, por lo que solo el primer estado excitado tendrá mayor contribución al paramagnetismo de van Vleck.

Figura 1. Diagrama de correlación de los espinores $5d_{3/2}$ y $5d_{5/2}$ en campo octaédrico para el complejo ReF_6 . Se muestra la división de niveles energéticos debido a los efectos del campo cristalino Dq y el acoplamiento espín-órbita ξ_{nd} .



4. Objetivos

4.1. Objetivo general

Obtener expresiones matemáticas para la susceptibilidad paramagnética molar de van Vleck α_m , a partir de los espinores de campo cristalino.

4.2. Objetivos específicos

- ✓ Obtener expresiones de los coeficientes Zeeman de segundo orden $W^{(2)}$ para el estado fundamental de compuestos octaédricos $5d_{3/2}^1$ en función de los parámetros de campo cristalino Dq , p/q y del acoplamiento espín-órbita ξ_{5d} .
- ✓ Calcular los coeficientes Zeeman de segundo orden $W^{(2)}$ para los compuestos ReF_6 , $\text{Ba}_2\text{NaOsO}_6$ y Rb_2TaCl_6 .
- ✓ Calcular la susceptibilidad paramagnética molar α_m de van Vleck de los compuestos ReF_6 , $\text{Ba}_2\text{NaOsO}_6$ y Rb_2TaCl_6 con las ecuaciones derivadas de la teoría relativista de campo

cristalino.

5. Metodología

Para calcular la susceptibilidad paramagnética de van Vleck, y en general cualquier observable derivable de la teoría relativista de campo cristalino, se emplea los espinores de campo cristalino $1\gamma_8$, $1\gamma_7$ y $2\gamma_8$ (Pérez-Torres, 2024, 2025):

$$\Psi_{1\gamma_8}^a = a_- \left[\sqrt{\frac{5}{6}} \psi_{n-3-\frac{5}{2}} + \sqrt{\frac{1}{6}} \psi_{n-3-\frac{3}{2}} \right] - b_- \psi_{n2-\frac{3}{2}} \quad (39)$$

$$\Psi_{1\gamma_8}^b = a_- \psi_{n-3-\frac{1}{2}} + b_- \psi_{n2-\frac{1}{2}} \quad (40)$$

$$\Psi_{1\gamma_8}^c = a_- \psi_{n-3-\frac{1}{2}} - b_- \psi_{n2-\frac{1}{2}} \quad (41)$$

$$\Psi_{1\gamma_8}^d = a_- \left[\sqrt{\frac{5}{6}} \psi_{n-3-\frac{5}{2}} + \sqrt{\frac{1}{6}} \psi_{n-3-\frac{3}{2}} \right] + b_- \psi_{n2-\frac{3}{2}} \quad (42)$$

$$\Psi_{1\gamma_7}^a = -\sqrt{\frac{5}{6}} \psi_{n-3-\frac{3}{2}} + \sqrt{\frac{1}{6}} \psi_{n-3-\frac{5}{2}} \quad (43)$$

$$\Psi_{1\gamma_7}^b = -\sqrt{\frac{5}{6}} \psi_{n-3-\frac{3}{2}} + \sqrt{\frac{1}{6}} \psi_{n-3-\frac{5}{2}} \quad (44)$$

$$\Psi_{2\gamma_8}^a = a_+ \left[\sqrt{\frac{5}{6}} \psi_{n-3-\frac{5}{2}} + \sqrt{\frac{1}{6}} \psi_{n-3-\frac{3}{2}} \right] - b_+ \psi_{n2-\frac{3}{2}} \quad (45)$$

$$\Psi_{2\gamma_8}^b = a_+ \psi_{n-3-\frac{1}{2}} + b_+ \psi_{n2-\frac{1}{2}} \quad (46)$$

$$\Psi_{2\gamma_8}^c = a_+ \psi_{n-3-\frac{1}{2}} - b_+ \psi_{n2-\frac{1}{2}} \quad (47)$$

$$\Psi_{2\gamma_8}^d = a_+ \left[\sqrt{\frac{5}{6}} \psi_{n-3-\frac{5}{2}} + \sqrt{\frac{1}{6}} \psi_{n-3-\frac{3}{2}} \right] + b_+ \psi_{n2-\frac{3}{2}} \quad (48)$$

donde los coeficientes $a_{\pm}$, $b_{\pm}$ corresponden a

$$a_{\pm} = \frac{x \pm \sqrt{x^2 + y^2}}{\sqrt{(x \pm \sqrt{x^2 + y^2})^2 + y^2}} \quad (49)$$

$$b_{\pm} = \frac{y}{\sqrt{(x \pm \sqrt{x^2 + y^2})^2 + y^2}} \quad (50)$$

con

$$x = \frac{5}{4} + \frac{Dq}{\xi_{nd}} \quad (51)$$

$$y = 2\sqrt{6} \left(\frac{Dq}{\xi_{nd}} \right) \left(\frac{p}{q} \right) \quad (52)$$

La fuerza de campo cristalino Dq , constante de acoplamiento espín-órbita ξ_{nd} y relación relativista p/q se obtienen a partir de las transiciones ópticas Δ_1 y Δ_2 , y del momento magnético efectivo μ_{eff} . En particular, para calcular la susceptibilidad paramagnética de van Vleck α_m , sólo se requieren los espinores $1\gamma_8^{a,b,c,d}$ y $1\gamma_7^{a,b}$. En este caso es conveniente redefinir los coeficientes a_- y b_- como:

$$a_- = \frac{\epsilon}{\sqrt{\epsilon^2 + 1}} \quad (53)$$

$$b_- = \frac{1}{\sqrt{\epsilon^2 + 1}} \quad (54)$$

con

$$\epsilon = \sqrt{1 + \left(\frac{5\xi_{nd} + 4Dq}{8\sqrt{6}Dq(p/q)} \right)^2} - \frac{5\xi_{nd} + 4Dq}{8\sqrt{6}Dq(p/q)} \quad (55)$$

A partir de la ecuación 14 se obtienen expresiones relativistas para los coeficientes Zeeman de segundo orden. A continuación se muestra un ejemplo de este procedimiento. Para el espinor $\Psi_{1\gamma_8}^a$ se tiene que:

$$\begin{aligned} W_{\Psi_{1\gamma_8}^a}^{(2)} = & \mu_B^2 \frac{|\langle \Psi_{1\gamma_8}^a | \hat{L}_z + g_e \hat{S}_z | \Psi_{1\gamma_7}^a \rangle|^2}{W_{\Psi_{1\gamma_8}}^{(0)} - W_{\Psi_{1\gamma_7}}^{(0)}} + \mu_B^2 \frac{|\langle \Psi_{1\gamma_8}^a | \hat{L}_z + g_e \hat{S}_z | \Psi_{1\gamma_7}^b \rangle|^2}{W_{\Psi_{1\gamma_8}}^{(0)} - W_{\Psi_{1\gamma_7}}^{(0)}} + \\ & \mu_B^2 \frac{|\langle \Psi_{1\gamma_8}^a | \hat{L}_z + g_e \hat{S}_z | \Psi_{2\gamma_8}^a \rangle|^2}{W_{\Psi_{1\gamma_8}}^{(0)} - W_{\Psi_{2\gamma_8}}^{(0)}} + \mu_B^2 \frac{|\langle \Psi_{1\gamma_8}^a | \hat{L}_z + g_e \hat{S}_z | \Psi_{2\gamma_8}^b \rangle|^2}{W_{\Psi_{1\gamma_8}}^{(0)} - W_{\Psi_{2\gamma_8}}^{(0)}} + \\ & \mu_B^2 \frac{|\langle \Psi_{1\gamma_8}^a | \hat{L}_z + g_e \hat{S}_z | \Psi_{2\gamma_8}^c \rangle|^2}{W_{\Psi_{1\gamma_8}}^{(0)} - W_{\Psi_{2\gamma_8}}^{(0)}} + \mu_B^2 \frac{|\langle \Psi_{1\gamma_8}^a | \hat{L}_z + g_e \hat{S}_z | \Psi_{2\gamma_8}^d \rangle|^2}{W_{\Psi_{1\gamma_8}}^{(0)} - W_{\Psi_{2\gamma_8}}^{(0)}} \end{aligned} \quad (56)$$

Así, para cada espinor de campo cristalino del estado fundamental se tiene una expresión análoga, es decir, se tienen en total 4 expresiones. A partir del paso anterior, se evalúan todos los elementos

de matriz $\langle \Psi_{1\gamma 8}^i | \hat{L}_z + g_e \hat{S}_z | \Psi_j \rangle$ y se deducen expresiones generales para los coeficientes $W_i^{(2)}$. Posteriormente estas expresiones se usan para deducir una expresión para la contribución de van Vleck α_m a la susceptibilidad paramagnética. La ecuación general para α_m depende entonces de los parámetros Dq , ξ_n y p/q , agrupados en el parámetro ϵ , que es específico de cada compuesto. Estos parámetros se obtienen de las medidas experimentales μ_{eff} , Δ_1 y Δ_2 usando la teoría relativista de campo cristalino desarrollada en (Pérez-Torres, 2025). Finalmente, los valores calculados de α_m para cada compuesto, ReF_6 , $\text{Ba}_2\text{NaOsO}_6$ y Rb_2TaCl_6 , se comparan con los respectivos valores experimentales reportados en la literatura.

6. Resultados y Discusión

Del marco teórico descrito anteriormente, específicamente de la definición de los coeficientes de Zeeman de segundo orden y de los espinores de campo cristalino, es posible derivar el siguiente resultado:

$$W_{\Psi_{1\gamma 8}^a}^{(2)} = W_{\Psi_{1\gamma 8}^d}^{(2)} = \frac{-\mu_B^2 \left[\frac{2\sqrt{5}}{3} a_- + g_e \frac{2\sqrt{5}}{5} \left(\frac{a_-}{3} - \frac{b_-}{\sqrt{6}} \right) \right]^2}{\Delta_2} \quad (57)$$

$$W_{\Psi_{1\gamma 8}^b}^{(2)} = W_{\Psi_{1\gamma 8}^c}^{(2)} = 0 \quad (58)$$

donde g_e es el factor g de Landé del electrón libre (2,00231930436092(36)). Asumiendo $g_e \approx 2$, y empleando la parametrización de los espinores de campo cristalino en términos de ϵ en lugar de a_- y b_- , la susceptibilidad paramagnética de van Vleck se puede expresar como (resultado principal de esta tesis):

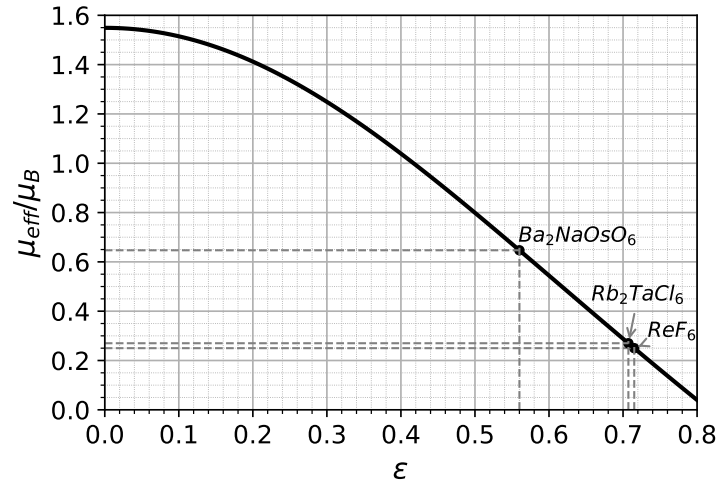
$$\alpha_m = \frac{N_A \mu_B^2}{\Delta_2} \frac{(12\epsilon + \sqrt{6})^2}{45(\epsilon^2 + 1)} \quad (59)$$

De forma análoga, es posible expresar el momento dipolar magnético en función de ϵ según la ecuación (Pérez-Torres, 2025):

$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{\frac{(33\epsilon^2 - 2\sqrt{6}\epsilon - 18)^2}{150(\epsilon^2 + 1)^2} + \frac{3(3\epsilon^2 - 2\sqrt{6}\epsilon + 2)^2}{50(\epsilon^2 + 1)^2}} \mu_B \quad (60)$$

En la práctica, se grafica μ_{eff} en función de ϵ y mediante interpolación se obtiene ϵ . Este procedimiento se muestra en la Figura 2 para los compuesto empleados en esta tesis.

Figura 2. Momento magnético efectivo en función de ϵ . Los valores de μ_{eff} experimentales para los compuestos Rb_2TaCl_6 , ReF_6 y $\text{Ba}_2\text{NaOsO}_6$ se muestran en la figura y permiten obtener el parámetro ϵ para cada uno de ellos.



Las ecuaciones auxiliares (Pérez-Torres, 2025):

$$\delta = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\epsilon} - \epsilon \right) \quad (61)$$

$$Dq = \left(1 + \frac{\delta}{\sqrt{\delta^2 + 1}} \right) \frac{\Delta_1}{12} - \frac{\Delta_2}{6} \quad (62)$$

$$\xi_{\text{nd}} = \frac{2\delta\Delta_1}{5\sqrt{\delta^2 + 1}} - \frac{4}{5}Dq \quad (63)$$

$$p/q = \frac{1}{2\delta\sqrt{6}} \left(\frac{5\xi_{\text{nd}}}{4Dq} + 1 \right) \quad (64)$$

permiten obtener el resto de parámetros de la teoría. La aplicación del formalismo derivado de la

Teoría de Campo Cristalino Relativista (RCFT) a la serie de metales de transición $5d^1$ proporciona información fundamental sobre la compleja interacción entre los campos electrostáticos de los ligandos y los efectos de un fuerte acoplamiento espín-órbita. La teoría se emplea de la siguiente manera: de las mediciones magnéticas, específicamente μ_{eff} , es posible obtener el parámetro ϵ el cual contiene todos los parámetros de la teoría (Dq , ξ_{nd} y p/q). Del parámetro ϵ se obtiene δ y de las transiciones ópticas Δ_1 y Δ_2 observadas se obtienen Dq , ξ_{nd} y finalmente p/q . La susceptibilidad paramagnética de van Vleck α_m se puede entonces predecir a partir de ϵ y Δ_2 , y compararse con el valor experimental. Adicionalmente, si sólo se conocen medidas magnéticas, es decir, tanto el momento magnético μ_{eff} como la susceptibilidad de van Vleck α_m , entonces a partir de ϵ (obtenido a partir de μ_{eff}) se puede predecir la transición óptica Δ_2 a partir de la expresión derivada en esta tesis para α_m . En la Tabla 2 se consolidan tanto los observables ópticos y magnéticos macroscópicos (μ_{eff} , Δ_1 , Δ_2) como los parámetros electrónicos microscópicos (Dq , ξ_{5d} , p/q , ϵ) deducidos mediante nuestras expresiones analíticas en forma cerrada.

Tabla 2. *Momento magnético efectivo μ_{eff} y transiciones ópticas Δ_1 y Δ_2 del compuesto molecular ReF_6 y los compuestos iónicos Rb_2TaCl_6 y $\text{Ba}_2\text{NaOsO}_6$. A partir de estos observables, se deducen la fuerza de campo cristalino Dq , la constante de acoplamiento espín-órbita ξ_{5d} , la relación relativista p/q y el parámetro ϵ .*

Compuesto	Cantidades medidas			Cantidades deducidas			
	μ_{eff}/μ_B	Δ_1/cm^{-1}	Δ_2/cm^{-1}	ϵ	Dq/cm^{-1}	ξ/cm^{-1}	p/q
$\text{Rb}_2\text{TaCl}_6^a$	0,27	25809,7	3226,2	0,7072	2329,8	1576,1	1,066
ReF_6	0,25 ^b	29430 ^c	5014,5 ^c	0,7151	2409,6	1877,8	1,180
$\text{Ba}_2\text{NaOsO}_6$	0,647(3) ^d	39198,5 ^e	4113,4 ^e	0,5600	4287,6	4761,8	0,796

Nota. ^aDatos tomados de Ishikawa et al., 2019. ^bDatos tomados de Selig et al., 1962. ^cDatos tomados de Bernstein y Meredith, 1976. ^dDatos tomados de Erickson et al., 2007. ^eDatos tomados de Agrestini et al., 2024.

Una de las características centrales de la formulación completamente relativista presentada en este trabajo es que los parámetros se definen en función de los espinores radiales de Dirac independientes $5d_{5/2}$ y $5d_{3/2}$. Mientras que los modelos de campo cristalino no relativistas capturan tradicionalmente la reducción covalente a través de un factor de reducción orbital fenomenológico (k), en nuestro marco RCFT estas modificaciones espaciales y de enlace se representan de manera

más física e implícita mediante la constante de acoplamiento espín-órbita efectiva ξ_{5d} y la relación relativista p/q . El parámetro p/q actúa como una medida directa de la diferenciación radial y el “respiro orbital” (orbital breathing) inducido por las correcciones relativistas bajo un entorno octaédrico. Como se observa en la Tabla 2, el complejo iónico Rb_2TaCl_6 exhibe una relación relativista $p/q = 1,066$, una fuerza de campo cristalino moderada $Dq = 2329,8 \text{ cm}^{-1}$ y una constante de acoplamiento espín-órbita $\xi_{5d} = 1576,1 \text{ cm}^{-1}$. Este comportamiento es totalmente consistente con un centro de coordinación de ion único altamente localizado y relativamente ideal, donde el parámetro de mezcla $\epsilon = 0,7072$ satisface con notable precisión las restricciones esperadas para configuraciones d^1 aisladas en hexaclorometalatos. Por el contrario, para el fluoruro molecular en fase gaseosa ReF_6 , la relación relativista aumenta de forma notoria a $p/q = 1,180$, acompañada de un incremento en el acoplamiento espín-órbita ($\xi_{5d} = 1877,8 \text{ cm}^{-1}$) y una fuerza de campo de $Dq = 2409,6 \text{ cm}^{-1}$. Este incremento significativo en la relación p/q para el ReF_6 pone de manifiesto una marcada diferencia en la expansión radial entre las multiplicidades $j = 5/2$ y $j = 3/2$, lo que induce un entrelazamiento espacial más estricto de los espinores que encapsula con éxito las fuertes interacciones metal-ligando intrínsecas de los fluoruros moleculares covalentes. La validez de la aproximación de espín aislado de ion único puede ser auditada directamente al examinar los residuos entre los desdoblamientos energéticos calculados (Δ_2^{cal}) a partir de los datos de susceptibilidad magnética global y las mediciones espectroscópicas directas (Δ_2^{exp}), ver Tabla 3.

Tabla 3. *Susceptibilidad paramagnética de van Vleck (en unidades $\text{emu} \cdot \text{mol}^{-1}$), experimental α_m^{exp} y calculada α_m^{cal} , y número de onda de la transición $\Gamma_8(t_{2g}) \rightarrow \Gamma_7(t_{2g})$ experimental Δ_2^{exp} y calculado Δ_2^{cal} . Los errores relativos se muestran en paréntesis.*

Compuesto	$\alpha_m^{\text{exp}} \cdot 10^4$	$\alpha_m^{\text{cal}} \cdot 10^4$	$\Delta_2^{\text{exp}}/\text{cm}^{-1}$	$\Delta_2^{\text{cal}}/\text{cm}^{-1}$
Rb_2TaCl_6	1,92	1,43 (25 %)	3226,2	2419,7 (25 %)
ReF_6	0,87	0,93 (7 %)	5014,5	5323,6 (6 %)
$\text{Ba}_2\text{NaOsO}_6$	1,76	0,90 (50 %)	4113,4	2097,0 (49 %)

La comparación entre los valores calculados y experimentales para las variables α_m y Δ_2 no es independiente debido a que ambos se obtienen de la ecuación 59 y esto se ve reflejado en los porcentajes de error idénticos. Sin embargo, esta comparación funciona para observar más fácilmente

las discrepancias obtenidas.

Para el entorno molecular del ReF_6 , el modelo demuestra una capacidad predictiva excepcional.

Utilizando el parámetro adimensional ajustado experimentalmente $\epsilon = 0,7151$ (obtenido de manera directa a través del momento magnético efectivo $\mu_{\text{eff}} = 0,25 \mu_B$), la inversión de la fórmula de susceptibilidad de van Vleck reproduce un valor de desdoblamiento energético Δ_2 que se alinea extraordinariamente bien con las transiciones ópticas reportadas. Esta concordancia sobresaliente subraya el vínculo mecánico-cuántico fundamental que existe entre el paramagnetismo independiente de la temperatura (TIP) macroscópico y las transiciones virtuales hacia el primer doblete de Kramers relativista excitado $\Gamma_7(t_{2g})$. De igual manera, para el cloruro en estado sólido Rb_2TaCl_6 , el modelo de ion único ofrece una correspondencia sumamente precisa entre la respuesta magnética y el desdoblamiento óptico ($\Delta_2 = 3226,2 \text{ cm}^{-1}$), confirmando que la física electrónica de un solo centro sigue siendo el mecanismo dominante que gobierna sus propiedades macroscópicas. En marcado contraste con los casos moleculares y diluidos, la doble perovskita $\text{Ba}_2\text{NaOsO}_6$ presenta una desviación severa y altamente informativa respecto al marco ideal de ion único de la RCFT. Para este sistema de osmio, el modelo extrae un parámetro de mezcla notablemente bajo ($\epsilon = 0,5600$), una fuerza de campo cristalino excepcionalmente elevada ($Dq = 4287,6 \text{ cm}^{-1}$) y una constante de acoplamiento espín-órbita de $\xi_{5d} = 4761,8 \text{ cm}^{-1}$ a partir de su momento medido de $\mu_{\text{eff}} = 0,647 \mu_B$. La brecha de energía calculada para la transición $\Gamma_8(t_{2g}) \rightarrow \Gamma_7(t_{2g})$ subestima drásticamente el valor experimental. Lejos de representar una falla en la deducción algebraica, esta marcada discrepancia funciona como una herramienta diagnóstica de perturbaciones colectivas. El modelo ideal de ion único asume explícitamente un centro de espín aislado confinado en una jaula de simetría O_h perfecta y libre de interacciones externas. Sin embargo, en la red concentrada de la doble perovskita $\text{Ba}_2\text{NaOsO}_6$, emergen dos perturbaciones de muchos cuerpos no despreciables que invalidan este escenario:

1. Interacciones interiónicas: Acoplamientos magnéticos multipolares y fuertes interacciones espín-espín entre centros de Os^{7+} vecinos, mediados por vías de superintercambio a través de los puentes de oxígeno de la red.

2. Distorsiones estructurales de la red: El sistema experimenta rupturas locales de simetría que lo alejan del entorno octaédrico ideal.

Cuando estos efectos colectivos entran en juego, los elementos de matriz de Zeeman de segundo orden dejan de estar dictados puramente por los espinores de un solo centro. La susceptibilidad magnética macroscópica incorpora energías de correlación intersitio que mitigan o desplazan la contribución aparente de van Vleck del ion único. Por lo tanto, los residuos entre nuestras predicciones analíticas cerradas y los datos ópticos experimentales proporcionan a los investigadores un método directo y práctico para cuantificar la manifestación de fenómenos cuánticos cooperativos y desviaciones estructurales, sin la necesidad de recurrir a costosos flujos de trabajo computacionales ab initio.

7. Conclusiones

El desarrollo e implementación del formalismo fundamentado en la Teoría de Campo Cristalino Relativista (RCFT) para sistemas octaédricos con configuración electrónica nd^1 ($5d^1$) ha permitido alcanzar las siguientes conclusiones clave:

1. Se dedujo con éxito una expresión matemática exacta y en forma cerrada para la susceptibilidad paramagnética de van Vleck (α_m), superando las limitaciones impuestas por las parametrizaciones empíricas tradicionales de campo cristalino y los factores de reducción orbital de Stevens (k). La inclusión de los espinores de Dirac de cuatro componentes ($j = 5/2$ y $j = 3/2$) resolvió de manera explícita el acoplamiento espín-órbita intermedio en una base simétrica de doble grupo (O_h), vinculando directamente los observables macroscópicos magnéticos con los estados cuánticos microscópicos.
2. El parámetro adimensional de mezcla ϵ demostró ser una cantidad fundamental que unifica las propiedades ópticas y magnéticas del ion central. A través de este parámetro, se comprobó la relación analítica directa que existe entre el momento magnético efectivo (μ_{eff}) extraído mediante magnetometría SQUID y los desdoblamientos de energía espectroscópicos (Δ_1 y Δ_2), lo cual provee una metodología matemática robusta para estimar de forma precisa la constante de acoplamiento espín-órbita efectiva (ξ_{nd}) sin recurrir obligatoriamente a espectroscopías electrónicas de alta resolución.
3. El análisis de la relación relativista radial p/q permitió cuantificar con precisión el fenómeno de “respiro orbital” (*orbital breathing*). En el compuesto molecular ReF_6 , el incremento significativo de esta relación ($p/q = 1,180$) evidenció una marcada expansión diferencial entre las densidades radiales de los espinores $j = 5/2$ y $j = 3/2$ de Dirac, validando la capacidad del modelo para absorber de forma intrínseca los efectos del enlace covalente y la deslocalización electrónica metal-ligando bajo un esquema puramente relativista.
4. La aplicación del modelo analítico de ion único reveló un comportamiento excepcional y

predictivo en sistemas molecularmente aislados o magnéticamente diluidos como el ReF_6 y el Rb_2TaCl_6 , donde los residuos entre las energías teóricas y experimentales resultaron inferiores al 10 % y 30 %, respectivamente.

5. Se demostró que los residuos energéticos del modelo de ion único poseen una potente capacidad diagnóstica para auditar el entorno electrostático local en sistemas condensados. En el caso crítico de la doble perovskita concentrada $\text{Ba}_2\text{NaOsO}_6$, la severa subestimación del desdoblamiento óptico calculado (49 %) funcionó como un sensor directo de perturbaciones colectivas de muchos cuerpos. Esto evidenció de manera inequívoca la presencia de interacciones de superintercambio magnético interiónico mediadas por la red y de rupturas de la simetría octaédrica ideal, confirmando que el formalismo es capaz de aislar con pureza los efectos atómicos intrínsecos de aquellos de origen puramente cooperativo o estructural.

Referencias bibliográficas

- Agrestini, S., Borgatti, F., Florio, P., Frassinetti, J., Fiore Mosca, D., Faure, Q., Detlefs, B., Sahle, C. J., Francoual, S., Choi, J., Garcia-Fernandez, M., Zhou, K.-J., Mitrović, V. F., Woodward, P. M., Ghiringhelli, G., Franchini, C., Boscherini, F., Sanna, S., & Moretti Sala, M. (2024). Origin of Magnetism in a Supposedly Nonmagnetic Osmium Oxide. *Phys. Rev. Lett.*, *133*, 066501. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.133.066501>
- Ballhausen, C. (1962). *Introduction to Ligand Field Theory*. McGraw-Hill.
- Bernstein, E. R., & Meredith, G. R. (1976). Interactions in inorganic molecular crystals. Electronic spectra of ReF_6 pure and mixed crystals. *The Journal of Chemical Physics*, *64*(1), 375-403. <https://doi.org/10.1063/1.431933>
- Bethe, H. (1929). Term aufspaltung in Kristallen. *Annalen der Physik*, *395*, 133. [https://doi.org/https://doi.org/10.1002/andp.19293950202](https://doi.org/10.1002/andp.19293950202)
- Carlin, R. L. (1966). Paramagnetic susceptibilities. *Journal of Chemical Education*, *43*(10), 521. <https://doi.org/10.1021/ed043p521>
- Cong, R., Garcia, E., Forino, P. C., Tasseti, A., Allodi, G., Reyes, A. P., Tran, P. M., Woodward, P. M., Franchini, C., Sanna, S., & Mitrović, V. F. (2023). Effects of charge doping on Mott insulator with strong spin-orbit coupling, $\text{Ba}_2\text{Na}_{1-x}\text{Ca}_x\text{OsO}_6$. *Phys. Rev. Mater.*, *7*, 084409. <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.7.084409>
- Deutsch, J. L., & Poling, S. M. (1969). The determination of paramagnetic susceptibility by NMR: A physical chemistry experiment. *Journal of Chemical Education*, *46*(3), 167. <https://doi.org/10.1021/ed046p167>
- Erickson, A. S., Misra, S., Miller, G. J., Gupta, R. R., Schlesinger, Z., Harrison, W. A., Kim, J. M., & Fisher, I. R. (2007). Ferromagnetism in the Mott Insulator $\text{Ba}_2\text{NaOsO}_6$. *Phys. Rev. Lett.*, *99*, 016404. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.99.016404>
- Figgis, B., & Hitchman, M. (2000). *Ligand field theory and its applications* (1.^a ed.). Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

- Greiner, W. (2000). *Relativistic Quantum Mechanics. Wave Equations*. Springer.
- Griffiths, D., & Schroeter, D. F. (2018). *Introduction to Quantum Mechanics*. Cambridge University Press.
- Ishikawa, H., Takayama, T., Kremer, R. K., Nuss, J., Dinnebier, R., Kitagawa, K., Ishii, K., & Takagi, H. (2019). Ordering of hidden multipoles in spin-orbit entangled $5d^1$ Ta chlorides. *Phys. Rev. B*, *100*, 045142. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.100.045142>
- Kotani, M. (1949). On the Magnetic Moment of Complex Ions. (I). *Journal of the Physical Society of Japan*, *4*(4-6), 293-297. <https://doi.org/10.1143/JPSJ.4.293>
- Mugiraneza, S., & Hallas, A. M. (2022). Tutorial: a beginner's guide to interpreting magnetic susceptibility data with the Curie-Weiss law. *Communications Physics*, *5*(1). <https://doi.org/10.1038/s42005-022-00853-y>
- Nolting, W., & Ramakanth, A. (2009). *Quantum Theory of Magnetism*. Springer Berlin Heidelberg. <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/978-3-540-85416-6>
- Pérez-Torres, J. F. (2024). Relativistic Effects in Ligand Field Theory (I): Optical Properties of d^1 Atoms in O'_h Symmetry. *Inorg. Chem.*, *63*, 15016. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.4c01771>
- Pérez-Torres, J. F. (2025). Relativistic Effects in Ligand Field Theory (II): Optical and Magnetic Properties of d^1 Atoms in Cubic and Tetragonal Symmetries. *J. Phys. Chem. A*, *129*, 3844. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/acs.jpca.5c01052>
- Pyykkö, P. (1988). Relativistic effects in structural chemistry. *Chemical Reviews*, *88*(3), 563-594. <https://doi.org/10.1021/cr00085a006>
- Ranaut, D., & Mukherjee, K. (2023). Van Vleck paramagnetism and enhancement of effective moment with magnetic field in rare earth orthovanadate EuVO_4 . *Physics Letters A*, *465*, 128710. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.physleta.2023.128710>
- Selig, H., Cafasso, F. A., Gruen, D. M., & Malm, J. G. (1962). Magnetic Susceptibility of ReF_6 . *The Journal of Chemical Physics*, *36*(12), 3440-3444. <https://doi.org/10.1063/1.1732477>

- Truhlar, D. G., & Li, X. (2025). Introduction to Relativistic Electronic Structure Calculations [PMID: 40305422]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 129(19), 4301-4312. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.5c00859>
- van Vleck, J. H. (1978). Quantum mechanics-The key to understanding magnetism. *Rev. Mod. Phys.*, 50, 181-189. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.50.181>
- van Vleck, J. H. (1932). The theory of electric and magnetic susceptibilities. *Oxford University Press*.
- Vleck, J. H. V. (1928). On Dielectric Constants and Magnetic Susceptibilities in the New Quantum Mechanics Part III—Application to Dia- and Paramagnetism. *Phys. Rev.*, 31, 587. <https://doi.org/https://doi.org/10.1103/PhysRev.31.587>
- Xiang, H. J., & Whangbo, M.-H. (2007). Cooperative effect of electron correlation and spin-orbit coupling on the electronic and magnetic properties of Ba₂NaOsO₆. *Phys. Rev. B*, 75, 052407. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.052407>

Apéndices

Apéndice A Cálculo de coeficientes Zeeman de segundo orden

Para el cálculo algebraico de los los elementos de matriz $\langle \Psi_i | \hat{L}_z + g_e \hat{S}_z | \Psi_j \rangle$ se consideraron tres aproximaciones que se detallan a continuación.

1. El operador $\hat{L}_z + g_e \hat{S}_z$ se reescribe de la forma $\hat{J}_z + (g_e - 1)\hat{S}_z$ debido a que los espinos atómicos $\psi_{nkm}(\vec{r})$ son vectores propios del operador $\hat{J}_z$, es decir, cumplen la ecuación de valores propios $\hat{J}_z |\psi_{nkm}\rangle = m\hbar |\psi_{nkm}\rangle$, más no lo son de los operadores $\hat{L}_z$ y $\hat{S}_z$. Por lo tanto, los elementos de matriz se evalúan de la forma $\langle \Psi_i | \hat{J}_z | \Psi_j \rangle + (g_e - 1) \langle \Psi_i | \hat{S}_z | \Psi_j \rangle$. Además se asume que $g_e \approx 2$, por tanto $\hat{L}_z + g_e \hat{S}_z \approx \hat{J}_z + \hat{S}_z$.
2. Para el operador $\hat{S}_z$ se considera que la componente G de los espinos atómicos, también denominada componente pequeña, es despreciable y su contribución es igual a cero, por tanto, para todas las operaciones siguientes solo se tiene en cuenta la componente F , la cual a su vez es igual para $\kappa = 2$ y $\kappa = -3$. Por esta aproximación, todos los espinos atómicos compartirán la misma parte radial y por tanto el resultado del producto bracket entre ellos dependerá únicamente de la parte angular, por lo que se omitirá en el ejemplo presentado. Además, teniendo en cuenta que los vectores propios del operador $\hat{S}_z$ son

$$\alpha = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \beta = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (65)$$

Se adopta una notación alterna (Ballhausen, 1962), permitiendo evidenciar que a partir de esta aproximación se obtienen los valores propios de $\hat{S}_z$. Se muestra como ejemplo la expresión del espinor atómico $\psi_{n-3-\frac{3}{2}}$ en esta notación.

$$\psi_{n-3-\frac{3}{2}}(\vec{r}) = \frac{1}{r} \left(F_{n-3}(r) \begin{pmatrix} \sqrt{\frac{1}{5}} Y_{2-2}(\theta\phi) \\ \sqrt{\frac{4}{5}} Y_{2-1}(\theta\phi) \end{pmatrix} \right) = \frac{1}{r} F_{n-3}(r) \left(\sqrt{\frac{1}{5}} Y_{2-2}\alpha + \sqrt{\frac{4}{5}} Y_{2-1}\beta \right) \quad (66)$$

Para el operador $\hat{J}_z$ no es necesario realizar esta aproximación.

3. Solo se tendrán en cuenta los primeros estados excitados $\Psi_{1\gamma_7}^i$. El segundo estado excitado $\Psi_{2\gamma_8}^i$ no se tendrá en cuenta debido a que la energía de la transición Δ_1 es muy alta, por lo que la contribución de los coeficientes Zeeman de los espinos de campo cristalino $W_{\Psi_{2\gamma_8}^i}^{(2)}$ será despreciable.

A continuación se muestra el cálculo detallado del coeficiente $W_{\Psi_{1\gamma_7}^a}^{(2)}$, para el cual la ecuación 56 se reescribe de la siguiente forma

$$W_{\Psi_{1\gamma 8}^a}^{(2)} = \mu_B^2 \frac{|\langle \Psi_{1\gamma 8}^a | \hat{J}_z | \Psi_{1\gamma 7}^a \rangle + \langle \Psi_{1\gamma 8}^a | \hat{S}_z | \Psi_{1\gamma 7}^a \rangle|^2}{W_{\Psi_{1\gamma 8}^a}^{(0)} - W_{\Psi_{1\gamma 7}^a}^{(0)}} + \mu_B^2 \frac{|\langle \Psi_{1\gamma 8}^a | \hat{J}_z | \Psi_{1\gamma 7}^b \rangle + \langle \Psi_{1\gamma 8}^a | \hat{S}_z | \Psi_{1\gamma 7}^b \rangle|^2}{W_{\Psi_{1\gamma 8}^a}^{(0)} - W_{\Psi_{1\gamma 7}^b}^{(0)}} \quad (67)$$

Cada uno de los cuatro elementos de matriz presentes (dos con el operador $\hat{J}_z$ y dos con el operador $\hat{S}_z$) se calcula de manera independiente y finalmente se reemplazan en la ecuación 67.

$$\bullet \langle \Psi_{1\gamma 8}^a | \hat{J}_z | \Psi_{1\gamma 7}^a \rangle:$$

$$= \left[a_- \left(\sqrt{\frac{5}{6}} \langle \psi_{n-3\frac{5}{2}} | + \sqrt{\frac{1}{6}} \langle \psi_{n-3-\frac{3}{2}} | \right) - b_- \langle \psi_{n2-\frac{3}{2}} | \right] \hat{J}_z \left[-\sqrt{\frac{5}{6}} | \psi_{n-3\frac{3}{2}} \rangle + \sqrt{\frac{1}{6}} | \psi_{n-3-\frac{5}{2}} \rangle \right] \quad (68)$$

$$= 0 \quad (69)$$

$$\bullet \langle \Psi_{1\gamma 8}^a | \hat{S}_z | \Psi_{1\gamma 7}^a \rangle:$$

$$= \left[a_- \left(\sqrt{\frac{5}{6}} \langle Y_{22\alpha} | + \sqrt{\frac{1}{6}} \left(\sqrt{\frac{1}{5}} \langle Y_{2-2\alpha} | + \sqrt{\frac{4}{5}} \langle Y_{2-1\beta} | \right) \right) - b_- \left(-\sqrt{\frac{4}{5}} \langle Y_{2-2\alpha} | + \sqrt{\frac{1}{5}} \langle Y_{2-1\beta} | \right) \right] \hat{S}_z \left[-\sqrt{\frac{5}{6}} \left(\sqrt{\frac{4}{5}} | Y_{21\alpha} \rangle + \sqrt{\frac{1}{5}} | Y_{22\beta} \rangle \right) + \sqrt{\frac{1}{6}} | Y_{2-2\beta} \rangle \right] \quad (70)$$

$$= 0 \quad (71)$$

Los dos resultados anteriores se deben a que los espinores atómicos son vectores ortogonales entre si, por lo que $\psi_i^\dagger \psi_j = 0$ mientras que $\psi_i^\dagger \psi_i = 1$, lo cuál aplica también para los armónicos esféricos.

Los siguientes elementos de matriz no son ceros debido a que los respectivos espinores de campo cristalino tienen espinores atómicos en común.

$$\bullet \langle \Psi_{1\gamma 8}^a | \hat{J}_z | \Psi_{1\gamma 7}^b \rangle:$$

$$= \left[a_- \left(\sqrt{\frac{5}{6}} \langle \psi_{n-3\frac{5}{2}} | + \sqrt{\frac{1}{6}} \langle \psi_{n-3-\frac{3}{2}} | \right) - b_- \langle \psi_{n2-\frac{3}{2}} | \right] \hat{J}_z \left[-\sqrt{\frac{5}{6}} | \psi_{n-3-\frac{3}{2}} \rangle + \sqrt{\frac{1}{6}} | \psi_{n-3\frac{5}{2}} \rangle \right] \quad (72)$$

$$= -\left(-\frac{3}{2}\right) \sqrt{\frac{5}{6}} \sqrt{\frac{1}{6}} a_- + \left(\frac{5}{2}\right) \sqrt{\frac{1}{6}} \sqrt{\frac{5}{6}} a_- = \frac{2}{3} \sqrt{5} a_- \quad (73)$$

$$\bullet \langle \Psi_{1\gamma 8}^a | \hat{S}_z | \Psi_{1\gamma 7}^b \rangle:$$

$$\begin{aligned}
&= \left[a_- \left(\sqrt{\frac{5}{6}} \langle Y_{22\alpha} | + \sqrt{\frac{1}{6}} \left(\sqrt{\frac{1}{5}} \langle Y_{2-2\alpha} | + \sqrt{\frac{4}{5}} \langle Y_{2-1\beta} | \right) \right) - b_- \left(-\sqrt{\frac{4}{5}} \langle Y_{2-2\alpha} | + \sqrt{\frac{1}{5}} \langle Y_{2-1\beta} | \right) \right] \\
&\quad \hat{S}_z \left[-\sqrt{\frac{5}{6}} \left(\sqrt{\frac{1}{5}} |Y_{2-2\alpha}\rangle + \sqrt{\frac{4}{5}} |Y_{2-1\beta}\rangle \right) + \sqrt{\frac{1}{6}} |Y_{22\alpha}\rangle \right]
\end{aligned} \tag{74}$$

$$\begin{aligned}
&= -\frac{1}{2} \sqrt{\frac{1}{5}} \sqrt{\frac{5}{6}} \sqrt{\frac{1}{5}} \sqrt{\frac{1}{6}} a_- - \frac{1}{2} \sqrt{\frac{1}{5}} \sqrt{\frac{5}{6}} \sqrt{\frac{4}{5}} b_- - \left(-\frac{1}{2} \right) \sqrt{\frac{4}{5}} \sqrt{\frac{5}{6}} \sqrt{\frac{4}{5}} \sqrt{\frac{1}{6}} a_- \\
&+ \left(-\frac{1}{2} \right) \sqrt{\frac{4}{5}} \sqrt{\frac{5}{6}} \sqrt{\frac{1}{5}} b_- + \frac{1}{2} \sqrt{\frac{1}{6}} \sqrt{\frac{5}{6}} a_-
\end{aligned} \tag{75}$$

$$= \frac{2}{15} \sqrt{5} a_- - \frac{2}{5} \sqrt{\frac{5}{6}} b_- \tag{76}$$

Finalmente, se reemplazan en la ecuación 67 los elementos de matriz calculados:

$$W_{\Psi_{1\gamma 8}^a}^{(2)} = \mu_B^2 \frac{\left(\frac{2}{3} \sqrt{5} a_- + \frac{2}{15} \sqrt{5} a_- - \frac{2}{5} \sqrt{\frac{5}{6}} b_- \right)^2}{\Delta_2} \tag{77}$$

El cálculo de los coeficientes Zeeman de segundo orden restantes se realiza de manera análoga a la presentada, usando las respectivas definiciones para cada espinor de campo cristalino.