

01.68.07

C.N.E.A. Biblioteca	
ARCHIVO PUBLICACIONES	
NO 1	ARG 1968

NO SE PRESTA

CNEA - 212

REPUBLICA ARGENTINA

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA

---

DETERMINACION DE SIGNOS DE LOS PARAMETROS  
DEL HAMILTONIANO DE SPIN

por

Mario E. Foglio

---

BUENOS AIRES

1968

REPUBLICA ARGENTINA  
COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA



DETERMINACION DE SIGNOS DE LOS PARAMETROS  
DEL HAMILTONIANO DE SPIN

por

Mario E. Foglio



**BUENOS AIRES**

1968

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA  
DEPENDIENTE DE LA PRESIDENCIA DE LA NACION

## DETERMINACION DE SIGNOS DE LOS PARAMETROS DEL HAMILTONIANO DE SPIN

Mario E. Foglio\*

### 1. INTRODUCCION

El formalismo del hamiltoniano de spin (M.H.L. Pryce, Proc. Phys. Soc. (London) A63 25 (1950); A. Abragam, M.H.L. Pryce, Proc. Roy. Soc. (London) A205 135 (1951)) es bien conocido: su objeto es describir algunas propiedades (y en especial la energía) de los autoestados cercanos al fundamental de ciertos sistemas (vgr. un ion paramagnético en un cristal). Este formalismo consiste esencialmente en obtener un operador: el hamiltoniano de spin, tal que sus autovalores den con buena aproximación, los niveles de energía de esos autoestados del sistema; este operador actúa sobre un espacio vectorial cuya dimensión coincide con ese número de estados. El hamiltoniano de spin se expresa usando productos de matrices de momentos angulares de dimensión adecuada, multiplicados por parámetros que pueden ser función lineal del campo magnético. El cálculo teórico de estos parámetros se hace por perturbaciones, teniendo en cuenta hasta el segundo orden la contribución de los estados excitados que no están descriptos por el hamiltoniano de spin. Como consecuencia de este formalismo no es necesario considerar esos estados excitados para cada campo magnético: es suficiente diagonalizar el hamiltoniano de spin para cada campo, con lo cual se obtienen los niveles de energía en segundo orden. Este formalismo permite calcular las probabilidades de transición entre los estados descriptos, debidas a la interacción con radiación electromagnética.

Desde el punto de vista experimental, el hamiltoniano de spin permite describir los niveles de energía de los estados considerados, para una infinidad de campos magnéticos, usando solamente un pequeño número de parámetros. Cuando

---

\* Centro Atómico Bariloche-Comisión Nacional de Energía Atómica.  
Instituto de Física "Dr. José A. Balseiro"-Universidad Nacional de Cuyo-C.N.E.A.

se determinan en esta forma los parámetros del hamiltoniano de spin de un sistema, queda a veces la duda de si no existe otro conjunto de parámetros que represente igualmente bien los resultados medidos y en particular, si se pueden fijar los signos. Vamos a mostrar que, en general, pueden asignarse distintos signos a los parámetros, sin alterar los autovalores de energía del hamiltoniano de spin (H.S.), pero que mediante otros datos experimentales (absorción de microondas circularmente polarizadas, conocimiento de la simetría del ion magnético), es posible mediante convenciones útiles fijar los valores relativos de los signos de algunos parámetros. Esta propiedad ya ha sido demostrada por M.H.L. Pryce (Phys. Rev. Letters 3 375 (1959)) para spin efectivo  $S = \frac{1}{2}$ ; aquí la generalizaremos para cualquier valor del spin. Además discutiremos en más detalle el problema para simetría axial, mostrando lo que sucede con las expresiones de los autovalores del H. S. obtenidos en segundo orden de cálculo de perturbaciones para algunas direcciones privilegiadas del campo magnético, al hacer los cambios de signo mencionados arriba. El objeto de esto último es solamente el de apreciar en un caso concreto, cómo se cumplen las propiedades demostradas en general. Mostraremos también que no se pueden encontrar los signos relativos de  $g_{\parallel}$  y  $g_{\perp}$  ó de  $A_{\parallel}$  y  $A_{\perp}$  con las experiencias usuales de resonancia magnética en líquidos poco viscosos, a pesar de que las fórmulas usuales parecen indicar lo contrario. Finalmente, consideraremos la posibilidad de cambiar el signo de  $g_x$ ,  $g_y$ ,  $g_z$  por una transformación similar a las arriba mencionadas, y cómo esta propiedad no contradice la posibilidad de determinar ese signo experimentalmente.

## 2. CAMBIO DE SIGNO DE PARES DE PARAMETROS SIMILARES

Tomaremos como punto de partida el siguiente hamiltoniano:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_Z + \mathcal{H}_S + \mathcal{H}_I + \mathcal{H}_Q + \mathcal{H}_{ZN} \quad 2.1$$

en donde

$$\mathcal{H}_Z = \beta [ g_x H_x S_x + g_y H_y S_y + g_z H_z S_z ]$$

$$\mathcal{H}_S = D [ S_z^2 - S(S+1)/3 ]$$

$$\mathcal{H}_I = A_x S_x I_x + A_y S_y I_y + A_z S_z I_z$$

$$\mathcal{H}_Q = P [I_z^2 - I(I+1)/3] \quad 2.2$$

$$\mathcal{H}_{ZN} = \mu_x H_x I_x + \mu_y H_y I_y + \mu_z H_z I_z$$

Estos operadores actúan en un espacio vectorial de dimensión  $(2S+1)(2I+1)$ , que llamaremos "Espacio Vectorial del Hamiltoniano de Spin" (E.V.H. S.); una base de este espacio está dado por los vectores  $|M, m\rangle$  en donde

$$M = -S, -S+1, \dots, S; \quad m = -I, -I+1, \dots, I$$

Los operadores  $S_x, S_y, S_z$  están definidos por:

$$S_z |M, m\rangle = M |M, m\rangle$$

$$S_+ |M, m\rangle = \{(S-M)(S+M+1)\}^{1/2} |M+1, m\rangle$$

$$S_- |M, m\rangle = \{(S+M)(S-M+1)\}^{1/2} |M-1, m\rangle \quad 2.3$$

$$S_+ = S_x + i S_y$$

$$S_- = S_x - i S_y$$

La definición de los operadores  $I_x, I_y, I_z$  es la misma, pero intercambiando  $S$  y  $M$  por  $I$  y  $m$ .

Una transformación canónica está definida por un operador lineal y unitario  $T$  que hace corresponder a cada  $|M, m\rangle$  otro vector que llamaremos

$$| M, m \rangle^t \equiv T | M, m \rangle = \sum_{M' m'} \langle M' m' | T | M m \rangle | M' m' \rangle \quad 2.4$$

Interpretamos esta transformación suponiendo que a un dado estado del sistema físico corresponde  $| M, m \rangle$  en la primera representación y  $| M, m \rangle^t$  en la segunda.

Si a una magnitud física corresponde el operador  $A$  en la primera representación, le corresponde  $A^t = T A T^{-1}$  en la segunda. Esto asegura que todo elemento de matriz de  $A$  entre dos vectores que representan dos estados dados del sistema, es igual al elemento de matriz de  $A^t$  entre los dos vectores que representan al mismo par de estados del sistema en la nueva representación. Hay que notar que en las dos representaciones consideradas, usamos el mismo espacio vectorial para representar los estados del sistema, pero los vectores que corresponden a un dado estado de sistema son distintos en cada representación, y del mismo modo, a una magnitud dinámica le corresponden en las dos representaciones distintos operadores que actúan sobre el mismo espacio vectorial. Es inmediato entonces que si un H.S. representa bien los niveles de energía, se pueden obtener a partir de él y por medio de transformaciones canónicas, otros infinitos H.S. que tengan esos mismos niveles. La razón para preferir unos pocos de entre todos los H.S. posibles, estriba solamente en que la expresión de éstos es más sencilla y muestran las propiedades de simetría del ion magnético en forma evidente. Consideramos ahora una transformación particular, y luego definiremos otras cinco transformaciones canónicas de efecto similar. Sea

$$\langle M' m' | T_1 | M m \rangle = \delta_{M', -M} \delta_{m', m} \quad 2.5$$

Con la interpretación enunciada de las transformaciones canónicas, es claro el significado de la igualdades

$$\begin{aligned} S_z^t &= -S_z & I_j^t &= I_j \\ S_x^t &= S_x \\ S_y^t &= -S_y \end{aligned} \quad 2.6$$

y es inmediato que:

$$\begin{aligned}
 \mathcal{H}^t \equiv T \mathcal{H} T^{-1} = & \beta [-g_z H_z S_z + g_x H_x S_x - g_y H_y S_y] + \\
 & + D [S_z^2 - S(S+1)/3] + A_x S_x I_x - A_y S_y I_y - A_z S_z I_z + \quad 2.7 \\
 & + P [I_z^2 - I(I+1)/3] + \mu_x H_x I_x + \mu_y H_y I_y + \mu_z H_z I_z
 \end{aligned}$$

Vemos que definiendo:

$$\begin{aligned}
 g'_z = -g_z & \qquad g'_x = g_x & \qquad g'_y = -g_y \\
 A'_z = -A_z & \qquad A'_x = A_x & \qquad A'_y = -A_y \quad 2.8 \\
 D' = D & \qquad P' = P
 \end{aligned}$$

obtenemos en la nueva representación una expresión para  $\mathcal{H}^t$  formalmente igual a la de  $\mathcal{H}$ , pero reemplazando los parámetros sin prima por parámetros con prima.

Por otra parte  $\mathcal{H}^t$  es el transformado de  $\mathcal{H}$  por la transformación canónica  $T_1$ , y por lo tanto tiene iguales autovalores que  $\mathcal{H}$ , si bien el mismo autovalor corresponde a distintos vectores en las dos representaciones. Luego,  $\mathcal{H}$  y  $\mathcal{H}^t$  son dos operadores distintos sobre un mismo espacio vectorial, y tienen iguales autovalores. El interés del par  $\mathcal{H}$  y  $\mathcal{H}^t$  es que tienen la misma expresión en términos de  $S_j$ ,  $I_j$  salvo que los valores de algunos de los parámetros difieren en signo. Haremos una tabla con cuatro transformaciones canónicas que tienen esta propiedad; indicando para los parámetros con prima del H.S. transformado, el signo respecto del parámetro sin prima.

TABLA I

$\langle M' m'   T_a   M m \rangle$	a	$g'_x$	$g'_y$	$g'_z$	$\mu'_x$	$\mu'_y$	$\mu'_z$	$A'_x$	$A'_y$	$A'_z$
$\delta_{M'_z - M} \delta_{m', m}$	1	+	-	-	+	+	+	+	-	
$(-1)^{S-M} \delta_{M'M} \delta_{m', m}$	2	-	-	+	+	+	+	-	-	+
$\delta_{M'M} \delta_{m', -m}$	3	+	+	+	+	-	-	+	-	-
$(-1)^{I-m} \delta_{M'M} \delta_{m', m}$	4	+	+	+	-	-	+	-	-	+

Las transformaciones canónicas definidas por  $T_1 T_3$  y por  $T_2 T_4$ , permiten cambiar el signo a  $g_y$  y  $g_z$  o a  $g_x$  y  $g_y$  respectivamente, dejando los  $A_j$  del mismo signo.

Vemos que incluso pidiendo la mayor simplicidad en la expresión formal, el H.S. no puede determinarse unívocamente a partir de sus autovalores, dado que el signo de sus parámetros puede elegirse con cierta arbitrariedad. Dado que las transformaciones canónicas que se han considerado son independientes del tiempo, la evolución temporal del sistema estará determinada por el H.S. transformado, que ya hemos visto puede escribirse en la forma dada por 2.1 y 2.2 si se absorben los distintos signos en los parámetros, tal como se ha hecho en 2.8 para la transformación  $T_1$ . Resulta entonces que si en una representación hay una cierta probabilidad de transición entre dos estados, en cada una de las otras representaciones que hemos considerado habrá dos estados con igual energía e igual probabilidad de transición entre ellos y el estudio de las probabilidades de transición no permitirá decidir entre los distintos signos de los parámetros.

Antes de seguir adelante, conviene aclarar lo siguiente:  $\mathcal{H}$  depende del campo magnético, y para cada campo magnético  $\underline{H}$  existe un H.S.

El estado del sistema real que corresponde a cada uno de los vectores de la base del E.V.H.S.; depende del campo (ver P.O. Lowdin, J. Chem. Phys. 19 1396 (1951); M.H.L. Pryce Phys. Soc. A63, 25 (1950)), si bien esta dependencia es muy débil. Como consecuencia, aunque para un  $\underline{H}$  dado un autoestado del sistema está representado por una combinación lineal de los vectores de la base del E.V.H.S., esto no implica que ese estado real sea igual a esa misma combinación lineal de los estados del sistema real que corresponden a la base de los vectores, para otro campo magnético  $\underline{H}'$ . La diferencia entre ese par de estados reales, es sin embargo pequeña para los campos magnéticos usuales y puede despreciarse en general. Cuando se desprecian estas diferencias, puede usarse el H.S. para estudiar la evolución temporal del sistema. En caso contrario, el estado inicial del sistema real no podrá en general expresarse como combinación lineal de los estados del sistema real, que corresponden a autoestados del hamiltoniano de spin para el campo magnético a que está sometido el sistema real. Los apartamientos son por supuesto muy pequeños, y de un orden en el término Zeeman superior al que aparece cuando se desprecian las diferencias discutidas.

Pasamos ahora al problema de reexpresar el H.S. cuando se cambia el sistema de coordenada (S.C.) en que se dan las componentes del campo magnético. La solución es obvia: basta expresar las componentes viejas de  $\underline{H}$  en función de las nuevas componentes, y reemplazar en el H.S.; este procedimiento sigue dando correctamente los niveles de energía y las probabilidades de transición, lo cual expresa la covariancia de las dos descripciones respecto de la transformación de coordenadas. Conviene sin embargo, hacer simultáneamente una transformación canónica, de modo que cuando la rotación coincida con una de las operaciones que a campo magnético nulo dejan el sistema invariante, se tenga la misma expresión formal del H.S., con lo cual la covariancia de las dos descripciones resulte evidente. Para ello conviene recordar la transformación canónica que hace corresponder a cada una de las componentes del momento angular, según uno de los ejes de un S.C., el mismo operador antes y después de una rotación  $R$  de ese S.C.. Designaremos genéricamente  $P_R$  al operador lineal que determina esa transformación canónica.

Para aclarar esto, recordemos que en una representación dada, la componente del momento angular respecto a una dirección cualquiera, es igual a la combinación lineal de los momentos angulares respecto a tres ejes ortogonales que tiene como coeficiente los cosenos directores de esa dirección respecto a los tres ejes (E.P. Wigner, Group Theory, Academic Press (1959) pag. 232). Luego, si tenemos dos sistemas de coordenadas y llamamos  $x, y, z$  a los ejes de uno, y a los del otro  $x', y', z'$  se cumple que

$$J_i = \sum_j D_{ji}(R) J_j, \quad 2.9$$

donde  $D_{ji}(R)$  es el coseno director del eje  $i$  respecto al eje  $j'$ , y  $R$  es la rotación (definida por ángulos de Euler  $\alpha, \beta, \gamma$ ) que transforma el S.C.  $x$  y  $z$  en el S.C.  $x'$  y  $z'$ .

La propiedad que define al operador  $P_R$  discutido más arriba es entonces

$$P_R J_i P_R^{-1} = J_i \quad 2.10$$

Como la existencia de  $P_R$  está demostrada (Wigner, loc. cit.), podemos aplicar 2.10 a 2.9

$$P_R J_i P_R^{-1} = \sum_j D_{ji}(R) J_j \quad 2.11$$

El operador  $J_i$  corresponde en la nueva representación a la componente de  $\underline{J}$  según el eje  $i$  del nuevo S.C. (eje  $i'$ ) y en la vieja representación a la componente de  $\underline{J}$  según el eje  $i$  del viejo S.C.; el operador  $P_R S_i P_R^{-1}$  es en la nueva representación el operador del momento angular según el eje  $i$  del viejo S.C.

Como los elementos de matriz de  $S_i$  (ver 2.3) son iguales a los de  $J_i$  en la representación usual, existe en el E.V.H.S. una transformación canónica  $P_R$  para cada  $R$  con la propiedad discutida arriba (2.10); la fórmula 2.11 está dada en función de  $\alpha, \beta, \gamma$  en 5.1. Estos  $P_R$  se obtienen unívocamente de las reglas usuales de transformación de funciones de onda frente a rotaciones (E.P. Wigner, Group Theory Academic Press, 1959, pag. 223).

Similarmente, existe una transformación canónica que tiene ese mismo efecto sobre los tres operadores  $I_i$ .

Es siempre posible asignar los vectores del E.V.H.S. a los estados reales del sistema, de modo que el H.S. en esa representación tenga la propiedad buscada más arriba: al expresar las componentes del  $\underline{H}$  en un nuevo S.C. rotado

respecto al original por la operación  $R$ , que deja al sistema invariante (para campo nulo) y hacer la transformación canónica determinada por el  $P_R$  definido arriba, el nuevo H.S. tiene la misma expresión formal que en la primer representación, cuando se refiere el  $\underline{H}$  al S.C. original.

¿ Qué sucede si antes de rotar el S.C. se hace alguna transformación canónica determinada por el operador  $T$  ? En ese caso, en lugar de asignar  $P_R$  a la rotación  $R$  del S.C., habrá que asignarle  $P_R^t = T P_R T^{-1}$  y en lugar de 2.9 se tiene:

$$P_R^t S_i^t (P_R^t)^{-1} = \sum_j D_{ji}(R) S_j^t \tag{2.12}$$

Si en el sistema transformado por  $T$  reemplazamos los  $S_i^t$  en el H.S. antes y después de la rotación  $R$  por su expresión en función de los  $S_i$ , la covariancia respecto a la transformación  $R$  será evidente; por ejemplo, tomando  $T = T_1$  (ver Tabla I) se tiene, expresando los  $S_i^t$  en función de los  $S_i$ :

$$P_R^t S_x (P_R^t)^{-1} = D_{xx}(R) S_x - D_{yx}(R) S_y - D_{zx}(R) S_z$$

$$P_R^t S_y (P_R^t)^{-1} = -D_{xy}(R) S_x + D_{yy}(R) S_y + D_{zy}(R) S_z \tag{2.13}$$

$$P_R^t S_z (P_R^t)^{-1} = -D_{xz}(R) S_x + D_{yz}(R) S_y + D_{zz}(R) S_z$$

Para dar un ejemplo consideramos un sistema donde  $z$  es un eje tetragonal, y sea  $R$  una rotación en  $\pi/2$  alrededor del eje  $z$ , con lo cual  $H'_x = H_y$ ,  $H'_y = -H_x$ . Los  $H'_j$  son los componentes de  $H$  en el nuevo S.C. Si elegimos la representación original en la forma habitual, para lo cual

$$P_R S_x P_R^{-1} = -S_y \quad ; \quad P_R S_y P_R^{-1} = S_x \tag{2.14}$$

Vemos que

$$\begin{aligned} P_R [g_{\perp} (H_x S_x + H_y S_y)] P_R^{-1} &= g_{\perp} (-H_x S_y + H_y S_x) = \\ &= g_{\perp} (H'_y S_y + H'_x S_x) \end{aligned} \quad 2.15$$

Si en cambio pasamos primeramente a otra representación usando el operador  $T_1$  (ver Tabla I), se tiene:

$$P_R^t S_x (P_R^t)^{-1} = S_y \qquad P_R^t S_y (P_R^t)^{-1} = -S_x \quad 2.16$$

$$\begin{aligned} P_R^t [g_{\perp} (H_x S_x - H_y S_y)] (P_R^t)^{-1} &= \\ &= g_{\perp} (H_x S_y + H_y S_x) = g_{\perp} (-H'_y S_y + H'_x S_x) \end{aligned} \quad 2.17$$

Vemos que la covariancia del operador de interacción Zeeman, correspondiente a la componente de  $\underline{H}$  perpendicular al eje  $z$ , respecto de la rotación  $\pi/2$  alrededor de este eje, es también cierta en la nueva representación, obtenida de la original por la transformación canónica definida por  $T_1$ . Por supuesto, es siempre preferible elegir la primera representación, en donde esa covariancia se nota a primera vista en el H.S., cuando los  $S_j$  se transforman igual que los vectores unitarios según el eje  $j$ .

En síntesis: si en un sistema de simetría axial, queremos escribir la parte considerada del H.S. en la forma

$$\beta g_{\perp} (H_x S_x + H_y S_y)$$

es necesario elegir convenientemente la representación, o sea la correspondencia entre los vectores del E.V.H.S. y los estados reales del sistema.

Dado que en general no es posible determinar estos últimos directamente, todo esto tiene aplicación directa para los cálculos teóricos de las constantes del H.S., en que cada función de onda calculada teóricamente se hace corresponder a un vector del E.V.H.S.

Vemos que si pudiéramos determinar experimentalmente el signo de  $g_x g_y g_z$ , la convención  $g_x = g_y$  (si el eje  $z$  es un eje de simetría axial) determina unívocamente el signo de  $g_z$ . En este sentido es que hay que interpretar las determinaciones absolutas del signo de  $g_z$  o las determinaciones de los signos relativos de  $D$  y  $g_z$ : en ambos casos se supone que  $g_x = g_y$ , lo cual hemos visto, es solamente una convención. En cambio el valor absoluto del signo de  $D$  no depende de ninguna convención especial y se puede determinar por la anisotropía de la susceptibilidad magnética (W. Low, *Paramagnetic Resonance in Solids*, Academic Press (1960) pag 75; B. Bleaney, D. J. E. Ingram, *Proc. Roy. Soc. A205* 336 (1951)).

El valor absoluto del signo de  $g_x g_y g_z$  puede determinarse por la absorción de microondas circularmente polarizadas. (Pryce, M.H.L., *Phys. Rev. Letters*, 3 375 (1959); Hutchison, C.A., Weinstock, B., *J. Chem. Phys.*, 32 56 (1960); Pake, G. *Paramagnetic Resonance*, (ed. Benjamín, 1962), pag. 40) y similarmente el de  $\mu_x \mu_y \mu_z$ .

En el caso de simetría cúbica (isotropía de  $g$ ) vale  $D = 0$ ; el signo de  $g_x g_y g_z$  todavía puede determinarse por absorción de microondas circularmente polarizadas, y nuevamente al atribuir valor absoluto al signo de los distintos  $g$  sólo tiene sentido por haber usado la convención  $g_x = g_y = g_z$ .

Se ve además, que para simetría axial, tratar de determinar experimentalmente el signo de  $g_{\perp}$  no tiene sentido, pues basta una redefinición de las fases de las funciones de onda (transf. canónica  $T_2$ ) para tener  $g'_x = -g_x$ ;  $g'_y = -g_y$ .

La discusión de estas convenciones tiene interés cuando se trata de comparar datos experimentales de  $g_j$ , con los valores calculados teóricamente para algún modelo.

Vemos que para poder comparar el signo del  $g$  calculado en un caso de simetría cúbica, con el signo medido de  $g_x g_y g_z$ , hay que cuidar que en el cálculo teórico sea  $g_x = g_y = g_z$ ; si esto no sucediera, hay que hacer una transformación canónica que nos lleve a esta situación. Para el caso de simetría axial, puede compararse el signo medido para  $g_x g_y g_z$  con el signo calculado para  $g_z$ , solamente si se tiene  $g_x = g_y$ , mientras que el signo  $g_{\perp}$  sólo tiene

sentido dentro del cálculo teórico, y depende de la elección de las fases de las autofunciones. Para menor simetría también pueden hacerse convenciones similares, pero no presenta ninguna ventaja pedir que el signo de dos de las  $g_j$  sean iguales.

Las expresiones de  $\mathcal{H}_S$  y de  $\mathcal{H}_Q$  son invariantes frente a las transformaciones canónicas consideradas, y por lo tanto D y P tienen signo bien definido, y debe ser posible en principio determinar esos signos; ya hemos visto como se puede proceder en el caso de D.

Respecto al signo de las ctes. de estructura hiperfina, vale el mismo tipo de razonamiento que para los factores  $g$ : tiene sentido hablar del signo de  $A_z$  para el caso de simetría axial o de isotropía, haciendo la convención de que  $A_x = A_y$  en el primer caso, y la  $A_x = A_y = A_z$  en el segundo caso, pero no tiene sentido hablar del signo de  $A_x = A_y$  en el caso de simetría axial, pues por la transformación canónica definida con  $T_4$ , (ver Tabla I) se puede expresar la interacción hiperfina cambiando el signo a  $A_x$  y  $A_y$  simultáneamente.

Sin embargo, mediante una nueva convención respecto a los signos relativos de  $\mu_x = \mu_y = \mu_{\perp}$  y  $g_x = g_y = g_{\perp}$  es posible definir el signo de  $A_x = A_y = A_{\perp}$  relativo de  $A_z$ ; vgr., pidiendo que los signos de  $\mu_{\perp}$  y de  $g_{\perp}$  sean iguales; cualquier transformación canónica que mantenga esta propiedad, mantiene el signo relativo de  $A_{\perp}$  respecto al de  $A_z$ .

Este tipo de resultado ha sido considerado por Bleaney (Phil. Mag. 44 441 (1951)): cuando se tiene en cuenta el término Zeeman nuclear, es posible determinar el signo de

$$P g_{\parallel} A_{\parallel} \mu_{\parallel}$$

y el signo de

$$P g_{\perp} A_{\perp} \mu_{\perp}$$

Si se hace la convención: signo  $g_{\perp} =$  signo  $\mu_{\perp}$ , es posible determinar el signo de  $P A_{\perp}$ . Si se hace la convención signo  $\mu_{\parallel} =$  signo  $\mu_{\perp}$  (lo cual es razonable si el "pseudocampo", es pequeño, Low, loc. cit. pag 72), se puede saber el signo de  $g_{\parallel} g_{\perp} A_{\parallel} A_{\perp}$ . En cada teoría se tiene bien determinado el signo de  $g_{\parallel} g_{\perp}$  con lo cual puede compararse el signo medido de  $A_{\parallel} A_{\perp}$  con el predicho por esa misma teoría.

## 3. ESTUDIO DE UN CASO PARTICULAR

En el libro de W. Low, (W. Low, loc. cit. pag. 71; B. Bleaney, D.J.E. Ingram, Proc. Roy. Soc. A205 336 (1951)), se discute la determinación de los signos relativos de  $A_z$  y de  $A_x = A_y$  respecto de D por resonancia electrónica; el signo relativo de  $A_z$  respecto de P, también se ha determinado por ese método para simetría axial (Bleaney, B., Llewellyn, P.M., Pryce, M.H.L., Hall, G.R., Phil. Mag. 45 992 (1954)). Vamos a considerar solamente el primer problema; la discusión correspondiente al signo de  $PA_z$  es del mismo tipo y no vale la pena repetirla en detalle.

Consideremos como hamiltoniano

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_Z + \mathcal{H}_S + \mathcal{H}_I \quad 3.1$$

Para el caso  $H_x = H_z = 0$ ;  $H_y = H$ , se tiene para la transición  $M - 1, m \rightarrow M, m$ , el siguiente valor del campo magnético necesario para que  $E_{Mm} - E_{M-1,m} = h \nu_0$  obtenido por cálculo de perturbaciones en 2º orden en una representación conveniente (calculando el término proveniente de D en primer orden solamente):

$$g \beta H = h \nu_0 - A_y m - [(A_z^2 + A_x^2) / 4 h \nu_0] [I(I+1) - m^2] - \\ - (A_x A_z / 2 h \nu_0) m (2M - 1) + D (M - 1/2)$$

siendo

$$g = |g_{\perp}| \quad 3.2$$

Si ponemos  $A_x = A_y = A_{\perp}$  y  $A_z = A_{\parallel}$  tendremos:

$$g \beta H = h \nu_0 - A_{\perp} m - [(A_{\parallel}^2 + A_{\perp}^2) / 4 h \nu_0] [I(I+1) - m^2] - \\ - (A_{\perp} A_{\parallel} / 2 \nu_0) m (2M - 1) + \frac{1}{2} D (2M - 1) \quad 3.3$$

mientras que poniendo  $A_x = A_y = -A_{\perp}$  ;  $A_z = +A_{\parallel}$

$$g \beta H = h \nu_0 + A_{\perp} m - [(A_{\parallel}^2 + A_{\perp}^2) / 4 h \nu_0] [I(I+1) - m^2] + \\ + (A_{\perp} A_{\parallel} / 2 h \nu_0) m (2M - 1) + \frac{1}{2} D (2M - 1) \quad 3.4$$

Vemos que basta poner  $-m$  en lugar de  $m$  en 3.4 para tener 3.3, o sea que los mismos niveles pueden ser descriptos igualmente bien usando  $A_{\perp}$  positivo o negativo. La línea que para un signo de  $A_{\perp}$  se asigna a  $+m$ , para el signo opuesto de  $A_{\perp}$  se asigna a  $-m$ , y no hay ninguna convención razonable que permita atribuir un signo a  $A_{\perp}$ , a menos que el efecto del término Zeeman nuclear  $\mathcal{H}_{ZN}$  sea observado (ver párrafo 2). En el caso del campo según el eje  $z$ , se obtienen resultados similares: en lugar de 3.2 se tiene (poniendo  $g = g_z$  positivo):

$$g \beta H = h \nu_0 - A_z m - [(A_x^2 + A_y^2)/4 g \beta H] [I(I+1) - m^2] - \\ - (A_x A_y / g \beta H) m (M - \frac{1}{2}) - D_z (2M - 1) \quad 3.5$$

Reemplazando  $A_x = A_y = A_{\perp}$ ,  $A_z = A_{\parallel}$

$$g \beta H = h \nu_0 - A_{\parallel} m - (A_{\perp}^2 / 2 g \beta H) (I(I+1) - m^2) - \\ - (A_{\perp}^2 / g \beta H) m (M - \frac{1}{2}) - D_z (2M - 1) \quad 3.6$$

mientras que reemplazando  $A_x = -A_y = A_{\perp}$ ,  $A_z = -A_{\parallel}$

$$g \beta H = h \nu_0 + A_{\parallel} m - (A_{\perp}^2 / 4 g \beta H) [I(I+1) - m^2] + \\ + (A_{\perp}^2 / g \beta H) m (M - \frac{1}{2}) - D_z (2M - 1) \quad 3.7$$

Poniendo  $-m$  en lugar de  $m$  en 3.7 se obtiene 3.6, luego no es posible decidir entre los dos conjuntos de signos. Sin embargo, la convención razonable  $A_x = A_y$  elimina la fórmula 3.7, con lo cual puede determinarse el signo de  $D A_z$  usando 3.6 (W. Lowloc. cit. pag. 72).

#### 4. CASO DE LA RESONANCIA EN LIQUIDOS

Cuando se tiene un complejo magnético disuelto en un líquido poco viscoso, puede observarse a veces un espectro de resonancia magnética electrónica, cuyas líneas están descritas por un H.S. isotrópico que puede escribirse:

$$\mathcal{H}_{is} = g_{is} H S_z + A_{is} S \cdot \underline{I} \quad 4.1$$

En 4.1 hemos supuesto que el campo magnético  $\underline{H}$  está según el eje  $z$  de un S.C. fijo al laboratorio. En las distintas deducciones (H.M. Mc Connel, J. Chem. Phys. 25 709 (1956)), (N. Kivelson, J. Chem. Phys. 33 1094 (1960)), se muestra que  $g_{is} = \bar{g}$  y  $A_{is} = \bar{A}$  donde

$$\bar{g} = (g_{\parallel} + 2 g_{\perp}) / 3 \quad 4.2$$

$$\bar{A} = (A_{\parallel} + 2 A_{\perp}) / 3$$

Basándose en estas fórmulas, se suele encontrar en la literatura (Garif'yanov, N.S., Fedotov, V.N., Zhurnal Structurnei Khimii 3 M711-712 (1962); Maki, A.H., Mc Garvey, B.R.; J. Chem Phys. 29 31 (1958)) el siguiente razonamiento: conocidos los valores de  $|g_{\parallel}|$ ,  $|g_{\perp}|$ ,  $|A_{\parallel}|$  y  $|A_{\perp}|$ , como el espectro en líquidos permite determinar  $\bar{g}$  y  $\bar{A}$ , es posible obtener los signos de  $g_{\parallel}$ ,  $g_{\perp}$  y de  $A_{\parallel}$ ,  $A_{\perp}$  (o sea los signos relativos de los parámetros en cada par). La posibilidad de determinar los signos de  $g_{\parallel}$ ,  $g_{\perp}$  y de  $A_{\parallel}$ ,  $A_{\perp}$  contradice nuestros resultados anteriores, que mostraban que a menos que se mida el efecto del término Zeeman nuclear, los signos de  $g_{\perp}$  y  $A_{\perp}$  son totalmente arbitrarios y dependen solamente de la elección de fases de las autofunciones del H.S. (ver Tabla I). Resolveremos esta discrepancia, mostrando que las expresiones de  $g_{is}$  y  $A_{is}$ , no están dadas por 4.2 sino que:

$$|g_{is}| = (|g_{\parallel}| + 2|g_{\perp}|) / 3$$

4.3

$$|A_{is}| = (|A_{\parallel}| + 2|A_{\perp}|) / 3$$

lo cual no permite determinar los signos de  $g_{\parallel}$ ,  $g_{\perp}$  y de  $A_{\parallel}$ ,  $A_{\perp}$  a partir de las mediciones en el líquido. Para ello consideremos la deducción que lleva a 4.2. En ella se toma un S.C. fijo al complejo para expresar su H.S., usando los operadores  $S_x, S_y, S_z; I_x, I_y, I_z$ .

Luego se expresa el campo  $\underline{H}$  en este H.S. usando las componentes respecto a un S.C. fijo al laboratorio, eligiendo por conveniencia el eje  $z$  como la dirección del campo magnético estático. Se hace ahora la transformación canónica definida por  $P_R$  (ver párrafo 2), siendo  $R$  la rotación que transforma el S.C. fijo al complejo en el S.C. fijo al laboratorio. En este caso  $P_R$  actúa en la misma forma sobre los operadores  $S_i$  y sobre los  $I_i$ . Resulta entonces que el H.S. de todas las moléculas del complejo están expresadas en función de operadores independientes de la orientación molecular. En cambio, los coeficientes que afectan a estos operadores, son funciones complicadas de los ángulos de Euler que determinan la orientación de cada molécula. El H.S. se separa en forma natural:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1$$

4.4

donde  $\mathcal{H}_0$  está definido por 4.1 y 4.2. El operador  $\mathcal{H}_1$  es una función complicada de los ángulos, y cada uno de sus términos está multiplicado por  $(g_{\parallel} - g_{\perp})$  o por  $(A_{\parallel} - A_{\perp})$ . El paso siguiente en la deducción, consiste en hacer un cálculo de perturbaciones, tomando a  $\mathcal{H}_1$  como perturbación. Se obtiene que la posición de las líneas está esencialmente determinada por  $\mathcal{H}_0$ , mientras que  $\mathcal{H}_1$  influye en la forma de las líneas.

Esta deducción requiere que  $|g_{\parallel} - g_{\perp}| \ll |\bar{g}|$  y  $|A_{\parallel} - A_{\perp}| \ll |\bar{A}|$ . Cuando los módulos de  $g_{\parallel}$  y  $g_{\perp}$  difieren poco, y lo mismo pasa con  $A_{\parallel}$  y  $A_{\perp}$ , la condición de validez requiere que  $g_{\parallel} g_{\perp}$  y  $A_{\parallel} A_{\perp}$  sean positivos. En cambio, si  $g_{\parallel} g_{\perp}$  es negativo, la primera condición ya no se cumple, y  $\mathcal{H}_0$  no tiene porqué representar la posición de las líneas. Para extender los resultados anteriores al caso en que uno o ambos productos  $g_{\parallel} g_{\perp}$  y  $A_{\parallel} A_{\perp}$  sean negativos, basta hacer una transformación canónica distinta de la discutida arriba. Sea  $g_{\parallel} g_{\perp}$  positivo y  $A_{\parallel} A_{\perp}$  negativo; en lugar de definir la transformación canónica con  $\bar{P}_R$ , hay que usar  $\bar{P}_R T_4$  (ver Tabla I para la definición de  $T_a$ ). Con esto, en lugar de aparecer  $A_{\perp}$  en la fórmula transformada, aparece  $-A_{\perp}$ , y las condiciones de validez para el cálculo de perturbaciones se escriben:  $|A_{\parallel} + A_{\perp}| \ll |A_{\parallel} - 2A_{\perp}| / 3$

y la misma condición que antes para  $g_{\parallel}$  y  $g_{\perp}$ . Se ve que si los módulos de  $A_{\parallel}$   $A_{\perp}$  difieren poco, la nueva condición de validez se cumple si  $A_{\parallel}$   $A_{\perp}$  es negativo. Para los otros casos posibles la generalización es obvia: si sólo  $g_{\parallel}$   $g_{\perp}$  es negativo, se usa  $P_R T_4 T_2$  en lugar de  $P_R$ ; si tanto  $g_{\parallel}$   $g_{\perp}$  como  $A_{\parallel}$   $A_{\perp}$  son negativos, en lugar de  $P_R$  se usa  $P_R T_2$ . De todo esto se concluye, que las expresiones válidas para  $g_{is}$  y  $A_{is}$  en 4.1 cumplen las relaciones 4.3, o sea que no es posible deducir los signos de  $g_{\parallel}$   $g_{\perp}$  y  $A_{\parallel}$   $A_{\perp}$  de las experiencias usuales de resonancia magnética en líquidos.

## 5. ESTUDIO DEL TERMINO ZEEMAN MAS GENERAL

Hemos dicho más arriba, que es posible determinar experimentalmente el signo de  $g_x$   $g_y$   $g_z$  por absorción de microondas circularmente polarizadas, lo cual parecería implicar que no existe una transformación canónica que permita en la nueva representación expresar el H.S. igual que en la representación original, pero con uno solo de los parámetros cambiado de signo. Vamos a mostrar que es posible hacer esta transformación canónica y a resolver la aparente paradoja que se presenta frente a la determinación experimental del signo de  $g_x$   $g_y$   $g_z$ . Usaremos el operador  $P_R$  que define la transformación canónica discutida en párrafo 2: su efecto sobre los  $S_i$  está dado en 2.11. Expresando  $D_{ji}(R)$  en función de los ángulos  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , que transforman el S.C.  $x$  y  $z$  en el nuevo S.C.  $x'$   $y'$   $z'$  se tiene

$$P_R S_x P_R^{-1} = (\cos \alpha \cos \gamma - \sin \alpha \cos \beta \sin \gamma) S_x \\ + (-\sin \alpha \cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha \sin \gamma) S_y + \sin \alpha \sin \beta S_z$$

$$P_R S_y P_R^{-1} = (\sin \alpha \cos \gamma + \cos \alpha \cos \beta \sin \gamma) S_x + \\ + (\cos \alpha \cos \beta \cos \gamma - \sin \alpha \sin \gamma) S_y - \cos \alpha \sin \beta S_z \quad 5.1$$

$$P_R S_z P_R^{-1} = \sin \beta \sin \gamma S_x + \sin \beta \cos \gamma S_y + \cos \beta S_z$$

La transformación inversa se obtiene reemplazando  $\alpha$  por  $-\gamma$ ,  $\beta$  por  $-\beta$  y  $\gamma$  por  $-\alpha$ , lo cual es obvio por el significado geométrico de estos ángulos.

Consideremos ahora la transformación canónica que se obtiene de aplicar sucesivamente los siguientes operadores lineales unitarios: primero  $P_R$ , después  $T_1$  (que corresponde a una  $P_R$  con  $\alpha = \gamma = 0$   $\beta = \pi$ ) y finalmente  $P_R^{-1}$ , que es la inversa de  $P_R$ , (correspondiente a ángulos de Euler  $\alpha'$   $\beta'$   $\gamma'$ ) o sea  $T = P_R^{-1} T_1 P_R$  luego  $T^{-1} = P_R^{-1} T_1^{-1} P_R$ . Tomamos por el momento solamente la parte Zeeman del H.S.

$$\mathcal{H}_{H_z}(\underline{H}) = g_x H_x S_x + g_y H_y S_y + g_z H_z S_z \quad 5.2$$

que escribimos indicando el campo magnético  $\underline{H}$  entre paréntesis. Elegimos  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$  tales que

$$\text{sen } \alpha = (g_x / g_{\perp}) \cos \varphi \quad , \quad \cos \alpha = - (g_y / g_{\perp}) \text{sen } \varphi \quad 5.3$$

$$\text{sen } \beta = (g_{\perp} / g) \text{sen } \theta \quad , \quad \cos \beta = (g_z / g) \cos \theta$$

en donde  $\theta$  y  $\varphi$  son los ángulos polares del campo  $\underline{H}$  tomando a  $z$  como eje polar, y

$$g_{\perp} = \{ g_x^2 \cos^2 \varphi + g_y^2 \text{sen}^2 \varphi \}^{1/2} \quad 5.4$$

$$g = \{ g_{\perp}^2 \text{sen}^2 \theta + g_z^2 \cos^2 \theta \}^{1/2}$$

Después de aplicar la transformación canónica determinada por  $P_R$  se tiene como paso intermedio:

$$P_R \mathcal{H}_z(\underline{H}) P_R^{-1} = g H S_z \quad 5.5$$

y finalmente

$$T \mathcal{H}_z(\underline{H}) T^{-1} = \{-\text{sen } \alpha' \text{ sen } \beta' S_x + \cos \alpha' \text{ sen } \beta' S_y - \cos \beta' S_z\} H g \quad 5.6$$

Poniendo

$$\text{sen } \beta' = (g_1/g) \text{sen } \theta \quad \cos \beta' = (g_z/g) \cos \theta \quad 5.7$$

$$\text{sen } \alpha' = -(g_x/g_1) \cos \varphi' \quad \cos \alpha' = (g_y/g_1) \text{sen } \varphi'$$

se obtiene

$$T \mathcal{H}_z T^{-1} = g_x H_x S_x + g_y H_y S_y - g_z H_z S_z \equiv \mathcal{H}_z(\underline{H}) \quad 5.8$$

Vemos que  $\gamma$  y  $\gamma'$  no aparecen en las fórmulas. Usaremos esta indeterminación para encontrar una  $T$  tal que la propiedad mencionada se cumpla también para campos  $\underline{H}'$  según la dirección  $\theta', \varphi'$  (o sea que se cumple para cualquier  $H$  en un plano determinado por las dos direcciones cuyos ángulos polares son  $\theta, \varphi$  y  $\theta', \varphi'$ ). Para ello, definimos primero

$$C_x = (g_x g_y / g_1) \text{sen } \theta' \text{sen } (\varphi' - \varphi)$$

$$C_y = (g_z / g g_1) \{ g_1^2 \cos \theta' \text{sen } \theta - (g_x^2 \cos \varphi' \cos \varphi + g_y^2 \text{sen } \varphi' \text{sen } \varphi) \text{sen } \theta' \cos \theta \} \quad 5.9$$

$$C_z = (1/g) \{ [g_x^2 \cos \varphi \cos \varphi' + g_y^2 \text{sen } \varphi \text{sen } \varphi'] \text{sen } \theta \text{sen } \theta' + g_z^2 \cos \theta \cos \theta' \}$$

tales que  $H' C_x$ ,  $H' C_y$  y  $H' C_z$  son los componentes del vector  $(g_x H'_x, g_y H'_y, g_z H'_z)$  respecto a los ejes  $x'$ ,  $y'$ ,  $z'$  de un sistema de coordenadas cartesianas que se obtiene del sistema original, girándolo en los ángulos de Euler

$$\alpha = \Phi + \pi/2 \quad , \quad \beta = \Theta \text{ y } \gamma = 0$$

Los ángulos  $\Theta$  y  $\Phi$  son los ángulos polares del vector  $(g_x H'_x, g_y H'_y, g_z H'_z)$  en el sistema de coordenadas original y en este S.C., los versores según  $x'$ ,  $y'$  y  $z'$  tienen la expresión:

$$x' : (-\text{sen } \Phi, \text{cos } \Phi, 0)$$

$$y' : (-\text{cos } \Theta \text{ cos } \Phi, -\text{cos } \Theta \text{ sen } \Phi, \text{sen } \Theta) \quad 5.10$$

$$z' : (\text{sen } \Theta \text{ cos } \Phi, \text{sen } \Theta \text{ sen } \Phi, \text{cos } \Theta)$$

Usando 5.9 se tiene:

$$T \mathcal{H}_z(\underline{H}') T^{-1} =$$

$$H' S_x \{ \text{sen } \Phi [C_x \text{ cos } \gamma'' + C_y \text{ sen } \gamma''] - \text{cos } \Phi \text{ cos } \Theta [-C_x \text{ sen } \gamma'' + C_y \text{ cos } \gamma'']$$

$$+ C_z \text{ cos } \Phi \text{ sen } \Theta \} +$$

5.11

$$+ H' S_y \{ -\text{sen } \Phi \text{ cos } \Theta [-C_x \text{ sen } \gamma'' + C_y \text{ cos } \gamma''] - \text{cos } \Phi [C_x \text{ cos } \gamma'' +$$

$$+ C_y \text{ sen } \gamma''] + C_z \text{ sen } \Phi \text{ sen } \Theta \} +$$

$$+ H' S_z \{ -\text{sen } \Theta [-C_x \text{ sen } \gamma'' + C_y \text{ cos } \gamma''] - \text{cos } \Theta C_z \}$$

donde hemos puesto  $\gamma'' = \gamma + \gamma'$ . Usando 5.10 junto con la propiedad de  $C_x, C_y, C_z$  de ser las componentes de  $(H'_x g_x, H'_y g_y, H'_z g_z)$  en el S.C. definido mas arriba se ve inmediatamente que la validez de las ecuaciones

$$C_y \operatorname{sen} \gamma'' + C_x \operatorname{cos} \gamma'' = -C_z \quad 5.12$$

$$C_x \operatorname{sen} \gamma'' - C_y \operatorname{cos} \gamma'' = -C_y$$

implica

$$T \mathcal{H}_z(H') T^{-1} = g_x H'_x S_x + g_y H'_y S_y - g_z H'_z S_z = \mathcal{H}_z^-(H') \quad 5.13$$

Las ecuaciones 5.12 son satisfechas por

$$\operatorname{sen}(\gamma + \gamma') = -2 C_x C_y / (C_x^2 + C_y^2) \quad 5.14$$

$$\operatorname{cos}(\gamma + \gamma') = (C_y^2 - C_x^2) / (C_x^2 + C_y^2)$$

y en ese caso, el término Zeeman del hamiltoniano de spin en la segunda representación será igual a  $\mathcal{H}_z^-(\underline{H}'')$ , para cualquier campo magnético  $\underline{H}''$  que esté en el plano determinado por  $\underline{H}$  y  $\underline{H}'$ .

Hemos mostrado que es posible hacer una transformación canónica, que transforme  $\mathcal{H}_z(\underline{H})$  en  $\mathcal{H}_z^-(\underline{H})$ , lo cual parecería implicar que no es posible determinar experimentalmente el signo de  $g_x g_y g_z$ . Del solo conocimiento de los niveles de energía, es evidente esa imposibilidad, en cuanto los dos H.S. tienen los mismos autovalores por estar relacionados por una transformación canónica. Nos preguntamos ahora si es posible hacer corresponder uno de esos dos H.S. a un sistema dado, determinado las probabilidades de transición cuando se pone un campo magnético variable en el tiempo: la respuesta dependerá de la forma en que varía ese campo magnético. En lo que sigue descompondremos el campo magnético  $\underline{H}(t)$  en una componente estática  $\underline{H}^0$  y otra  $\underline{H}_1(t)$  cuyo valor medio temporal supondremos nulo. Si consideramos un campo magnético  $\underline{H}(t)$  que se mantiene siempre en un plano dado y suponemos que en alguna

representación el sistema esté descrito por un H.S.  $\mathcal{H}_z$ , bastará hacer la transformación canónica descrita, tomando para  $\theta, \varphi$  y  $\theta', \varphi'$  las correspondientes a dos direcciones que determinen el plano en que se mueve  $\underline{H}(t)$ . En estas condiciones obtenemos  $\mathcal{H}_z^{\sim}(\underline{H}(t))$  en la nueva representación. Como la transformación canónica efectuada no depende del tiempo, también las probabilidades de transición se obtienen del H.S. transformado. Si en la representación original hay para campo igual a  $\underline{H}^{\circ}$  un par de estados con energías dadas y las probabilidades de transición entre ellos debidos a  $\underline{H}_1(t)$  están determinados por el operador que se obtiene introduciendo  $\underline{H}_1(t)$  en el H.S.  $\mathcal{H}_z$ , en la nueva representación habrá un par de estado con iguales energías, y las probabilidades de transición entre ellos estarán también determinados por el operador que se obtiene introduciendo  $\underline{H}_1(t)$  en el nuevo H.S. simbolizado por  $\mathcal{H}_z^{\sim}$ . Consecuentemente, no será posible decidir entre las dos expresiones posibles del H.S., cuando el campo magnético variable  $\underline{H}_1(t)$  y el estático  $\underline{H}^{\circ}$  están siempre en el mismo plano.

La situación cambia completamente si  $\underline{H}_1(t)$  y  $\underline{H}^{\circ}$  no se mantienen siempre en el mismo plano. En este caso la transformación canónica que transforma  $\mathcal{H}_z(\underline{H}(t))$  en  $\mathcal{H}_z^{\sim}(\underline{H}(t))$  es una transformación canónica dependiente del tiempo y llamaremos  $T(t)$  al operador unitario que la efectúa. En este caso, las probabilidades de transición entre un par de estados en la nueva representación, no estarán determinados por el operador que se obtiene reemplazando  $\underline{H}_1(t)$  en el H.S. transformado, sino que hay que sumarle  $\dot{T}(t) [T(t)]^{-1}$  a este operador. Esta propiedad se obtiene en forma inmediata: si la ecuación de evolución de un estado en una representación es:

$$i \hbar \dot{\Psi} = H \Psi \quad 5.15$$

y hacemos la transformación canónica que al estado determinado por  $\Psi$  en la primera representación hace corresponder el estado  $\Psi^t = T(t) \Psi$  en la nueva representación, tendremos para  $\Psi^t$  la ecuación de evolución

$$i \hbar \dot{\Psi}^t = i \hbar [\dot{T}(t) (T(t))^{-1} + T(t) H (T(t))^{-1}] \Psi^t \quad 5.16$$

En consecuencia, vemos que si  $\underline{H}_1(t)$  y  $\underline{H}^{\circ}$  no se mantienen en el mismo plano, será posible preferir el H.S. correspondiente a uno de los signos de  $g_x g_y g_z$  puesto que dará no solamente los niveles de energía, sino también las probabilidades de transición entre los distintos estados cuando se pone un campo variable  $\underline{H}_1(t)$ , que no se mantiene en el mismo plano que  $\underline{H}^{\circ}$ .

## 6. EXTENSION AL HAMILTONIANO DE SIMETRIA AXIAL GENERAL

El tratamiento usado en párrafo 5 para estudiar  $\mathcal{H}_z$  no puede extenderse al estudio del hamiltoniano de spin definido en 2.1, porque el operador  $\mathcal{H}_S + \mathcal{H}_I + \mathcal{H}_Q + \mathcal{H}_{ZN}$  no es invariante frente a la transformación canónica usada en párrafo 5. Sin embargo, si el hamiltoniano 2.1 tiene simetría axial ( $A_x = A_y = A_{\perp}$ ;  $g_x = g_y = g_{\perp}$ ;  $\mu_x = \mu_y = \mu_{\perp}$ ) es posible encontrar una transformación canónica que deje invariante  $\mathcal{H}_S + \mathcal{H}_Q + \mathcal{H}_I$  y transforme  $\mathcal{H}_Z + \mathcal{H}_{ZN}$  en  $\mathcal{H}_Z^- + \mathcal{H}_{ZN}^-$  donde

$$\mathcal{H}_{ZN}^-(\underline{H}) = \mu_x H_x I_x + \mu_y H_y I_y - \mu_z H_z I_z \quad 6.1$$

y  $\mathcal{H}_Z^-$  ha sido definido en 5.8.

Para obtener esta transformación canónica T consideramos primero aquella que transforma a los tres operadores  $S_j$ , y a los tres operadores  $I_j$  según la ley definida en 5.1. Ya hemos visto en párrafo 5 que estas transformaciones existen.

Cuando el campo magnético estático tiene ángulos polares  $\theta$ ,  $\varphi$  respecto al eje Z como eje polar, tomamos  $\alpha = 2\varphi$ ,  $\beta = \pi$ ,  $\gamma = 0$ . La regla de transformación 5.1 da

$$\begin{aligned} T S_x T^{-1} &= \cos 2\varphi S_x + \text{sen } 2\varphi S_y \\ T S_y T^{-1} &= \text{sen } 2\varphi S_x - \cos 2\varphi S_y \\ T S_z T^{-1} &= -S_z \end{aligned} \quad 6.2$$

y la misma ley para  $I_x, I_y, I_z$ . Cuando el hamiltoniano 2.1 tiene simetría axial resulta:

$$\begin{aligned} T \mathcal{H}(\underline{H}) T^{-1} &= \mathcal{H}_Z^-(\underline{H}) + \mathcal{H}_S + \mathcal{H}_I + \mathcal{H}_Q + \mathcal{H}_{ZN}^-(\underline{H}) \\ &\equiv \mathcal{H}^-(\underline{H}) \end{aligned} \quad 6.3$$

Se ve entonces, que si el  $\mathcal{H}$  de 2.1 (para simetría axial) describe los niveles de energía de un sistema,  $\mathcal{H}^-$  describe esos mismos niveles igualmente bien. Nuestro próximo paso será mostrar que el estudio de las probabilidades de transición inducidas por un campo oscilante  $\underline{H}_1 f(t)$ , de dirección fija, entre los niveles del sistema, tampoco permite describir cuál de los dos H.S. describe al sistema. En este caso la demostración será menos general que la del párrafo 5, pues se usarán las probabilidades de transición obtenidos por cálculo de perturbaciones dependiente del tiempo de primer orden (L. Schiff, Quantum Mechanics, Mc Graw-Hill 1949, pág. 191). Los estados entre los cuales se calcularán estas probabilidades de transición, serán las autofunciones exactas de  $\mathcal{H}$  ó  $\mathcal{H}^-$  definidos en 2.1 y 6.3, respectivamente, para simetría axial y cuando el campo magnético es el campo estático  $\underline{H}^0$ . Para hacer esta demostración consideraremos como operador de interacción el término Zeeman electrónico correspondiente al campo oscilante  $\underline{H}_1 f(t)$  y dejaremos de lado el término Zeeman nuclear, cuyo efecto es despreciable en las experiencias de resonancia magnética electrónica con un solo campo oscilante.

Consideremos las dos posibilidades de describir al sistema en una cierta representación con hamiltoniano  $\mathcal{H}(\underline{H}^0)$  e interacción  $\mathcal{H}_z(\underline{H}_1) f(t)$  (caso a) o bien con hamiltoniano  $\mathcal{H}^-(\underline{H}^0)$  e interacción  $\mathcal{H}_z^-(\underline{H}_1) f(t)$  (caso b), (este último caso equivale a tomar  $\mathcal{H}(\underline{H}^0)$  con el signo de  $g_z$  cambiado). Hemos ya visto que para cada  $\underline{H}^0$ , existe una transformación canónica  $T$  con la propiedad:

$$T \mathcal{H}(\underline{H}^0) T^{-1} = \mathcal{H}^-(\underline{H}^0)$$

o sea que las autofunciones y autovalores para el caso a en la nueva representación, son exactamente las mismas que para el caso b, en la representación original.

En lo que sigue consideraremos el caso a en la nueva representación y el caso b en la representación original, y no volveremos a indicar que los dos casos los estamos considerando en dos representaciones distintas. En el caso a, el hamiltoniano de interacción debido al campo  $\underline{H}_1 f(t)$  será  $f(t) T \mathcal{H}(\underline{H}_1) T^{-1}$ , mientras que para el caso b será  $f(t) \mathcal{H}_z^-(\underline{H}_1)$ . Si mostramos que las probabilidades de transición entre todos los pares de autofunciones de  $\mathcal{H}(\underline{H}^0) = T \mathcal{H}(\underline{H}^0) T^{-1}$  calculados con los dos hamiltonianos de interacción son iguales, habremos mostrado que no es posible decidir entre los dos hamiltonianos de spin  $\mathcal{H}$  o  $\mathcal{H}^-$  estudiando las probabilidades de transición inducidos por el campo oscilante  $\underline{H}_1 f(t)$ . Como la dependencia temporal es en los dos casos una función  $f(t)$  que se factoriza del hamiltoniano de interacción, bastará mostrar que

$$|\langle L | \mathcal{H}^-(\underline{H}_1) | K \rangle|^2 = |\langle L | T \mathcal{H}(\underline{H}_1) T^{-1} | K \rangle|^2 \quad 6.4$$

para todo par  $|K\rangle$  y  $|L\rangle$  de autofunciones de  $\mathcal{H}^-(\underline{H}^0)$ .  
Puede mostrarse fácilmente que

$$T \mathcal{H}(\underline{H}_1) T^{-1} = \mathcal{H}^-(\underline{H}_2) \quad 6.5$$

en donde

$$\begin{aligned} H_{2x} &= H_{1x} \cos 2\varphi + H_{1y} \sin 2\varphi \\ H_{2y} &= H_{1x} \sin 2\varphi - H_{1y} \cos 2\varphi \end{aligned} \quad 6.6$$

$$H_{2z} = H_{1z}$$

Bastará entonces calcular  $|\langle L | \mathcal{H}_z^-(\underline{H}_1) | K \rangle|^2$ , reemplazar  $\underline{H}_1$  por  $\underline{H}_2$  y mostrar que los dos valores obtenidos son iguales. Este cálculo no conviene hacerlo en las representaciones elegidas, sino hacer una nueva transformación canónica, igual en los dos casos, y tal que nuevamente los tres operadores  $S_j$  se transformen según 5.1, pero que los tres operadores  $I_j$  se transformen según esa misma ley con  $\alpha'$ ,  $\beta'$ ,  $\gamma'$  en lugar de  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ .

Tomando

$$\alpha = \alpha' = \varphi + \pi/2$$

$$\gamma = \gamma' = 0$$

6.7

$$\sin \beta = (g_1/g) \sin \theta \quad \cos \beta = -(g_z/g) \cos \theta$$

$$\sin \beta' = (A_1/K) \sin \beta \quad \cos \beta' = (A_z/K) \cos \beta$$

en donde

$$K = \{A_z^2 \cos^2 \beta + A_{\perp}^2 \sin^2 \beta\}^{1/2} \quad 6.8$$

y llamando R al operador que transforma las autofunciones a la nueva representación, se tiene

$$R \mathcal{H}_z^-(H^0) R^{-1} = H^0 g S_z \quad 6.9$$

$$\begin{aligned} R \mathcal{H}_I R^{-1} = & K S_z I_z + [A_{\perp} (A_z + K) / 4 K] (S_+ I_- + S_- I_+) \\ & + [A_{\perp} (K - A_z) / 4 K] (S_+ I_+ + S_- I_-) + \\ & + i [(A_z^2 - A_{\perp}^2) g_z g_{\perp} / 4 K g^2] \sin 2\theta I_z (S_+ - S_-) \end{aligned} \quad 6.10$$

$$\begin{aligned} R \mathcal{H}_S R^{-1} = & (D/g^2) \{g_z^2 \cos^2 \theta [S_z^2 - S(S+1)/3] - \\ & - (g_{\perp}^2 \sin^2 \theta / 4) [S_+^2 + S_-^2 - S_+ S_- - S_- S_+ - 4S(S+1)/3] + \\ & + i (g_{\perp} g_z / 2) \sin \theta \cos \theta [S_z (S_+ - S_-) + (S_+ - S_-) S_z] \} \end{aligned} \quad 6.11$$

$$\begin{aligned} R \mathcal{H}_Q R^{-1} = & (P/g^2 K^2) \{A_z^2 g_z^2 \cos^2 \theta [I_z^2 - I(I+1)/3] \\ & - (A_{\perp} g_{\perp}^2 / 4) \sin^2 \theta [I_+^2 + I_-^2 - I_+ I_- - I_- I_+ - 4I(I+1)/3] + \end{aligned} \quad 6.12$$

$$\begin{aligned}
& + (i/2) A_z A_{\perp} g_z g_{\perp} \operatorname{sen} \theta \cos \theta [I_z (I_+ - I_-) + (I_+ - I_-) I_z] \} \\
R \mathcal{H}_{ZN}^{-1}(\underline{H}^{\circ}) R^{-1} &= (H^{\circ}/Kg) \{ \mu_z A_z g_z \cos^2 \theta + \mu_{\perp} A_{\perp} g_{\perp} \operatorname{sen}^2 \theta \} I_z + \quad 6.13 \\
& + (i/2 Kg) \{ \mu_z A_{\perp} g_{\perp} - \mu_{\perp} A_z g_z \} H^{\circ} \operatorname{sen} \theta \cos \theta (I_+ - I_-)
\end{aligned}$$

Para el operador interacción se tiene

$$P \mathcal{H}_z^{-1}(\underline{H}_1) R^{-1} = \mathcal{H}_z^{-1}(\underline{H}_3) \quad 6.14$$

con

$$\begin{aligned}
H_{3x} &= [H_x^{\circ} H_{1y} - H_y^{\circ} H_{1x}] / H_{\perp} \\
H_{3y} &= [H_z^{\circ} (H_x^{\circ} H_{1x} + H_y^{\circ} H_{1y}) - H_{1z} H_{\perp}^2] g_z / g H H_{\perp} \\
H_{3z} &= [g_{\perp}^2 (H_x^{\circ} H_{1x} + H_y^{\circ} H_{1y}) + g_z^2 H_z^{\circ} H_{1z}] / g_z g H \\
H_{\perp} &= \{ (H_x^{\circ})^2 + (H_y^{\circ})^2 \}^{1/2}
\end{aligned} \quad 6.15$$

Del mismo modo:

$$R T \mathcal{H}_z^{-1}(\underline{H}_1) T^{-1} R^{-1} = R \mathcal{H}_z^{-1}(\underline{H}_2) R^{-1} = \mathcal{H}_z^{-1}(\underline{H}_4) \quad 6.16$$

donde los componentes de  $\underline{H}_4$  se obtienen reemplazando  $H_{2x}, H_{2y}, H_{2z}$  en lugar de  $H_{1x}, H_{1y}, H_{1z}$  en 6.15.

Sean dos autofunciones  $|K\rangle$  y  $|L\rangle$  de  $R \mathcal{H}_z^-(H^0) R^{-1}$ ; es inmediato obtener:

$$\begin{aligned}
 & \left| \langle L | R \mathcal{H}_z^-(\underline{H}_1) R^{-1} | K \rangle \right|^2 = \\
 & = Re \{ \langle L | S_- | K \rangle \langle K | S_+ | L \rangle + \langle L | S_+ | K \rangle \langle K | S_- | L \rangle \} \times \\
 & \quad \times (1/4) g_{\perp}^2 (H_{3x}^2 + H_{3y}^2) + \\
 & + Re \{ \langle L | S_z | K \rangle \langle K | S_z | L \rangle \} g_z^2 H_{3z}^2 + \tag{6.17} \\
 & + Re \{ \langle L | S_+ | K \rangle \langle K | S_+ | L \rangle (1/2) g_{\perp}^2 (H_{3x} - i H_{3y})^2 \} + \\
 & + Re \{ - \langle L | S_z | K \rangle \langle K | S_+ | L \rangle g_z g_{\perp} H_{3z} (H_{3x} - i H_{3y}) \} + \\
 & + Re \{ - \langle L | S_z | K \rangle \langle K | S_- | L \rangle g_z g_{\perp} H_{3z} (H_{3x} + i H_{3y}) \}
 \end{aligned}$$

Para calcular  $\left| \langle L | R \mathcal{H}_z^-(\underline{H}_2) R^{-1} | K \rangle \right|^2$ , bastará reemplazar las componentes de  $\underline{H}_4$  en el lugar de las componentes de  $\underline{H}_3$ .

$$H_{3x} = - H_{4x}$$

$$H_{3y} = H_{4y} \tag{6.18}$$

$$H_{3z} = H_{4z}$$

Es entonces evidente, que si se cumple:

$$\sum_m \{ \langle L | S_+ | K \rangle \langle K | S_+ | L \rangle \} = 0 \quad 6.19$$

$$\operatorname{Re} \{ \langle L | S_z | K \rangle [ \langle K | S_+ | L \rangle + \langle K | S_- | L \rangle ] \} = 0$$

se cumplirá la relación buscada, que escribimos:

$$| \langle L | R \mathcal{H}_z^-(\underline{H}_1) R^{-1} | K \rangle |^2 = | \langle L | R \mathcal{H}_z^-(\underline{H}_2) R^{-1} | K \rangle |^2 \quad 6.20$$

(Notar que las funciones  $|K\rangle$  y  $|L\rangle$  de 6.4 son funciones distintas a las de 6.19 y 6.20. El primer par corresponde a autofunciones de  $\mathcal{H}^-(\underline{H}^0)$  y el segundo a autofunciones de  $R \mathcal{H}^-(\underline{H}^0) R^{-1}$ ).

Para demostrar esta propiedad comenzaremos escribiendo

$$|K\rangle = \sum_{Mm} C_{Mm}^K |Mm\rangle \quad 6.21$$

donde el supraíndice  $K$  en los coeficientes de  $|Mm\rangle$  identifica la autofunción correspondiente. Supongamos que es posible elegir los coeficientes  $C_{Mm}^K$  de cualquier autofunción de  $R \mathcal{H}^-(\underline{H}^0) R^{-1}$ , de tal modo que todos los coeficientes  $C_{Mm}^K$  tales que  $M+m$  sea igual a  $S+I$  o difiera de este número en un número par, son números reales; mientras que todos los otros coeficientes  $C_{Mm}^K$  son imaginarios puros. Si esta propiedad que demostraremos luego, se cumple, es inmediato que se cumplen las dos ecuaciones 6.19.

En efecto, si consideramos que  $S_+ |Mm\rangle$  es igual a un número real multiplicado por el vector:  $|M+1, m\rangle$  (ver 2.3); se ve que  $\langle K | S_+ | L \rangle$  es igual a una suma de productos de la forma  $(C_{M+1, m}^K)^* C_{Mm}^L$  multiplicados por números reales. Por la propiedad supuesta más arriba, y puesto que  $M+1+m$  difiere de  $M+m$  en un número impar, todos los términos de la sumatoria serán imaginarios puros, dado que si  $C_{M, m}^K$  es real,  $C_{M+1, m}^K$  será imaginario puro y viceversa. Resulta entonces que  $\langle K | S_+ | L \rangle$  es imaginario puro y en forma similar se muestra esta misma propiedad para  $\langle K | S_- | L \rangle$ , mientras que para  $\langle K | S_z | L \rangle$  se muestra que es un número real. Con estas tres propiedades es inmediato que 6.19 se cumple y que la relación 6.20 es satisfecha. Falta todavía demostrar la suposición básica sobre los coeficientes  $C_{Mm}^K$ . Primero notemos que por las

ecuaciones 6.9 a 6.13, el operador  $R \mathcal{H}(\underline{H}^0) R^{-1}$  es suma de operadores multiplicados por números reales o imaginarios puros; estos operadores transforman  $|M m\rangle$  en un número real multiplicado por  $|M' m'\rangle$ . Para aquellos operadores cuyo coeficiente es un número real,  $M + m$  difiere de  $M' + m'$  en un número par, mientras que para aquellos operadores cuyo coeficiente es un número imaginario puro,  $M + m$  difiere de  $M' + m'$  en un número impar. Usando 6.21, la ecuación de autovalores

$$\mathcal{H}|K\rangle = E_K |K\rangle \quad 6.22$$

se transforma en  $(2S + 1)(2I + 1)$  ecuaciones homogéneas con otras tantas incógnitas: los coeficientes  $C_{Mm}^K$ . Notando que si se multiplica cualquiera de estas ecuaciones por una constante, la solución del sistema es la misma, multiplicamos por el imaginario puro  $i$  a todas aquellas ecuaciones tales que el valor de  $M + m$  correspondiente a la incógnita que multiplica a  $E_K$  difiere en un número impar de  $S + I$ . El sistema de ecuaciones resultantes tiene la propiedad siguiente: el coeficiente de todo  $C_{Mm}^K$  tal que  $M + m$  sea igual a  $S + I$ , o difiera de éste en un número par, es un número real; el coeficiente de cualquier otro  $C_{Mm}^K$  es un imaginario puro. Para todo valor  $E_K$ , tal que el determinante de las ecuaciones es nulo (autovalor del hamiltoniano), una de las ecuaciones es superflua; dejamos de lado aquella que tiene a  $C_{S,I}^K$  como coeficiente de  $E_K$ . Dividiendo por  $C_{S,I}^K$  todas las ecuaciones, tenemos un sistema de  $(2S + 1)(2I + 1) - 1$  ecuaciones inhomogéneas en las variables  $Y_{Mm}^K = C_{Mm}^K / C_{S,I}^K$ . Los términos inhomogéneos y aquellos coeficientes de  $Y_{Mm}^K$  tales que  $M + m$  difiere de  $S + I$  en un número par, son números reales; los coeficientes de los otros  $Y_{Mm}^K$  son números imaginarios puros. Usando el método de los determinantes para resolver estas ecuaciones, y recordando que si en un determinante toda una columna aparece multiplicada por un factor constante, éste puede sacarse factor común del determinante, resulta la propiedad enunciada más arriba: se puede elegir todas las autofunciones de  $R \mathcal{H}(\underline{H}^0) R^{-1}$  de tal modo que cuando  $M + m$  es igual a  $S + I$  o difiere de éste en un número par, el coeficiente  $C_{Mm}^K$  es un número real, mientras que en el caso contrario ( $M + m$  difiere de  $S + I$  en un número impar) el coeficiente  $C_{Mm}^K$  es un imaginario puro.

En resumen, no es posible decidir entre los dos H.S. de simetría axial  $\mathcal{H}$  (ver 2.1) y  $\mathcal{H}^-$  (ver 6.3) cuando se miden transiciones inducidas por un campo magnético variable de dirección fija, siempre que sea válido el cálculo de perturbaciones dependiente del tiempo en primer orden.

Es muy sencillo mostrar que esta propiedad no es válida, cuando la dirección del campo magnético oscilante es variable. Para ello basta estudiar la

amplitud de probabilidad al tiempo  $t$  para el estado  $|K\rangle$ , si el sistema estaba en el estado  $|L\rangle$  al tiempo cero:

$$a_K(t) = - (i/\hbar) \int_0^t \langle K | \mathcal{H}'(t') | L \rangle \exp(i \omega_{KL} t') dt' \quad 6.23$$

donde

$$\omega_{KL} = (E_K - E_L)/\hbar \quad 6.24$$

y  $\mathcal{H}'(t')$  es la perturbación producida por el campo oscilante  $\underline{H}_1(t')$ :

$$H_{1x}(t') = H_1 \cos \omega t'$$

$$H_{1y}(t') = H_1 \text{sen } \omega t' \quad 6.25$$

$$H_{1z}(t') = 0$$

Para un sistema descrito por  $\mathcal{H}^0(\underline{H}^0)$  el hamiltoniano de interacción es  $\mathcal{H}'(\underline{H}_1(t))$  (caso b definido antes) y se tiene:

caso b:

$$a_K(t) = -(H_1 g_L / 2\hbar) \{ \langle K | S_- | L \rangle [ \exp i (\omega_{KL} + \omega) t - 1 ] / (\omega_{KL} + \omega) + \langle K | S_+ | L \rangle [ \exp i (\omega_{KL} - \omega) t - 1 ] / (\omega_{KL} - \omega) \}$$

6.26

En cambio, para el sistema descrito por  $\mathcal{H}$  (caso definido anteriormente), se tiene después de la transformación canónica (ver 6.3) que el hamiltoniano es  $\mathcal{H}^{\sim}(\underline{H}^0)$ , pero que el hamiltoniano de interacción es  $\mathcal{H}^{\sim}(\underline{H}_2(t))$  (ver 6.5) y el campo  $\underline{H}_2(t)$  está definido a partir de  $\underline{H}_1(t)$  por las relaciones 6.6. En este caso la amplitud de probabilidad del estado  $|K\rangle$  (en la nueva representación) al tiempo  $t$ , si el sistema estaba en el estado  $|L\rangle$  (en la nueva representación) al tiempo cero, es igual a

caso a:

$$a_K(t) = -(\underline{H}_1 g_L / 2\hbar) \{ \langle K | S_- | L \rangle [\exp i(\omega_{KL} - \omega)t - 1] / (\omega_{KL} - \omega) + \langle K | S_+ | L \rangle [\exp i(\omega_{KL} + \omega)t - 1] / (\omega_{KL} + \omega) \} \quad 6.27$$

Es evidente que poniendo  $-\omega$  en lugar de  $\omega$ , lo cual es equivalente a invertir el sentido de rotación de  $\underline{H}_1(t)$ , se pasa de 6.27 (caso a) a 6.26 (caso b). A menos que  $\langle K | S_- | L \rangle = \langle K | S_+ | L \rangle$ , será entonces posible preferir una descripción a la otra, o sea, decidir entre  $\mathcal{H}$  y  $\mathcal{H}^{\sim}$ . Es muy fácil encontrar casos de interés en que los dos elementos de matriz son diferentes: por ejemplo, tomando el campo magnético según el eje  $z$  y usando la aproximación de orden cero de las autofunciones para calcular los elementos de matriz de  $S_+$  y  $S_-$  se tiene para la transición de  $|L\rangle = |M, m\rangle + \dots$  a  $|K\rangle = |M+1, m\rangle + \dots$  los siguientes valores:

$$\langle K | S_- | L \rangle = \{(S-M)(S+M+1)\}^{1/2}; \quad \langle K | S_+ | L \rangle = 0 \quad 6.28$$

Como sólo el término con  $\omega_{KL} - \omega$  de 6.26 ó 6.27 contribuye apreciablemente a las probabilidades de transición cuando  $\omega_{KL}$  y  $\omega$  son positivos, vemos que al campo rotatorio considerado inducirá transiciones apreciables solamente para el caso a pero no para el caso b. Si consideramos en cambio un campo rotatorio que gira en sentido opuesto (o lo que es lo mismo tomando  $-\omega$  en lugar de  $\omega$ ), vemos que inducirá transición en el caso b.

En el ejemplo considerado, hemos supuesto  $g_z$  positivo, para que  $\omega_{KL}$  sea positivo. Esto no es ninguna restricción, dado que hemos considerado como

posibles los dos hamiltonianos  $\mathcal{H}$  y  $\mathcal{H}^-$ , y elegido entre los dos mediante la absorción de radiación circularmente polarizada. Nótese que se ha supuesto la convención  $g_x = g_y = g_{\perp}$  en todos los desarrollos de este párrafo.

---

Agradezco al Dr. Guido Beck por haber leído el manuscrito y sugerir modificaciones en la Introducción.

