

C. N. E. A. Biblioteca	
ARCHIVO PUBLICACIONES	
NO 1	AÑO 1969

01.69.12

PAS
A13
01.69.

01.69.

EFFECTOS COVALENTES EN PROPIEDADES MAGNETICAS
Y RELAJACION SPIN-RED

Tesis presentada por Mario César G. Passegi para optar al título de Dr. en Física, en el Instituto de Física "Dr. J.A. Balseiro", C.N.E.A. y Universidad de Cuyo - Bariloche - Argentina.

1 9 6 9

Asesor Científico:
Dr. Tomás Buch.

Es un enorme placer agradecer el interés y la colaboración prestada en todas las etapas de este trabajo por el Dr. Tomás Buch, compañero y amigo bajo cuyo asesoramiento científico se realizara.

Parte de este trabajo fue comenzado en la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Buenos Aires, Argentina, parte del cual fue subvencionado por el Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas.

Fue concluído en la Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile. Vaya aquí mi agradecimiento para las personas de tales instituciones, en particular a los integrantes de nuestro grupo de Resonancia Paramagnética, que me brindaron su apoyo con constante aliento e interés.

A mi esposa y
nuestros hijos.

EFECTOS COVALENTES EN PROPIEDADES MAGNETICAS
Y RELAJACION SPIN-RED.

M.C.G. Passeggi.

1.-	Introducción.	pág. 1
2.-	Resumen de la teoría de orbitales moleculares (C.L.O.A.) y de teoría de grupos.	pág. 3
3.-	Hamiltoniano de spin y parámetros magnéticos.	pág. 14
4.-	Tiempos de relajación spin-red.	pág. 19
5.-	Orbitales moleculares y parámetros magnéticos en CuCl_6^{-4} ...	pág. 25
6.-	Efectos covalentes en relajación spin-red : CuCl_6^{-4} , (procesos directos)	pág. 49
7.-	Relajación Spin Red y la Aproximación de Born-Oppenheimer	pág. 64
8.-	Resumen y Conclusiones	pág. 71

APENDICES

A.1.a	Aplicación de los operadores de momento angular sobre los orbitales 3d	pág. 74
A.1.b	Aplicación de los Operadores de momento angular sobre las funciones O.M.C.L.O.A. en simetría D_{4h}	pág. 75
A.2.	Integrales de recubrimiento	pág. 77
A.3.	Coefficientes de la ecuación: $ax^2+bx(cx^2+d)^{1/2}+e=0$	pág. 83
A.4.	El mecanismo puro de Spin Orbita	pág. 85
A.5.	Orbitales moleculares en el complejo XV_6 en D_{4h}	pág. 87
A.6.	Efectos de 2º Orden (Mecanismo de Van Vleck)	pág. 89
A.7.	Algunas notas sobre la evaluación del operador de Orbita red, en la teoría de Campo Cristalino	pág. 97
	Bibliografía	pág. 101

1.- Introducción:

En el estudio de las propiedades de cristales con impurezas de iones paramagnéticos de la primera serie de transición, y de complejos de estos iones, se han utilizado varios modelos; modelos que han ido evolucionando en la necesidad de explicar los hechos experimentales que se han ido obteniendo.

La base de este modelo consiste en la suposición de un tal ion paramagnético (ion central) colocado en un cierto arreglo de iones vecinos (Ligantes) enlazados⁽¹⁾ químicamente.

El hecho de que los iones de la primera serie de transición puedan presentar paramagnetismo hace posible estudiar mediante técnicas de resonancia paramagnética electrónica, el detalle del enlace antes citado, ya sea desde un punto de vista estacionario como también de observar fenómenos dependientes del tiempo.

La necesidad de interpretar los resultados experimentales ha hecho variar la descripción de tal enlace desde un esquema puramente electrostático (Teoría del Campo Cristalino)⁽²⁾ hasta un esquema que admite una cierta delocalización de los electrones del ion central sobre los ligantes, admitiéndose así cierto grado de Covalencia (Teoría del Campo Ligante)⁽³⁾.

Esta evolución no significa solamente un mejoramiento de la función de onda que describe el sistema en cuestión sino también del Hamiltoniano que lo representa, lo que añade no solo correcciones de mayor o menor importancia sino que se agregan nuevas contribuciones en lo que hace a la predicción de los parámetros magnéticos que se miden.

Los parámetros magnéticos que nos interesa estudiar son^(4,5): factores giromagnéticos que describen el comportamiento del sistema de Spines desapareados en un campo magnético, interacciones hiperfinas y extrahiperfinas que describen la interacción entre ese sistema de Spines electrónicos con los Spines nucleares tanto del ion central como de los ligantes.

Similarmente nos interesa estudiar el fenómeno de relajación de Spin-red^(5,6) en un modelo covalente que da cuenta de la interacción dinámica del sistema de Spines con los movimientos Vibracionales de los ligantes (o de la red).

En tal estudio comprenderemos dos etapas; en la primera de ellas mostraremos que a partir del conocimiento de los parámetros magnéticos "Estáticos", complementados con información proveniente de espectroscopia óptica permiten obtener un conjunto de coeficientes (coeficientes de orbitales moleculares) necesarios para el conocimiento de la función de onda dentro del modelo C.L.O.A. (L.C.A.O) que describe el comportamiento de los electrones desapareados en la molécula.

En la segunda etapa utilizaremos dichos coeficientes para estudiar los efectos covalentes sobre el fenómeno de relajación de Spin-red. En lo que hace a este último efecto mostraremos que un tratamiento aproximado del problema con covalencia permite obtener efectos de relajación en sistemas en que una descripción vía campo cristalino daría lugar a una menor efectividad del mecanismo. Simultáneamente observaremos algunas inconsistencias teóricas que permanecen en ambos modelos.

Nos limitaremos solamente al estudio de los procesos directos (o transiciones de un fonon) en el caso de un sistema con un estado fundamental doblete de Kramers.

Discutiremos además la posibilidad de nuevos mecanismos de relajación, y aplicaremos nuestro estudio al sistema $[\text{CuCl}_6]^{-4}$ de simetría tetragonal elongado (D_{4h}).

Tal sistema presenta una serie de ventajas que podemos citar: en primer lugar es un sistema que presenta mayor simplicidad dado que puede estudiarse como un agujero en la configuración d^9 del Cu^{+2} .

En 2º lugar la presencia de Cl como ligante asegura una participación covalente mayor que si se tratara de un ligante del primer período.

Asimismo como una de las contribuciones más importantes resulta del acoplamiento Spin orbita, la presencia del Cl con constante de acoplamiento alta asegura la presencia de este efecto.

Por último replantearémos el fenómeno de relajación en términos de la aprox. de Born Oppenheimer⁽⁷⁾, evitando que la interacción electrón fonon⁽⁸⁾ utilizada en la forma usual vía un desarrollo en serie del potencial, en potencias de los desplazamientos, conduzca a divergencias que pueden aparecer al estudiar estos procesos lo que cuestiona muy severamente la validez de un tal desarrollo en serie; y nos permite resolver las inconsistencias antes mencionadas en los modelos simplificados.

E.- Resumen de la Teoría de O.M. - C.L.O.A. y Teoría de Grupos.

a) O.M. - C.L.O.A.

El problema que presenta la resolución de la ec. de Schrödinger de un sistema multielectrónico ante la imposibilidad de resolverlo exactamente es la elección de las mejores funciones de onda que representen sus estados.

En primer lugar dicha función de onda debe contener una propiedad de simetría respecto al grupo de permutaciones⁽⁹⁾, ya que como una consecuencia del principio de exclusión de Pauli, la función total del sistema de fermiones (electrones, en este caso) debe ser totalmente antisimétrica ante la operación de intercambio de dos partículas o sea

$$\Psi(\xi_1, \xi_2) = -\Psi(\xi_2, \xi_1) \quad (2.1)$$

Donde solo hemos escrito las coordenadas ξ_1 y ξ_2 representando los "coord." espaciales y de Spin de las dos partículas que se intercambian. Ello hace posible escribir la función deseada del sistema de N partículas via el determinante de Slater

$$\Psi_k(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\xi_1) & \dots & \varphi_N(\xi_1) \\ \varphi_1(\xi_2) & \dots & \varphi_N(\xi_2) \\ \vdots & & \vdots \\ \varphi_1(\xi_N) & \dots & \varphi_N(\xi_N) \end{vmatrix} \quad (2.2)$$

Siendo las Φ_k autofunciones de S^2 y S_z (Spin total del sistema).

Donde los $\varphi_i(\xi_j)$ representan las funciones monoeléctricas; y ese estado se supone ocupado por el electrón de "coordenadas" ξ_j .

Notese que tales funciones dependen de las "coord." de un solo electrón, y esto lleva implícita una aproximación que es conocida como aprox. de la partícula independiente. (10,11).

En el caso más general la función de onda del sistema podrá ser representada por una superposición lineal de funciones del tipo (2.2) en la cual los distintos Ψ_k difieren en que los orbitales monoelectrónicos ocupados φ_j van cambiando de una a otra.

Si uno supone que el esquema de ocupación de los orbitales monoelectrónicos es único (aprox. de capa cerrada), entonces la función de onda para esa configuración se reduce a un solo determinante del tipo (2.2). En ese caso más simple se trata entonces de obtener vía del método variacional cuales son las funciones monoelectrónicas φ_j que representan en la mejor forma posible tal configuración.

Suponiendo que los $\{\varphi_j\}$ forman un conjunto ortonormal, la aplicación del principio variacional a la ec.

$$\mathcal{H} \Psi = E_{HF} \Psi \quad \text{con la } \Psi \text{ de la forma}$$

(2.2) lleva a las ec. conocidas de Hartree-Fock⁽¹²⁾; siendo \mathcal{H} el Hamiltoniano del sistema; esto da para la ecuación que satisface $\varphi_i, (i=1, \dots, N)$

$$\mathcal{H}_i^{\text{eff}} \varphi_i(\xi) = \epsilon_i \varphi_i(\xi) \quad (2.3)$$

$$\mathcal{H}_i^{\text{eff}} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \sum_{\alpha}^N \frac{z_{\alpha} e^2}{r_{\alpha}} + e^2 \sum_{i \neq j} \int \frac{\varphi_j^*(\xi') [1 - P_{ij}] \varphi_j(\xi)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\xi' \quad (2.4)$$

Donde en la (2.4) el primer término, representa la energía cinética, el 2º término la interacción del electrón con todos los núcleos presentes del sistema (siendo r_{α} la distancia del electrón al núcleo α , el tercer término describe la interacción interelectrónica, siendo P_{ij} un operador que intercambia los índices i, j que aparezcan a su derecha, tal que

$$P_{ij} \varphi_j(\xi) \varphi_i(\xi) = \varphi_i(\xi) \varphi_j(\xi) \quad (2.5)$$

y ϵ_i viene dado por

$$\epsilon_i = H_i + \sum_{j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) \quad ; (i=1,2,\dots,N) \quad (2.6)$$

$$E_{HF} = \frac{1}{2} \sum_i (\epsilon_i + H_i) \quad (2.7)$$

con

$$H_i = \int d\xi \varphi_i^*(\xi) \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \sum_{\alpha} \frac{z_{\alpha} e^2}{r_{\alpha}} \right\} \varphi_i(\xi) \quad (2.8)$$

$$J_{ij} = e^2 \iint d\xi d\xi' \frac{|\varphi_i(\xi)|^2 |\varphi_j(\xi')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (2.9)$$

$$K_{ij} = e^2 \iint d\xi d\xi' \frac{\varphi_i^*(\xi) \varphi_j^*(\xi') \varphi_j(\xi) \varphi_i(\xi')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (2.10)$$

Notándose que las integraciones indicadas incluyen variables espaciales y de Spin.

El sistema de ec. (2.4) que son satisfechas por las funciones ψ_i conducen a la mejor aproximación de la energía dentro del esquema de la partícula independiente.

Esta aproximación no toma en cuenta los efectos de correlación interelectrónica entre electrones de Spin distinto ya que las ecs. (2.9) y (2.10) solo permiten a cierto grado de correlación entre electrones de igual proyección de Spin; este efecto puede tener variadas consecuencias especialmente en lo que hace al cálculo de diferencias de energías del sistema⁽¹³⁾.

Por otra parte dado que la optimización se hace respecto a la energía, ello no significa que tales funciones representen igualmente bien otros observables, tales como densidades de Spin etc., problema que discutiremos mas extensamente en la sección (5) de manera que nos mantendremos dentro de este

esquema y observaremos luego sus posibles modificaciones.

El sistema de ecs. (2.3) representa un sistema de ecuac. integrodiferenciales acopladas que puede ser resuelta en forma autoconsistente, introduciendo un conjunto inicial $\{\psi_j\}_0$ y resolver el sistema en forma iterativa hasta que en dos conjuntos sucesivos $\{\psi_j\}_k$ y $\{\psi_j\}_{k+1}$ las funciones difieran en una cantidad pequeña.

Una forma simplificada de resolver este sistema de ecuac. ha sido propuesto por Roothaan⁽¹⁴⁾, transformando el sistema de ec. integrodifuncionales en un sistema de ecuac. lineales algebraicos, método conocido como Combinación Lineal de Orbitales Atómicos tomando

$$\psi_i(\xi) = \sum_{\alpha, k} c_{\alpha k}^i \phi_{\alpha k}(\xi) \quad (2.11)$$

Donde los $\phi_{\alpha k}$ representan orbitales atómicos (orbital k) del átomo α , y los $c_{\alpha k}^i$ son llamados coeficientes de orbitales moleculares, en el caso en que $\psi_i(\xi)$ represente los orbitales de una molécula (ya que este método puede aplicarse también a átomos libres), siendo tales coeficientes los que estaran sujetos a variación.

A partir del conjunto de N' orbitales $\phi_{\alpha k}$ linealmente independientes será posible construir N' funciones ψ_i orbitales moleculares (u atómicos). Si el conjunto de orbitales $\{\psi_i\}$ ocupados es de N funciones necesariamente $N' \geq N$. Cuando $N' = N$ el conjunto $\{\phi_{\alpha k}\}$ es conocido como conjunto base minimal.

Dentro de este esquema resulta

$$H_i = \sum_{\substack{\alpha, k \\ \beta, k'}} (c_{\alpha k}^i)^* \cdot c_{\beta k'}^i \{ \alpha k | \beta k' \} \quad (2.12)$$

$$J_{ij} = \sum_{\substack{\alpha, k; \beta, k' \\ \gamma, P; \delta, P'}} (C_{\alpha k}^i)^* (C_{\beta k'}^j)^* C_{\gamma P}^j C_{\delta P'}^j [\alpha, k; \beta, k' | \gamma, P; \delta, P'] \quad (2.13)$$

$$K_{ij} = \sum_{\substack{\alpha, k; \beta, k' \\ \gamma, P; \delta, P'}} (C_{\alpha k}^i)^* (C_{\beta k'}^j)^* C_{\gamma P}^j C_{\delta P'}^j [\alpha, k, \delta P | \gamma, P, \beta, k'] \quad (2.14)$$

con

$$[\alpha k | \beta, k'] = \int d\xi \bar{\Phi}_{\alpha k}^*(\xi) \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \sum_{\alpha} \frac{z_{\alpha} e^2}{r_{\alpha}} \right\} \Phi_{\beta k'}(\xi) \quad (2.15)$$

$$[\alpha, k; \beta, k' | \gamma, P; \delta, P'] = \iint d\xi d\xi' \frac{\bar{\Phi}_{\alpha k}^*(\xi) \bar{\Phi}_{\beta k'}(\xi) \bar{\Phi}_{\delta P}^*(\xi') \bar{\Phi}_{\delta P'}(\xi')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (2.16)$$

La expresión de la energía resultará directamente de sustituir (2.14) (2.13) (2.14) en (2.6) y en (2.7).

Minimizando E_{HF} respecto a la variación de los coeficientes $C_{\alpha k}^i$ sujeto a que los orbitales ψ_i cumplan la condición de normalización.

$$\sum_{\alpha, k; \beta, k'} (C_{\alpha k}^i)^* C_{\beta k'}^j S_{\alpha\beta}^{kk'} = \delta_{ij}$$

donde

$$S_{\alpha\beta}^{kk'} = \int d\xi \bar{\Phi}_{\alpha k}^*(\xi) \Phi_{\beta k'}(\xi) \quad (2.17)$$

es la llamada integral de recubrimiento.

La minimización de la energía conduce a resolver

$$\sum_{\beta, k'} \left\{ H_{\alpha k, \beta k'} - \epsilon_i S_{\alpha \beta}^{k k'} \right\} C_{\beta k'}^i = 0 \quad (2.18) \quad (\alpha, k = 1, 2, \dots, N')$$

que exige para soluciones no triviales

$$\left| H_{\alpha k, \beta k'} - \epsilon_i S_{\alpha \beta}^{k k'} \right| = 0 \quad (2.19)$$

lo cual suministra N' valores de ϵ_i y en donde

$$H_{\alpha, k, \beta, k'} = \left[\alpha, k | \beta, k' \right] + \sum_j \sum_{\substack{\gamma, p \\ \delta, p'}} (C_{\gamma p}^j)^* C_{\delta p'}^j \left\{ \left[\alpha, k; \beta k' | \gamma p, \delta p' \right] - \left[\alpha k, \delta p' | \gamma p, \beta k' \right] \right\} \quad (2.20)$$

La resolución se hace en forma autoconsistente introduciendo un conjunto $\{ C_{\gamma p}^j \}$ inicial que son variados en las etapas sucesivas, hasta que dos conjuntos sucesivos difieran de una cantidad pequeña.

En la resolución de (2.19) es necesario calcular integrales de tres y cuatro centros lo que conduce al mayor problema de aplicación a moléculas grandes.

Para estos casos se han empleado diversas aproximaciones semiempíricas sobre los elementos de matriz $H_{\alpha k, \beta, k'}$ (15, 16, 17, 18, 19, 20, 21).

Sin embargo no es nuestra intención aquí extendernos a este respecto, sino simplemente introducir el concepto de coeficientes de orbitales moleculares dentro del contexto teórico en que ellos aparecen.

b) Teoría de Grupos. (9, 22, 23, 24)

Un aspecto que debemos tratar brevemente ahora es la reducción del

determinante (2.19) de dimensión $N' \times N'$; lo cual puede hacerse mediante la aplicación de Teoría de los Grupos de Simetría.

El hecho de que una molécula posea una cierta simetría geométrica establece un requerimiento físico de que el Hamiltoniano que describe el sistema debe ser invariante ante las operaciones geométricas que transforman a la molécula en si misma. Estas operaciones de simetría forman un grupo de simetría que es el llamado grupo de Hamiltoniano y si hay n operaciones de ese tipo $\{R_j\}$ tal conjunto forma un grupo G_H tal que

$$[R_j, H] = 0 \quad (2.21) \text{ para toda } R_j \in G_H .$$

Como estas operaciones de simetría deben mantener invariantes las relaciones geométricas entre ángulos y distancias en la molécula sin producir ninguna deformación, las operaciones consistirán en reflexiones y simples rotaciones del sistema de Coordenadas.

El efecto de estas operaciones sobre un punto del espacio físico de coordenadas \vec{r} consiste en obtener un punto \vec{r}' transformado del anterior.

$$\vec{r}' = R_j \vec{r} \quad (2.22)$$

Supongamos ahora tener un estado k del Hamiltoniano H ; m veces degenerado tal que se cumpla:

$$H \psi_{ki} = E_k \psi_{ki} \quad (2.23)$$

Si aplicamos una operación $R_j \in G_H$ a la (2.23)

$$R_j(H \psi_{ki}) = R_j(E_k \psi_{ki}) \quad (2.24) \text{ teniendo en cuenta la}$$

(2.21)

$$H(R_j \psi_{ki}) = E_k(R_j \psi_{ki})$$

vemos que $R_j \psi_{ki}$ es también autofunción de H con el mismo autovalor,

luego será posible poner $R_j \psi_{ki}$ como combinación lineal de los m funciones ψ_{ki} ya que ellos forman base en un sub espacio vectorial de dimensión m .

$$R_j = \sum_{p=1}^m r_{i,p}^{j,k} \psi_{kp} \quad (2.25)$$

y lo mismo para las m funciones del nivel k . La forma de la matriz $r_{i,p}^{j,k}$ puede obtenerse a través de generar la transformación (2.22) y obtener la transformación (2.25) inducida sobre el espacio funcional. Como consecuencia de que las operaciones de simetría forman grupo, de la (2.21) y de la (2.25),

$$R_n R_j \psi_{ki} = \sum_{p=1}^m \sum_{s=1}^m r_{i,p}^{j,k} r_{p,s}^{n,k} \psi_{ks} \quad (2.23)$$

y como

$$R_n R_j = R_r \in \mathcal{G}_K ; R_r \psi_{ki} = \sum_{s=1}^m r_{i,s}^{r,k} \psi_{ks}$$

Vemos que al producto de dos operaciones de simetría le corresponde una matriz que es a su vez el producto matricial de las matrices representantes de las operaciones de partida.

Tales matrices representantes de operaciones de simetría en el espacio funcional forman también grupo y tales matrices son conocidas como "representaciones" del grupo; y las funciones que se utilizaron para generarlos se conocen bajo la denominación de funciones base de la representación obtenida.

Uno en general puede encontrar (no necesariamente por el método descrito) muchas y muy distintas representaciones matriciales de un dado grupo, pero no todas ellas serán representaciones irreducibles; o sea repre-

representaciones que ante una cierta transformación Γ_0 de semejanza (representada por ξ_j por un cambio de base) aplicada sobre la representación en cuestión descomponga las matrices de dimensión $m \times m$ en varias matrices de dimensión menor y queda reducida a la forma de bloques diagonales. Cuando tal reducción ha llegado a su máxima posibilidad las matrices así obtenidas forman las llamadas representaciones irreducibles. Como tales transformaciones mantienen las trazas de las matrices invariantes, en general se trabaja solo con esas trazas conocidas como caracteres.

Notese que en el caso de un estado ψ_k no degenerado todo lo dicho se aplica en la misma forma, constituyendo un caso particular del anterior.

En la misma forma en que dado un cierto estado y sus funciones de base de un sistema, ellas nos permiten encontrar las matrices que forman las reps; es posible invertir el procedimiento, o sea dado el grupo de simetría del sistema, es posible clasificar sus estados energéticos y conocer su degeneración conociendo las reps. y las dimensiones del grupo.

La importancia de esta clasificación nace del hecho de que el cálculo de elementos de matriz de un operador puede verse simplificado por la utilización del Sig teorema

Si $\psi_i(\Gamma_i)$ y $\psi_j(\Gamma_j)$, $\psi_p(\Gamma_p)$ "pertenecen" o forman base para las reps Γ_i , Γ_j y Γ_p del grupo en cuestión, la integral

$$\int \psi_i^* \psi_p \psi_j \quad (2.24) \text{ es en principio distinta de cero.}$$

Si el producto directo

$$\Gamma_i \otimes \Gamma_j \otimes \Gamma_p \quad (2.25) \text{ contiene a la rep. totalmente Simétrica (representación unidimensional unimolecular).}$$

Donde el producto directo de dos reps. nace cuando uno considera el efecto de las transformaciones de simetría sobre los posibles productos que puedan formarse entre las funciones de base de las reps. Las matrices que representan estas representaciones producto directo estarán dadas como el producto tensorial de las matrices de las reps. originales. El carácter de tales matrices será el producto de caracteres de las reps.

originales.

Estas representaciones producto directo serán en general reducibles y pueden ser descompuestos en reps.; de tal forma la integral (2.24) será en ppio distinta de cero cuando al descomponer la (2.25) en reps. esta descomposición contenga a la rep. totalmente Simétrica. De tal forma si uno consigue clasificar las funciones orbitales moleculares ψ_j (o sea aquellas comb. lineales de orbitales atómicos) que transforman como base de una dada rep. del grupo de simetría de la molécula, inmediatamente se ve que el determinante (2.19) se reducirá a la forma de bloques diagonales; pues como el Hamiltoniano transforma como la rep. totalmente simétrica; los elementos de matriz $H_{\alpha k; \beta k'}$ y los integrales de recubrimiento podrán ser distintos de cero si y solo si las funciones $\phi_{\alpha k}$ y $\phi_{\beta k'}$ forman base para la misma rep., en cuyo caso el producto directo contendrá siempre a la rep. (totalmente simétrica).

Como surge de lo anterior es importante poder disponer de un cierto mecanismo que permita clasificar de entrada las funciones en reps., lo cual puede hacerse a través del operador proyección.

A continuación resumimos un conjunto de teoremas de teoría de grupos que utilizaremos a lo largo de este trabajos

1) El número de reps. es igual al número de clases de elementos conjugados.

Donde una clase de elementos conjugados R_i y R_j es el conjunto que se obtiene entre elementos del grupo que χ generan entre si a través de las operaciones

$$\chi^{-1} R_j \chi$$

Donde χ recorre todas las operaciones del grupo.

2) Si P_{Γ} es la dimensión de la rep. Γ entonces se cumple.

$$\sum P_{\Gamma}^2 = h \quad \text{con } h = \text{orden de grupo (número total de operaciones de simetría).}$$

3) Las operaciones de simetría que pertenecen a una misma clase tienen el mismo caracter en cualquier rep.

4) Si $\chi_{\Gamma}(R)$ y $\chi_{\Gamma'}(R)$ representan los caracteres de las reps. Γ y Γ'

para la operación R entonces el teorema de ortogonalidad establece

$$\frac{1}{h} \sum_R \chi_{\Gamma}^*(R) \chi_{\Gamma'}(R) = \delta_{\Gamma, \Gamma'}$$

5) Número de veces que una rep. Γ está contenida en una representación cualquiera

$$a_{\Gamma} = \frac{1}{h} \sum_R \chi(R)^* \chi_{\Gamma}(R) \quad (2.26)$$

Donde $\chi(R)$ es el caracter de la representación que nos interesa descomponer en reps., ante la operación R.

6) Operador Proyección: permite obtener las funciones que forman base para una dada rep.

$$\varphi_{\Gamma} = \left\{ \frac{1}{h} \sum_R \chi_{\Gamma}(R) R \right\} \varphi \quad (2.27)$$

Donde φ es una función cualquiera del conjunto completo, que nos interesa proyectar sobre la rep.

7) Proyección sobre una componente.

Si la rep. Γ es degenerada y deseamos proyectar sobre una de las componentes de esa rep., llamando $[D_{ss}(R)]^{\Gamma}$ al elemento de matriz diagonal (correspondiente a la componente S) de la rep. Γ en la operación R. entonces

$$\varphi_{\Gamma}^S = \left\{ \frac{1}{h} \sum_R [D_{ss}(R)]^{\Gamma} R \right\} \varphi \quad (2.28)$$

Debe notarse que las funciones (2.27) y (2.28) generados por los operadores no salen necesariamente normalizadas, por lo que a posteriori debe procederse a realizar esa operación.

Como se ha podido observar en este breve resumen hemos omitido el efecto de las operaciones de simetría sobre los operadores de Spin, que utilizaremos e introduciremos en la sección 5. Asimismo con el efecto de

una operación de inversión temporal que se utilizará brevemente en la sección 4.

3.- Hamiltoniano de Spin y Parámetros Magnéticos. (4,5,6)

El fenómeno de resonancia paramagnética electrónica consiste esencialmente en producir y detectar las transiciones de Spin que se produzcan entre los niveles Zeeman cuando estos se encuentran desdoblados en presencia de un campo magnético.

Desde el punto de vista fenomenológico las transiciones observadas y los efectos que se observan suelen ser descriptos a partir del Hamiltoniano de Spin que puede ser escrito como

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_s = & \beta \vec{S} \vec{g} \vec{H} + \vec{S} \vec{D} \vec{S} + \sum_{\alpha} \vec{S} \vec{A}_{\alpha} \vec{I}_{\alpha} + \\ & + \sum_{\alpha} \vec{I}_{\alpha} \vec{Q}_{\alpha} \vec{I}_{\alpha} + \sum_{\alpha} \vec{I}_{\alpha} \vec{R}_{\alpha} \vec{H} + \dots \\ & + \dots \dots \dots \end{aligned} \quad (3.1)$$

Donde podemos observar que esta expresión es una combinación invariante de expresiones bilineales o de mayor orden entre los Vectores $\vec{S}, \vec{I}_{\alpha}, \vec{H}$ (Spin, Spin nuclear y campo magnético). El vector de Spin no necesariamente es el Spin total real que posee el sistema sino que es realmente un Spin "Efectivo" tal que a partir del valor que le corresponda sea posible generar o reproducir todo el espectro.

Los tensores $\vec{g}, \vec{D}, \vec{A}_{\alpha}, \vec{Q}_{\alpha}, \vec{R}_{\alpha}$ describen las diversas interacciones entre los operadores magnéticos y son conocidos: Como, tensor giromagnético, tensor de desdoblamiento a Campo Nulo, tensores hiperfinos, Tensor cuadrupolar; tensor de interacción nucleos campo magnético, o por analogía tensor giromagnético nuclear.

La expresión (3.1) no pretende ser completa, sino que en general es mucho más complicada y puede contener un número bastante grande de términos, aunque solo algunos de ellos puedan dar una contribución apreciable.

La expresión más completa puede construirse en base a la simetría del problema encontrando todos los productos invariantes en la simetría dada de los vectores \vec{I}_α , \vec{S} y \vec{H} acoplados entre sí por tensores del rango que corresponden, (25,26).

Notese que a priori no existe ninguna razón para que los tensores que aparecen en (3.1) tengan ejes principales coincidentes (de hecho hay casos en que no lo son), sin embargo en nuestro caso supondremos que tales ejes coinciden.

Asimismo debe tenerse en cuenta que la resolución de (3.1) no puede efectuarse sin hacer algunas aproximaciones.

Nosotros supondremos que el término Zeeman es mucho mayor que los términos hiperfinos, y descartaremos el efecto de campo nulo ya que como se verá luego nuestro caso, dicho término^{no} aparece; de tal manera en dentro de una buena aproximación $[\mathcal{H}_S, S_x] = [\mathcal{H}_S, S^2] = [\mathcal{H}_S, I_{\alpha z}] = [\mathcal{H}_S, I_\alpha^2] = 0$. De forma que podemos tomar las funciones de onda como productos

$$|m_S, m_I\rangle = |S, m_S\rangle \prod_\alpha |I_\alpha, m_{I_\alpha}\rangle \quad (3.2)$$

En ausencia de campo magnético los niveles de Spin permanecen muy aprox. degenerados y los niveles de energía en presencia del campo se obtienen de resolver

$$|\langle m'_S, m'_I | \mathcal{H}_S | m_S, m_I \rangle - \delta_{m_S, m'_S} \delta_{m'_I, m_I}| = 0 \quad (3.3)$$

La presencia de un campo magnético oscilante (microonda) en dirección perpendicular al campo magnético estático que produce el desdoblamiento Zeeman, produce transiciones entre los niveles de energía obtenidos de 3.3.

La detección de tales transiciones obtenidas para distintas orientaciones del cristal o complejo permite obtener los parámetros magnéticos del Hamiltoniano de Spin (3.1).

Hasta este momento solo nos hemos referido al aspecto fenomenológico de la experiencia común en E.S.R.

Sin embargo el mayor interés reside en nuestro caso en tratar de relacionar los parámetros magnéticos con los operadores microscópicos electrónicos que representan el sistema.

De tal forma tomaremos el caso de un sistema de un electrón o (un agujero) desapareado como responsable del paramagnetismo del sistema (o sea Spin efectivo 1/2).

Si suponemos resuelto el problema electrónico planteado en la sección 2 o sea suponemos conocer los O.M. -C.L.O.A. de los estados en la simetría particular que posea el complejo, el problema reside ahora en calcular los efectos de los operadores que representan interacciones magnéticas.

Tales interacciones estarán representadas por

a) Acoplamiento Spin orbita

En el caso de un electrón (o agujero) la interacción Spin orbita dentro de un esquema de orbitales moleculares viene dada por⁽²⁷⁾.

$$H_{SO} = \sum_{\alpha} \zeta_{\alpha}(r_{\alpha}) \vec{P}_{\alpha} \vec{S} \delta_{\alpha\alpha'} \delta_{\alpha\alpha''} \quad (3.4)$$

donde $\zeta_{\alpha}(r_{\alpha})$ representa el parámetro de Spin orbita del átomo α , \vec{P}_{α} el momento angular del electrón respecto del núcleo α . Las $\delta_{\alpha\alpha'}$, $\delta_{\alpha\alpha''}$ previenen que al calcular elementos de matriz entre O.M.-C.L.O.A. Solo subsistirán elementos de matriz del mismo centro, dada la fuerte dependencia de $\zeta_{\alpha} \sim \frac{1}{r_{\alpha}^3}$ descartando los elementos de matriz policéntricos^(27, 28, 29).

b) Operador Zeeman

$$H_z = \beta (\vec{P}_c + 2.0023 \vec{S}) \vec{H} \quad (3.5)$$

Donde β representa el magnetón de Bohr y \vec{P}_c representa el momento angular respecto al núcleo que ha sido elegido como origen de medida del vector potencial \vec{A} a partir del cual el campo magnético externo es

$$\vec{H} = \text{rot } \vec{A} \quad (3.6)$$

Para el caso de un campo magnético externo de magnitud constante

$$\vec{A} = \frac{1}{2} (\vec{r}_c \times \vec{H}) \quad (3.7)$$

c) El operador de interacción hiperfina del electrón con los momentos magnéticos nucleares (30)

$$\mathcal{H}_{HF} = 2.0023 \beta \mu_N \left\{ \sum_{\alpha} \gamma_{\alpha} \left[\frac{(\vec{p}_{\alpha} - \vec{S}) \cdot \vec{I}_{\alpha}}{r_{\alpha}^3} + \frac{3(\vec{I}_{\alpha} \cdot \vec{r}_{\alpha})(\vec{S} \cdot \vec{r}_{\alpha})}{r_{\alpha}^5} + \frac{8\pi}{3} \vec{I}_{\alpha} \cdot \vec{S} (\delta(\vec{r}_{\alpha})) \right] \right\} \quad (3.8)$$

Donde μ_N representa el magnetón nuclear y γ_{α} el factor giromagnético del núcleo α .

3) Interacción cuadrupolar del electrón con los momentos cuadrupolares nucleares.

$$\mathcal{H}_Q = \sum_{\alpha} \frac{e^2 Q_{\alpha}}{2I_{\alpha}(2I_{\alpha}-1)} \left\{ \frac{I_{\alpha}(I_{\alpha}+1)}{r_{\alpha}^3} - \frac{3(\vec{r}_{\alpha} \cdot \vec{I}_{\alpha})^2}{r_{\alpha}^5} \right\} \quad (3.9)$$

Con estos operadores y siguiendo los lineamientos de Abragham y Pryce (31) calculamos la perturbación en energía hasta 2º orden. Como una consecuencia del teorema de Jahn-Teller (32) el sistema consistente en un doblete de Kramers (o doblete de Spin); el estado fundamental debe ser un singlete espacial (suponemos efecto Jahn-Teller Estático) (33) o sea para ambos estados de Spin el estado espacial es único por lo que dejando sin efectuar los elementos de matriz de Spines solo efectuamos los elementos de matriz espaciales con lo que obtenemos un operador equivalente a (3.1), lo que conduce a la expresión explícita de los tensores magnéticos que resultan dados por

$$g_{ij} = 2.0023 \left(\delta_{ij} - \frac{2}{2.0023} \sum_m \frac{1}{\epsilon_m - \epsilon_0} \langle \Gamma_0 | d_i | \Gamma_m \rangle \langle \Gamma_m | p_{cj} | \Gamma_0 \rangle \right) \quad (3.10)$$

donde Γ_0 representa al O.M. estado fundamental, Γ_m O.M. de estados excitados :

$$d_i = \sum_{\alpha, k} \gamma_{\alpha} p_{\alpha k} \cos(k_{\alpha, i}) \delta_{\alpha \alpha'} \delta_{\alpha, \alpha''} \quad (3.11)$$

Donde $l_{\alpha k}$ designa la componente k del momento angular del electrón respecto del átomo α expresadas en el sistema de coordenadas local del átomo α , el cual no necesariamente tiene la misma orientación que el sistema de ejes en que se encuentra cuantificado el operador de Spin. Si los sistemas coordenados tienen la misma orientación

$$\cos(k_{\alpha, i}) = \delta_{k, i}$$

De la misma manera

$$A_{\alpha ij} = -2.0023 \beta \mu_H \gamma_{\alpha} \left\{ \langle \Gamma_0 | \frac{1}{r_{\alpha}^3} \left(\delta_{ij} - \frac{3 r_{\alpha i} r_{\alpha j}}{r_{\alpha}^2} \right) - \frac{8\pi}{3} \delta(\vec{r}_{\alpha}) \delta_{ij} | \Gamma_0 \rangle + \right. \\ \left. + \sum_m \frac{2}{E_m - E_0} \left[\langle \Gamma_0 | d_i | \Gamma_m \rangle \langle \Gamma_m | \frac{p_{\alpha j}}{r_{\alpha}^3} | \Gamma_0 \rangle - \right. \right. \\ \left. \left. - i\hbar \sum_{p, n} \langle \Gamma_0 | d_p | \Gamma_m \rangle \langle \Gamma_m | \frac{\delta_{np}}{r_{\alpha}^3} - \frac{3 r_{\alpha n} r_{\alpha j}}{r_{\alpha}^5} + \frac{8\pi}{3} \delta(\vec{r}_{\alpha}) \delta_{nj} | \Gamma_0 \rangle \epsilon_{pni} \right] \right\} \quad (3.11)$$

Donde ϵ_{lmn} designa al símbolo epsilon de Levi-Civita que toma los valores

$$\epsilon_{lmn} = \begin{cases} = 1 & \text{permutación cíclica} \\ = -1 & \text{permutación impar} \\ = 0 & \text{dos índices iguales} \end{cases}$$

y que resulta al tener en cuenta las propiedades de conmutación de las componentes del operador de Spin, que aparecen en 2º orden de perturbaciones al tomar los elementos de matriz producto de los operadores de Spin orbital e hiperfina.

Los restantes tensores pueden ser deducidos en manera similar. Analogamente puede tratarse el caso multielectrónico en cuyo caso será necesario pasar a través de operadores equivalentes de Spin total del sistema

4.- Tiempos de Relajación Spin-Red.

En el capítulo anterior hemos observado los parámetros magnéticos de tipo estático que nacen del estudio del efecto Zeeman del sistema de Spines no apareados. Vimos como el hamiltoniano de Spin nos permitía estudiar el esquema de niveles de energía de ese sistema.

En la espectroscopía de resonancia paramagnética, un estado del sistema es excitado a otro estado pudiendo el sistema retornar luego a su estado inicial y este proceso dependerá esencialmente de los distintos mecanismos dependientes del tiempo que puedan producir más efectivamente tal transición.

En los casos que nos ocupan dos tipos de mecanismos son capaces de producir transiciones entre niveles de Spin; estos mecanismos son debidos a la interacción Spin-Spin entre los iones paramagnéticos en la red; y la interacción entre los Spines desapareados y las vibraciones de la red cristalina (o de la molécula del complejo) y este último define un tiempo "T₁" (7) conocido como tiempo de relajación Spin-red, y es el mecanismo que nos interesa analizar.

En lo que sigue utilizaremos el método de Calvo y Colaboradores (34)(35)

Dado un sistema de n niveles que designamos con $|1\rangle \dots |n\rangle$ ordenados por orden creciente de energías, entre los cuales la interacción Spin-red puede producir transiciones, designando con $\omega_{i \rightarrow j}$ la probabilidad de transición por unidad de tiempo entre el nivel $|i\rangle$ y el $|j\rangle$. La variación temporal de la población del nivel j , N_j estará dada por

$$\frac{dN_j}{dt} = \sum_{i=1}^n (\omega_{i \rightarrow j} N_i - \omega_{j \rightarrow i} N_j) \quad (4.1)$$

$$\dot{N}_j = \sum_{i=1}^n \gamma_{ji} N_i \quad (4.2)$$

con

$$\gamma_{ji} = \omega_{i \rightarrow j} ; (i \neq j) \quad (4.3)$$

$$\gamma_{jj} = - \sum_i \omega_{j \rightarrow i} \quad (4.4)$$

La matriz γ de elementos γ_{ji} puede ser diagonalizada mediante una transformación A para dar una matriz diagonal de elementos $(-1/\tau_i)$

$$A \gamma A^{-1} = \left[-1/\tau_i \right] \quad (4.5)$$

De modo de la ec. (4.1) podrá escribirse matricialmente

$$\dot{N} = \gamma N \quad (4.6)$$

partir de la (4.5)

$$A \dot{N} = A \gamma A^{-1} A N \quad \text{y llamando}$$

$$A N = P \quad \text{quedará} \quad \dot{P} = \left(-1/\tau_i \right) P \quad (4.7)$$

La ec. (4.7) nos da un conjunto de n ecuaciones independientes, forma

$$P_i = - \frac{1}{\tau_i} P_i \quad \text{la que admite como}$$

soluciones

$$P_i = P_i(0) e^{-t/\tau_i} \quad \text{tal que} \\ N_j = \sum_i (A^{-1})_{ji} P_i(0) = \sum_i b_{ji} e^{-t/\tau_i} \quad (4.8)$$

$$\text{donde} \quad b_{ji} = (A^{-1})_{ji} P_i(0) \quad (4.9)$$

La ec. (4.8) nos da la población de los niveles como una suma de exponenciales y que puede determinarse para un caso particular en que se conozcan los autovalores ($-1/\tau_i$) de la matriz de relajación; siendo τ_i parámetros conocidos como tiempos de relajación.

De las definiciones de la matriz δ_{ji} ecs. (4.3) y (4.4) resulta inmediato que la matriz δ es singular como una consecuencia de

$$\frac{d}{dt} (N_1 + N_2 + \dots + N_n) = 0 \quad (4.10)$$

De tal forma tendremos siempre un autovalor nulo de la matriz de relajación que llamaremos $1/\tau_1 = 0$, tal que para $t \rightarrow \infty : N_i = b_{i1}$ valor que nos da las poblaciones de equilibrio de los niveles del sistema de Spines.

Los métodos de resonancia paramagnética nos permiten la medición en función del tiempo de una señal proporcional a las diferencias de poblaciones del par de estados N_i y N_j sobre el cual inducimos las transiciones es decir

$$N_i - N_j = \sum_k \left[(A^{-1})_{ik} - (A^{-1})_{jk} \right] p_k(0) e^{-t/\tau_k} \quad (4.11)$$

En el caso de un sistema de dos niveles las ecuaciones anteriores pueden particularizarse y obtener para el tiempo de relajación (autovalor no nulo de (4.5).

$$\tau^{-1} \cong 2 \omega_{2 \rightarrow 1} ; (\omega_{2 \rightarrow 1} \cong \omega_{1 \rightarrow 2}) \quad (4.12)$$

Si llamamos \mathcal{H}^I al hamiltoniano de interacción entre el Spin y los fonones de la red, la probabilidad de transición por unidad de tiempo $\omega_{2 \rightarrow 1}$ viene dada por (9,36) hasta 1^{er} orden de perturbac.

$$\omega_{2 \rightarrow 1} = \frac{2\pi}{\hbar} \langle | \langle 1 | \mathcal{H}^I | 2 \rangle |^2 \rho(\epsilon_2) \delta(\epsilon_2 - \epsilon_1) \rangle_{\text{prom.}} \quad (4.13)$$

y hemos retenido solo términos en 1^o orden de perturbación por el hecho de ocuparnos de procesos directos o sea transiciones de un fonon ya que el cálculo de 2^o y ordenes superiores conduce a procesos de dos fonones (Raman) etc.

El operador \mathcal{H}^I es un operador que puede ponerse en términos de los desplazamientos nucleares $\Delta R_{\alpha,k}$ de la forma

$$\mathcal{H}^I = \sum_{\alpha,k=1}^{3N} W_{\alpha k}^{(1)} \Delta R_{\alpha k} + \sum_{\substack{\alpha,k \\ \beta,k'}} W_{\alpha k \beta k'}^{(2)} \Delta R_{\alpha k} \Delta R_{\beta k'} + \dots \quad (4.14)$$

Donde $\Delta R_{\alpha k}$ da cuenta del desplazamiento del núcleo α , componente k de ese vector, $W_{\alpha k}^{(1)}$ es un término de acoplamiento que dependerá del mecanismo y los superíndices (1) y (2) indican el orden del término en el desarrollo (4.14) en potencia de los desplazamientos.

$\rho(\epsilon_2)$ en la (4.13) indica la densidad de estados finales, y la $\delta(\epsilon_2 - \epsilon_1)$ da cuenta de la conservación de la energía en las transiciones.

Los estados (1) y (2) están formados por los productos entre las funciones electrónicas de tales estados y las funciones vibracionales que los acompañan. El símbolo prom. significa el promedio sobre la distribución de fonones (distribución de Bose-Einstein) a la temperatura T y sobre todas direcciones de propagación, fases y estados de polarización.

Las funciones vibracionales son las soluciones del hamiltoniano de las vibraciones de la red que dentro de la aproximación armónica puede escribirse (37), (38)

$$\mathcal{H}_{\text{red}} = \sum_p \hbar \omega_p (a_p^\dagger a_p + 1/2) \quad (4.15)$$

Donde a_p^\dagger y a_p son los operadores de creación y aniquilación de fonones de frecuencia ω_p respectivamente que al operar sobre los estados vibracionales dados por el número de ocupación n_p del estado p tienen la propiedad

$$a_p^+ | \dots n_p \dots \rangle = (n_p + 1)^{1/2} | \dots n_p + 1 \dots \rangle \quad (4.16)$$

$$a_p | \dots n_p \dots \rangle = n_p^{1/2} | \dots n_p - 1 \dots \rangle \quad (4.17)$$

El promedio del número de fonones en el modo p cuando el cristal se encuentra en equilibrio térmico a temperatura T está dado por

$$\bar{n}_p = \left(e^{\hbar\omega/kT} - 1 \right)^{-1} \quad (4.18)$$

La componente k del vector de desplazamiento del átomo α , $\Delta R_{\alpha k}$, bajo la aproximación de que la longitud de onda de los fonones es mucho mayor que las dimensiones de la molécula constituida por el ión paramagnético y sus iones vecinos más próximos ($k_p r \ll 1$) (Debido a que suponemos que solo los desplazamientos de esos núcleos son los efectivos para producir relajación) vienen dados por

$$\Delta R_{\alpha k} = \left(\frac{2\hbar}{Mc} \right)^{1/2} \sum_p \frac{(\omega_p)^{1/2}}{v} \Phi_{pk} (a_p + a_p^+) K_p R_{\alpha} \sin \xi_p \quad (4.19)$$

Donde M es la masa de todo el cristal, Φ_{pk} es la componente k del vector unitario de polarización del modo p.

$$K_p = \frac{\vec{k}_p}{|\vec{k}_p|} \quad \text{donde } \vec{k}_p \text{ es el vector de propagación del modo p. y}$$

ξ_p es un factor de fase arbitrario. Suponemos además para simplificar que la red no presenta dispersión y es isotrópica con lo que todos los fonones poseen la misma velocidad v y la densidad de estados queda describirse por la fórmula de Debye

$$\rho(\epsilon_p) = \rho(\hbar\omega_p) = \frac{3V}{2\pi^2 \hbar v^3} \omega_p^2 \quad (4.20)$$

En esta situación resulta necesario aclarar algunas suposiciones que están implícitas en la aproximación que estamos tomando.

En la utilización del formalismo descripto en la página anterior, uno usa para su evaluación parámetros que corresponden a la red cristalina perfecta, vale decir que uno supone despreciable el efecto de la impureza paramagnética sobre los modos normales ya sea sobre su simetría (supusimos isotropía) como en la alteración de las constantes de fuerza al introducir la impureza, lo cual está implícito en el desarrollo (4.19) en términos de los modos normales de la red sin perturbar.

Como a nosotros nos interesa fundamentalmente los efectos de la evaluación de la parte electrónica de χ^i despreciaremos los efectos mencionados.

Asimismo despreciaremos los efectos anarmónicos de las fuerzas de la red.

Nuestra suposición respecto al efecto de impureza para procesos directos ha sido justificada recientemente por Walker⁽³⁹⁾, y los efectos anarmónicos han sido estudiados por Van Kranendonk y Walker⁽⁴⁰⁾.

5.- Orbitales Moleculares y Parámetros Magnéticos en $[\text{CuCl}_6]^{-4}$.

a) Funciones de base.

El sistema $\text{Cu} : \text{Cl}_2\text{Cl}_4$ ha sido investigado por resonancia paramagnética electrónica⁽⁴¹⁾ con $\text{Cu} : \text{Cl}_4$ 1 : 200 detectándose tanto estructura hiperfina del ión Cu como de sus ligantes Cl^- y su espectro puede interpretarse con un hamiltoniano de Spin de la forma

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_s = & g_{\parallel} \beta H_z S_z + g_{\perp} \beta (H_x S_x + H_y S_y) + \\ & + A^{\text{Cu}} I_z^{\text{Cu}} S_z + B^{\text{Cu}} (I_x^{\text{Cu}} S_x + I_y^{\text{Cu}} S_y) + Q^{\text{Cu}} \left[I_z^{\text{Cu}2} - \frac{1}{3} I^{\text{Cu}} (I^{\text{Cu}} + 1) \right] + \\ & + \sum_{l=1,3} \left[A_l^{\text{Cl}} S_x I_x^{\text{Cl}} + B_l^{\text{Cl}} (S_y I_y^{\text{Cl}} + S_z I_z^{\text{Cl}}) \right] + \\ & + \sum_{l=2,4} \left[A_l^{\text{Cl}} S_y I_y^{\text{Cl}} + B_l^{\text{Cl}} (S_x I_x^{\text{Cl}} + S_z I_z^{\text{Cl}}) \right] \quad (5.1) \end{aligned}$$

con $S = 1/2$, $I^{\text{Cu}} = 3/2$, $I^{\text{Cl}} = 3/2$

El espectro originado ^{por} la unidad $[\text{CuCl}_6]$ es compatible con una simetría octaédrica distorsionada tetragonalmente, simetría D_{4h} ; y en (5.1) el eje Z es tomada como eje de la distorsión, y los números 1,2,3,4 designan a los iones Cl según la figura 1.

Los parámetros magnéticos se dan en la tabla siguiente:

Tabla 1

g_{\parallel}	$= 2.339 \pm 0.002$	$A^{\text{Cu}} = (113 \pm 3) \times 10^{-1}$	$A_{\text{Cl}} = (18.5 \pm 1) \times 10^{-4} \text{cm}^{-1}$
g_{\perp}	$= 2.070 \pm 0.002$	$B_{\text{Cu}} = (0.0 \pm 4) \times 10^{-4} \text{cm}^{-1}$	$B_{\text{Cl}} = (5.0 \pm 0.5) \times 10^{-4} \text{cm}^{-1}$
			$Q_{\text{Cu}} = 10 \times 10^{-4} \text{cm}^{-1}$ (estimado)

y donde los límites de B^{cu} fueron calculados suponiendo que la magnitud de Q^{cu} es aproximadamente la misma que se encuentra en otras sales de $\text{Cu}(10 \times 10^{-4} \text{cm}^{-1})$.

Desde el punto de vista microscópico el sistema $\text{Cu}^{+2}(d^9)$ puede estudiarse como un agujero en la configuración d^{10} .

Tal configuración en simetría octaédrica (grupo O_h) se encuentra desdoblada en las reps e_g y t_{2g} y la teoría de campo cristalino (3) predice al estado e_g como de menor energía.

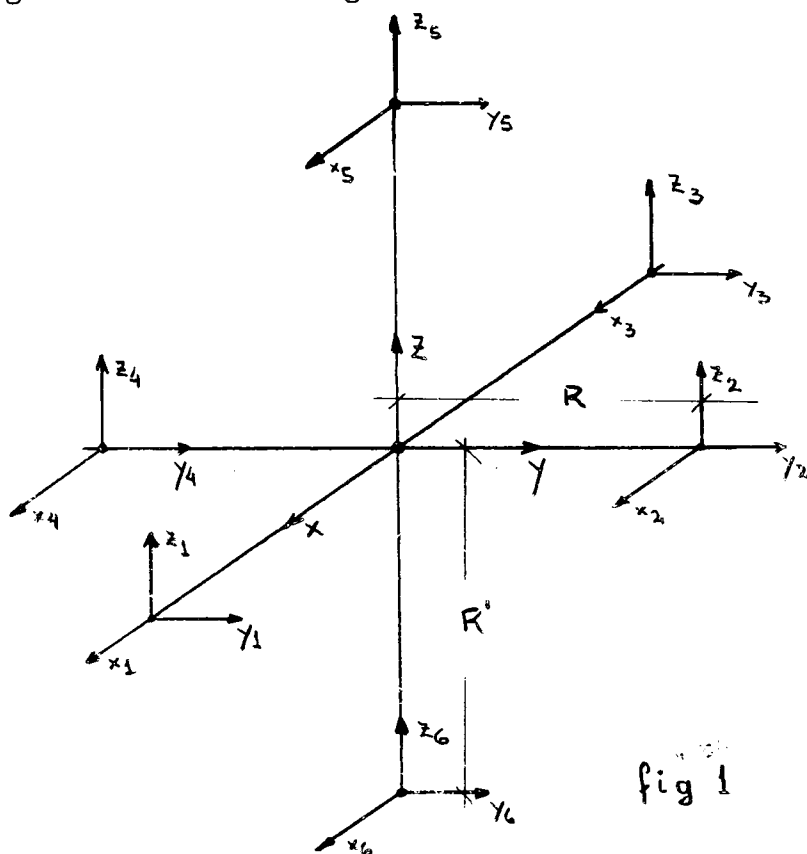


fig 1

Por distorsión tetragonal elongada (fig.1) se produce un nuevo desdoblamiento

$$e_g \longrightarrow b_{1g} + a_{1g} \quad \text{y} \quad t_{2g} \longrightarrow b_{2g} + e_g$$

siendo estas últimas reps del grupo D_{4h} , con el orbital de simetría b_{1g} como estado fundamental.

En la tabla 2 se muestra la tabla de caracteres del grupo D_{4h} (la extensión a D_{4h} , se obtiene ampliando el grupo D_4 por la operación de

inversión \underline{i} y las reps en D_4 se reclasifican en u y g segun su comportamiento sea impar o par respectivamente frente a \underline{i}). Asimismo la tabla 3 da los productos directos de las reps en D_{4h} .

Tabla 2
Grupo D_4^i (23)

	E	$C_4(C_4^3R)$	$C_2(C_2R)$	$2C_2'(C_2'R)$	$2C_2''(C_2''R)$	R	$C_4^3(C_4R)$	Nom. Bethe
a_1	1	1	1	1	1	1	1	Γ_1
a_2	1	1	1	-1	-1	1	1	Γ_2
b_1	1	-1	1	1	-1	1	-1	Γ_3
b_2	1	-1	1	-1	1	1	-1	Γ_4
e_1	2	0	-2	0	0	2	0	Γ_5
e_2	2	$\sqrt{2}$	0	0	0	-2	$-\sqrt{2}$	Γ_6
e_3	2	$-\sqrt{2}$	0	0	0	-2	$\sqrt{2}$	Γ_7

Tabla 3

	a _{1g}	a _{2g}	b _{1g}	b _{2g}	e _g	a _{1u}	a _{2u}	b _{1u}	b _{2u}	e _u
e _{1g}	a _{1g}	a _{2g}	b _{1g}	b _{2g}	e _g	a _{1u}	a _{2u}	b _{1u}	b _{2u}	e _u
e _{2g}	a _{2g}	a _{1g}	b _{2g}	b _{1g}	e _g	a _{2u}	a _{1u}	b _{2u}	b _{1u}	e _u
b _{1g}	b _{1g}	b _{2g}	a _{1g}	a _{2g}	e _g	b _{1u}	b _{2u}	a _{1u}	a _{2u}	e _u
b _{2g}	b _{2g}	b _{1g}	a _{2g}	a _{1g}	e _g	b _{2u}	b _{1u}	a _{2u}	a _{1u}	e _u
e _g	e _g	e _g	e _g	e _g	a _{1g} +a _{2g} +b _{1g} +b _{2g}	e _u	e _u	e _u	e _u	a _{1u} +a _{2u} +b _{2u} +b _{1u}

La utilización del operador proyección (2.27) permite encontrar los orbitales moleculares de simetría D_{4h}.

Sin embargo como nos interesa calcular a posteriori el efecto del operador Spin orbita sobre estos orbitales moleculares es necesario discutir brevemente la aplicación de operadores de simetría a sistemas con Spin.

Esto obliga simplemente a introducir una nueva operación R de 2π y los elementos del grupo ampliado se obtienen por

$$D_{4h}' = D_{4h} \otimes R$$

la razón de introducir esta nueva operación puede verse de la siguiente manera (3):

El caracter de una rotación depende del hecho de que el momento angular de las funciones de base sea entero o semientero.

De tal forma una rotación de 2π que deja invariante el sistema físico conduce para momentos angulares semienteros a caracteres que son dobles para la rotación en 2π, o sea lo que se llaman representaciones de valor doble.

Así por ej. para un momento angular semientero j las rotaciones de ángulo 0 y 2π tienen caracteres

$$\chi(0) = 2j+1$$

$$\chi(2\pi) = -(2j+1)$$

Pero una rotación en ángulo π o 3π tiene para j semientero un valor único

$$\chi(\pi) = \chi(3\pi) = 0$$

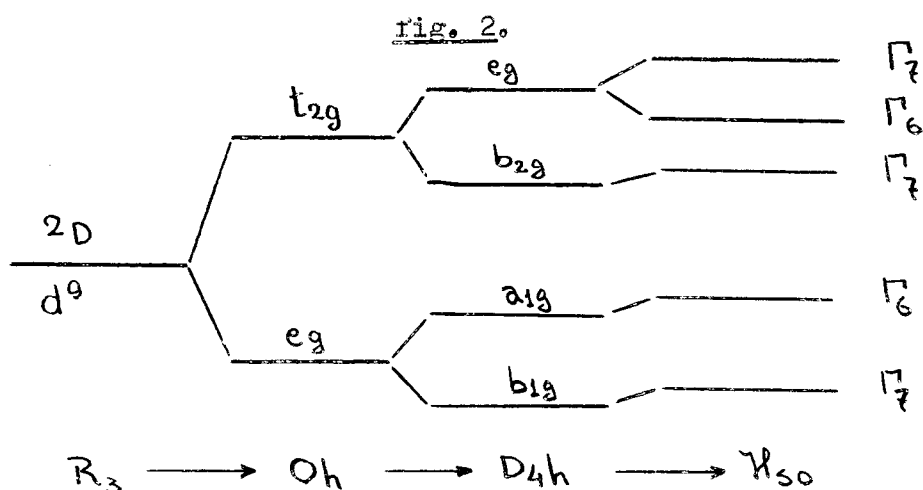
En orden a obtener tales reps de valor doble Bethe introdujo la ficción de que una molécula^{no} se transforma en si misma con una rotación de 2π sino con una de 4π . Esto por supuesto no hace ninguna diferencia desde el punto de vista físico y solo debe considerarse como un dispositivo matemático que simplifica el tratamiento.

La ampliación del grupo por el nuevo elemento origina nuevas clases no necesariamente el doble de los del grupo original (esto es debido a que las rotaciones de ángulo π son únicas).

Así todas las rotaciones de ángulo π corresponden a una misma clase del grupo doble, mientras que los restantes corresponden a dos clases distintas.

Así por ejemplo las operaciones C_2 y C_2R pertenecen a la misma clase pero C_4 y C_4^3 (que en el grupo simple formaban una clase) ahora originan $(C_4, C_4^3 R)$ y (C_4^3, C_4R) .

Las nuevas clases a su vez dan lugar a nuevas reps. en el grupo ampliado como puede verse en la tabla 2. De tal forma que la introducción de las funciones de Spin en el sistema que estamos considerando y la aplicación del operador de Spin orbita (de simetría Γ_1) nos da el siguiente esquema de niveles



queremos calcular los parámetros magnéticos $g_{||}$ y g_{\perp} pero para ello utilizaremos una forma algo diferente a la dada en el capítulo 3 pues calcularemos directamente el efecto Zeeman sobre las funciones perturbadas por Spin orbita del estado fundamental.

Como el operador de Spin orbita transforma como Γ_4 en D_{4h} esta perturbación solo podrá conectar el estado fundamental con los otros estados Γ_7 .

Nuestras funciones Γ_7 en el esquema de O.M.-C.L.O.A. pueden escribirse como orbitales antiligantes (con la elección de coordenadas de la fig. 1 (Ver apéndice 5 para tabla completa de O.M.)

$$| \Gamma_7 (b_{1g}), m_s \rangle = \left[c_c^{b_{1g}} d_{x^2-y^2} - c_l^{b_{1g}} \frac{d^{pL}}{2} b_{1g} (-\sigma_x^1 + \sigma_y^2 + \sigma_x^3 - \sigma_y^4) \right] \xi(m_s) \quad (5.2)$$

$$| \Gamma_7 (b_{2g}), m_s \rangle = \left[c_c^{b_{2g}} d_{xy} - c_l^{b_{2g}} \frac{d^{pL}}{2} b_{2g} (p_y^1 + p_x^2 - p_y^3 - p_x^4) \right] \xi(m_s) \quad (5.3)$$

$$| \Gamma_7 (e_g), m_s \rangle = \left[c_c^{e_g} / \sqrt{2} (d_{xz} + 2im_s d_{yz}) - c_l^{e_g} \frac{d^{pL(e)}}{2} (D_{xz} + 2im_s D_{yz}) \right] \xi(m_s) \quad (5.4)$$

Donde suponemos que $c_l^{e_g}$ es el mismo para los orbitales de simetría eg para los ligantes axiales y ecuatoriales.

con $m_s = \pm 1/2$ y $\chi(m_s)$ la función de Spin correspondiente

$$D_{xz} = p_z^1 - p_z^3 + \frac{d_{eg}^{pL(2)}}{d_{eg}^{pL(1)}} (p_x^5 - p_x^6) ; D_{yz} = p_z^2 - p_z^4 + \frac{d_{eg}^{pL(2)}}{d_{eg}^{pL(1)}} (p_y^5 - p_y^6)$$

(i) simboliza las funciones 3d del ion central sobre $p_i^k = (i = x, y, z)$ es la función 3p del Cl.

σ_i^k = simboliza los orbitales híbridos de las funciones 3s y 3p de los ligantes k de la forma.

$$\sigma_i^k = \mu_p p_i^k \pm \mu_s s^k \quad (5.5)$$

Donde el signo (+) corresponde a $k = 1, 2$, y (-) a $k = 3, 4$. Todas las funciones atómicas se suponen normalizadas de modo que la condición de normalización de los orbitales moleculares (3.2), (3.3) y (3.4) quedan expresadas por

$$(c_c^{b_{1g}})^2 + (c_L^{b_{1g}})^2 - c_c^{b_{1g}} c_L^{b_{1g}} \sum_{\sigma} d_{b_{1g}}^{pL} = 1 \quad (a)$$

$$(c_c^{b_{2g}})^2 + (c_L^{b_{2g}})^2 - c_c^{b_{2g}} c_L^{b_{2g}} \sum_{\pi} d_{b_{2g}}^{pL} = 1 \quad (b)$$

$$(c_c^{e_g})^2 + (c_L^{e_g})^2 \left(1 + \frac{d_{eg}^{pL(1)}}{d_{eg}^{pL(2)}} \sum_{\pi} d_{eg}^{1,2} \right) - \sqrt{2} c_c^{e_g} c_L^{e_g} \left(\sum_{\sigma} d_{eg}^{pL(1)} + \sum_{\pi} d_{eg}^{pL(2)} \right) = 1 \quad (c)$$

$$\mu_s^2 + \mu_p^2 = 1 \quad (d)$$

(5.6)

Donde hemos supuesto que las combinaciones de orbitales de los ligantes de la forma $\sum_L (\pm 1)_L \Phi_L$ cumplen en cada caso

$$\left(\frac{d_{\Gamma}^{pL}}{2} \right)^2 \left\langle \sum_L (\pm 1)_L \Phi_L \middle| \sum_L (\pm 1)_L \Phi_L \right\rangle = 1 \quad (5.7)$$

De manera que $\mathcal{M}_P^{\text{ol}}$ comprende los términos que corresponden los recubrimientos entre las funciones de distintos ligandos, que resulte la unidad en el caso de despreciar este efecto (Ligand-Ligand overlap).

En las eqs. (3.6) los términos

$$S_{\sigma}^{b1g} = \langle dx^2-y^2 | -\sigma_x^1 + \sigma_y^2 + \sigma_x^3 - \sigma_y^4 \rangle \quad (a)$$

$$S_{\pi}^{b2g} = \langle d_{xy} | p_x^1 + p_y^2 - p_y^3 - p_x^4 \rangle \quad (b)$$

$$S_{\pi}^{1eg} = \langle d_{xz} | p_z^1 - p_z^3 \rangle \quad (c) \quad (5.8)$$

$$S_{\pi}^{2eg} = \langle d_{xz} | p_x^5 - p_x^6 \rangle \quad (d)$$

$$S_{\pi}^{1,2eg} = \langle p_z^1 - p_z^3 | p_x^5 - p_x^6 \rangle \quad (e)$$

La evaluación de estos integrales puede hacerse según el método descrito en el apéndice A-1.

Los orbitales moleculares escritos anteriormente son similares a los utilizados en los trabajos clásicos de Maki y McHarvey, (42) y en otros (43, 44) en complejos planares de Mn^{+2} .

La diferencia está en que en los trabajos mencionados se desprecia los recubrimientos π en el plano (S_{π}^{b2g}) y fuera del plano (S_{π}^{1eg} y S_{π}^{2eg}) y acoplamiento Spin-orbita

Calcularemos ahora las funciones Γ_7 del estado fundamental perturbadas (1^a orden de perturbaciones) de la forma

$$|\Psi_i\rangle = |\Psi_i^0\rangle - \sum_{j \neq i} \frac{\langle \Psi_j^0 | \mathcal{H}_{so} | \Psi_i^0 \rangle}{\epsilon_j^0 - \epsilon_i^0} |\Psi_j^0\rangle \quad (5.9)$$

donde \mathcal{H}_{so} el operador dado en (3.11), y dada la elección de los sistemas locales de coordenadas (fig. 1) se escribe

$$\mathcal{H}_{so} = \sum_{\alpha} \left\{ \alpha (p_{\alpha z} s_z + \frac{1}{2} p_{\alpha+} s_- + \frac{1}{2} p_{\alpha-} s_+) \delta_{\alpha\alpha'} \delta_{\alpha\alpha''} \right\} \quad (5.10)$$

$$\text{con } J_+ = J_x + iJ_y, \quad J_- = J_x - iJ_y; \quad (J_i = p_i, \text{ ó } s_i)$$

Debe notarse en este punto que las funciones atómicas ^{son} escritas como funciones reales combinaciones de las conocidas funciones atómicas de la forma

$$\Phi_{\alpha j}(n, l, m) = R_{nl}^j(r_{\alpha}) Y_l^m(\theta_{\alpha}, \varphi_{\alpha})^j \quad \text{donde las funciones radiales}$$

se tomarán como soluciones del problema autoconsistente atómico con las aproximaciones usuales del método Hartree Fock restringido (45).

A partir de las funciones (5.2), (5.3) y (5.4) y con (5.10) mediante la utilización de la tabla dada en el apéndice 2 (A2) para la aplicación de los operadores de momento angular, la función del estado fundamental puede escribirse como

$$|\Gamma_7(a, b)\rangle = |\Gamma_7(b_{1g}), m_s\rangle + 2i \rho_1 m_s |\Gamma_7(b_{2g}), m_s\rangle - 2\rho_2 m_s |\Gamma_7(e_g), m_s\rangle \quad (5.11)$$

Donde $(a, b) \equiv (+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \text{ en } m_s)$

$$\rho_1 = \frac{c_c^{b_{1g}} c_c^{b_{2g}} \zeta_{3d}^c - c_L^{b_{1g}} c_L^{b_{2g}} \mu_p d_{b_{1g}}^{p_L} d_{b_{2g}}^{p_L} \zeta_{3p/2}^L}{E_{b_{2g}} - E_{b_{1g}}} \quad (5.12)$$

$$\rho_2 = - \frac{c_c^{b_{1g}} c_c^{e_g} \zeta_{3d}^c / \sqrt{2} - c_L^{b_{1g}} c_L^{e_g} \mu_p d_{b_{1g}}^{p_L} d_{e_g}^{p_L} \zeta_{3p/2}^L}{E_{e_g} - E_{b_{1g}}} \quad (5.13)$$

Donde $\zeta_c(3d)$ y $\zeta_L(3p)$ corresponden a las funciones de spin orbita

$$\langle 3d_c | \zeta(r_c) | 3d_c \rangle \quad (5.14)$$

$$\langle 3p_L | \zeta(r_L) | 3p_L \rangle \quad (5.15)$$

que se tomarán como los valores del ion libre modificadas por la densidad de carga del orbital correspondiente en el complejo (27).

No aparecen los orbitales 4p del Cu, lo que agregaría un parámetro adicional de spin orbital $\zeta_c(4p)$ al problema, esto es una consecuencia de la simetría D_{4h} del problema, ello podría no ser cierto si se presentara una distorsión adicional como para que el grupo fuera D_{2d} en cuyo caso tal mezcla podría aparecer⁽⁴⁶⁾.

Uno se puede preguntar la razón de tomar solo los estados excitados (5.3) y (5.4) cuando por simetría otros estados CM podrían dar contribución; contribuciones que en algunos casos podrían ser importantes^(47,48).

Sin embargo un cálculo previo⁽⁴⁹⁾ de tipo autoconsistente semiempírico ha comprobado que tales estados excitados se encuentran energéticamente lo suficientemente lejos como para despreciar su contribución.

c) Parámetros Magnéticos:

En ausencia de campo magnético externo las funciones (5.11) del estado fundamental son degeneradas, y resolviendo el determinante secular del doblete con el operador Zeeman puede obtenerse (despreciando términos cuadráticos en β)

$$\begin{aligned} \Delta g_{\parallel} &= \frac{\Delta E(H=H_z)}{\beta H_z} - 2.0023 = \\ &= 8\beta_1 \left[c_c^{b_{1g}} c_c^{b_{2g}} - \frac{1}{2} c_c^{b_{2g}} c_L^{b_{1g}} \sum_{\sigma} d_{b_{1g}}^{\rho L} - \right. \\ &\quad - \frac{1}{2} c_c^{b_{1g}} c_L^{b_{2g}} \sum_{\pi} d_{b_{2g}}^{\rho L} - \\ &\quad \left. - \frac{1}{2} c_L^{b_{1g}} c_L^{b_{2g}} d_{b_{1g}}^{\rho L} d_{b_{2g}}^{\rho L} \left(T_1(\mu_p) + \frac{1}{8} J_1(\mu_p) + \frac{R}{8} \tau_{01}(\mu_p) \right) \right] \end{aligned} \quad (5.16)$$

$$\begin{aligned} \Delta g_{\perp} &= \frac{\Delta E(H=H_x, H_y)}{\beta H_x (\text{ó } H_y)} - 2.0023 = \\ &= -2\beta_2 \left[\sqrt{2} c_c^{b_{1g}} c_c^{e_g} - 2 c_c^{b_{1g}} c_L^{e_g} \left(\sum_{\pi} d_{e_g}^{\rho L(e)} + \sum_{e_g} d_{e_g}^{\rho L(e)} \right) - \right. \\ &\quad - \frac{1}{\sqrt{2}} c_L^{b_{1g}} c_c^{e_g} d_{b_{1g}}^{\rho L(e)} \sum_{\sigma} d_{\sigma}^{b_{1g}} - \\ &\quad \left. - c_L^{b_{1g}} c_L^{e_g} d_{e_g}^{\rho L(e)} d_{b_{1g}}^{\rho L} \left(T_2(\mu_p) + \frac{1}{4} J_2(\mu_p) + \frac{R}{4} \tau_{02}^a(\mu_p) + \frac{R'}{4} \tau_{02}^e(\mu_p) \right) \right] \end{aligned} \quad (5.17)$$

Donde los últimos términos en las expresiones (5.16) y (5.17) resultan del cálculo de los elementos de matriz del tipo

$$\langle \sum_L (\pm 1)_L \Phi_L | \vec{P}_c | \sum_L (\pm 1)_L \Phi_L \rangle$$

y resultan de trasladar el operador de momento angular del átomo central a los ligantes tal que

$$\begin{aligned} \vec{P}_c &= \vec{r}_c \times \vec{p} \quad \therefore \quad \vec{r}_c = \vec{r}_L - \vec{R} \\ \vec{P}_c &= \vec{L}_L - \vec{R} \times \vec{p} \end{aligned}$$

y que en el caso del operador Zeeman deben tenerse en cuenta pues aquí no está presente el factor ξ_α (que exige la localidad del cálculo en Spin-orbita).

Así resulta

$$T_1(\mu_p) = \mu_p - R \mu_s \langle S^k | \frac{\partial}{\partial i} | P_i^k \rangle$$

$$T_2(\mu_p) = T_2(\mu_p) + \mu_p \frac{d^{p^{(a)}}/d\epsilon_y^{p^{(a)}}}{d\epsilon_y^{p^{(a)}}} (1 + S_\pi^{1/2} \epsilon_y) \quad (5.17)$$

que corresponde a los términos locales (monocéntricos) (28) y los correspondientes J_1, γ_1 y $J_2, \gamma_2^e, \gamma_2^a$ a los términos bicéntricos del mismo tipo correspondientes a Δ_{S11} y Δ_{S1} respectivamente.

Los parámetros magnéticos de interacción hiperfina dentro del esquema dado en el capítulo (3) de acuerdo a (5.1) resultan

$$A_{cp} = 2.0023 \beta \mu_H \gamma_{cp} (c_L^{big} d_{big}^{ol})^2 \left[\frac{2\pi}{3} \mu_s^2 |3S_{cp}(0)|^2 + \mu_p^2 / 5 \langle r^{-3} \rangle_{3p_{cp}} \right] \quad (5.18)$$

$$B_{cp} = 2.0023 \beta \mu_H \gamma_{cp} (c_L^{big} d_{big}^{ol})^2 \left[\frac{2\pi}{3} \mu_s^2 |3S_{cp}(0)|^2 - \mu_p^2 / 10 \langle r^{-3} \rangle_{3p_{cp}} \right] \quad (5.19)$$

$$A_{C_u} = P_{C_u} \left[-(\alpha_0 + \frac{4}{7})(c_c^{b1g})^2 + 8\beta_3 c_c^{b1g} c_c^{b2g} - \frac{24}{7} \beta_2 c_c^{b1g} c_c^{eg} \right] \quad (5.20)$$

$$B_{C_u} = P_{C_u} \left[(\frac{2}{7} - \alpha_0)(c_c^{b1g})^2 - \frac{16}{7} \beta_2 c_c^{b1g} c_c^{eg} \right] \quad (5.21)$$

Donde α_0 corresponde a una medida de la interacción hiperfina de contacto (teniendo en cuenta la posibilidad de interacción de configuraciones via $\frac{1}{r^{12}}$) (41,43,45,50,51,52).

P_{C_u} , P_{C_l} vienen dados por

$$P_{C_u} = 2.0023 \beta \mu_H \gamma_{C_u} \langle 3d | r_c^{-3} | 3d \rangle \quad (5.22)$$

$$P_{C_l} = 2.0023 \beta \mu_H \gamma_{C_l} \langle 3p | r_{cl}^{-3} | 3p \rangle \quad (5.23)$$

En las expresiones de los parámetros magnéticos hiperfinos hemos despreciado los términos de recubrimiento en el operador de contacto del tipo

$$\langle \bar{\Phi}_c | \delta(\vec{r}_c) | \bar{\Phi}_L \rangle = \bar{\Phi}_c^*(0) \bar{\Phi}_L(r_L=R)$$

$$\langle \bar{\Phi}_L | \delta(\vec{r}_c) | \bar{\Phi}_L \rangle = |\bar{\Phi}_L(r_L=R)|^2$$

y análogamente para el operador $\delta(\vec{r}_L)$, bajo la suposición de que el valor de las funciones radiales en el núcleo del átomo vecino son de magnitud pequeña.

Los parámetros de interacción hiperfina cuadrupolar

$$Q_{C_u} = \frac{6}{7} (c_c^{b1g})^2 \langle r_{C_u}^{-3} \rangle_{3d} Q'_{C_u} \quad (5.24)$$

$$Q_{C_l} = -\frac{1}{10} (c_l^{b1g} \mu_p d_{b1g}^L)^2 \langle r_{C_l}^{-3} \rangle_{3p} Q'_{C_l} \quad \text{con,} \quad (5.25)$$

$$Q'_{cw} = \frac{e^2 Q_{cw}}{6}$$

y

$$Q'_{cpl} = \frac{e^2 Q_{cpl}}{6}$$

c) Coeficientes de Orbitales moleculares.

Si admitimos que los valores de $\langle r^{-3} \rangle_{3p}$ y $|3S_{cl}(0)|^2$ puedan obtenerse correctamente por evaluación de los respectivos operadores sobre funciones de onda atómicas, las ecuaciones (5.18), (5.19), (5.20) y (5.21), junto a las ecuaciones en las incógnitas C_0^{b1g} , C_1^{b1g} , C_0^{b2g} , C_1^{b2g} , C_0^{eg} , C_1^{eg} , μ_s y μ_p , bajo la suposición adicional de conocer algunos parámetros efectivos a partir de datos experimentales (energías de transición ópticas, χ_{Cl} , χ_{Cu} , κ_0 , y parámetros magnéticos experimentales), uno obtendría un sistema de ecuaciones determinado. Para una dada distribución de cargas atómicas en el complejo uno obtiene a partir de (5.18) y (5.19)

$$\frac{\mu_p^2}{\mu_s^2} = \frac{20\pi (A_{cp} - B_{cp}) |3S_{cp}(0)|^2}{3 (A_{cp} + 2B_{cp}) \langle r_{cp}^{-3} \rangle_{3p}} \quad (5.26)$$

de modo que la (5.26) y la (5.6. d) permiten obtener μ_s y μ_p (estrictamente).

De las mismas ecuaciones pueda obtenerse

$$C_L^{b1g} = \left[\frac{(A_{cp} + 2B_{cp}) \langle r_{cp}^{-3} \rangle_{3p}}{2\pi \mu_s^2 \mu_{b1g}^2 P_{cp} |3S_{cp}(0)|^2} \right]^{1/2} \quad (5.27)$$

y a partir de la (5.6. a) resolviendo la ecuación cuadrática en C_c^{b1g} resulta

$$C_c^{b1g} = \frac{c_L^{b1g} \mathcal{N}_{b1g}^{\rho L} S_{\sigma}^{b1g}}{2} \left[1 + \left(1 + \frac{4(1 - c_L^{b1g})^2}{(c_L^{b1g} \mathcal{N}_{b1g}^{\rho L} S_{\sigma}^{b1g})^2} \right)^{1/2} \right] \quad (5.28)$$

La utilización de los valores de C_c^{b1g} y C_L^{b1g} en las expresiones de A_{g11} y A_{g1} junto a las relaciones obtenidas junto a los (5.6.b) y (5.6.c) del tipo de la (5.28) permiten obtener C_L^{b2g} y C_L^{e3g} para lo cual es necesario resolver dos ecs. de la forma

$$ax^2 + bx(c x^2 + d)^{1/2} + e = 0 \quad (5.29)$$

Debemos agregar que en las raíces cuadradas hemos elegido el doble signo como positivo, para mantener el caracter antiligante de los orbitales escritos en (5.2), (5.3) y (5.4).

Los coeficientes a, b, c, d y e de la (5.29) para $x = C_L^{b2g}$ y C_L^{e3g} se dan en el apéndice 3 (A3).

Para la evaluación descripta debemos conocer varias cantidades las cuales dependen de las funciones de onda atómicas.

Si uno utiliza el método semi empírico de autoconsistencia de cargas y configuraciones (16) las funciones atómicas son orbitales atómicos no correspondientes a configuraciones puras del ion o átomo gaseoso; sino configuraciones ficticias correspondiente a una carga efectiva encontrada en un dado orbital atómico en el complejo las cuales en general se encuentran por un análisis de población de los orbitales. Un examen de las funciones para estados de cargas sucesivas (Ej. A^9 y A^0 para Cu) son suficientemente parecidas de modo que uno pueda intentar una interpolación lineal para cargas efectivas intermedias de la forma

$$\Phi(q + \delta q) = \mathcal{N} \left(\Phi(q+1) S_q + \Phi(q) (1 - S_q) \right) \quad (5.30)$$

de tal forma que si

$$\langle \Phi(q+1) | \Phi(q+1) \rangle = \langle \Phi(q) | \Phi(q) \rangle = 1$$

la cte. de \mathcal{N} de renormalización (y $0 \leq \delta q \leq 1$)

$$\mathcal{N}^2 = \left[(1-\delta q)^2 + (\delta q)^2 + 2\delta q(1-\delta q) \langle \Phi(q+1) | \Phi(q) \rangle \right]^{-1/2} \quad (5.31)$$

de modo que si $\langle \Phi(q+1) | \Phi(q) \rangle \approx 1$ (5.32)

$$\mathcal{N}^2 = 1$$

De manera , si uno desea calcular el valor medio de un cierto operador Ω , se encuentra

$$\begin{aligned} \langle \Omega \rangle_{q+\delta q} = \mathcal{N}^2 & \left[\langle q | \Omega | q \rangle - 2\delta q (\langle q | \Omega | q \rangle - \langle q | \Omega | q+1 \rangle) + \right. \\ & (\delta q)^2 (\langle q | \Omega | q \rangle + \langle q+1 | \Omega | q+1 \rangle - \\ & \left. 2 \langle q | \Omega | q+1 \rangle) \right] \quad (5.33) \end{aligned}$$

de tal manera que si se verifica la (5.32) la interpolación resulta ser cuadrática en los valores medios, aproximación que resulta ser coherente con la interpolación cuadrática de los potenciales de ionización para átomos en complejos (WSIE) (16).

Con las funciones interpoladas de esta manera se calcularon los valores medios de los operadores necesarios en el cálculo, y los resultados correspondientes.

Las funciones de acoplamiento spin orbita ζ_{Cl} y ζ_{Cu} fueron obtenidos por interpolación cuadrática entre valores experimentales (2.56) de espectroscopía atómica.

e) Planteo del Cálculo.

En adición a los datos de la tabla 1 y a los parámetros de spin orbita, es necesario conocer el espectro óptico de la especie $Cu : Cl_2Cd$, el cual no parece haber sido medido. Sin embargo, es posible estimar la energía de las transiciones necesarias sobre la base de los resultados obtenidos para compuestos de geometría similar.

Para $CsCuCl_3$, donde las distancias Cu-Cl, axiales y equatoriales son 2.65 y 2.29 Å, P.Day (57) asigna 11 k.k. y 11.8 k.k. de las transiciones $b_{1g} \rightarrow b_{2g}$ y $b_{1g} \rightarrow e_g$ respectivamente. En $CsCdCl_3 : Cu$, Green y McBeth (58) encuentran una banda simple en 12.5 k.k.

El espectro de reflexión (59) de $CuCl_2$ también presenta una banda a 12.2 k.k. Estos últimos autores (59), encuentran sobre la base de un análisis de tipo campo cristalino en una serie de compuestos predice 10.9 k.k. y 11.3 k.k. para $R(Cu-Cl eq.) = 2.30 \text{ Å}$ y $R(Cu-Cl ax.) = 3 \text{ Å}$.

Willet y colaboradores (60) examinaron los espectros del monómero $CuCl_4^{2-}$ unidad presente compuestos $(CH_3NH_3)_2CuCl_4$ y $(C_2H_5NH_3)_2CuCl_4$ obteniendo en este caso una sola banda de 13.0 k.k. y 12.8 k.k. respectivamente que pueden compararse con las transiciones ($e_g \rightarrow b_{1g}$) 14.300 y ($b_{2g} \rightarrow b_{1g}$) 13.10 dadas por Hatfield y Piper (59) para compuestos similares.

P.Ros. en su cálculo semi empírico obtiene para $10 Dq$. (el supuesto el compuesto $CuCl_6^{4-}$ octaédrico Oh .) un valor de 14 k.k.

Recientemente Lohr (61) en un análisis semi empírico de las interacciones vibracionales encuentra en forma semi empírica aprox. transiciones del orden de 25.0 k.k. utilizando $R(Cu-Cl eq.) = 2.325 \text{ Å}$ y $R(CuCl ax.) = 2.55 \text{ Å}$; sin embargo su examen fue hecho utilizando funciones radiales como simples orbitales de Slater lo que hace dudoso la validez de sus resultados.

En vista de estas diferencias encontradas en nuestro análisis he-

nos utilizado tres conjuntos de datos para examinar las posibles variaciones de los coeficientes de OM; tales conjuntos son:

	(a)	(b)	(c)
$(b_{2g} \rightarrow b_{1g})$	11.0 k.k.	11.9 k.k.	11.6 k.k.
$(e_g \rightarrow b_{1g})$	11.8 k.k.	13.1 k.k.	14.1 k.k.

Similarmente en el caso (a) hemos variado las distancias $R(\text{Cu}-\text{Cl eq.})$ para observar las posibles variaciones que se produzcan; pero finalmente adoptamos para este valor $2.30 \text{ \AA}^{(63)}$ y $R' = 2.75 \text{ \AA}$.

En lo que respecta a los efectos isotópicos, como no se dispone de datos separados para los isótopos hemos tomado valores promedio sobre las abundancias naturales de Cu y Cl. Por último en lo que respecta a las funciones de H.F. de Cl hemos tomado dos posibilidades para poder estimar en una etapa posterior los posibles efectos de apantallamiento de las capas internas.

El cálculo fue realizado de la siguiente manera:

Suponemos una cierta configuración de carga de la forma $\text{Cu}(\text{Cu}^{10-A}, (4s, 4p)^6)$; $\text{Cl}((3s, 3p)^{-D})$, con A y C variables dentro de un rango entre 0 y 1 obteniendo D a partir de la carga total en el complejo (-1).

A partir de estas cargas efectivas, se obtienen las funciones de onda interpoladas, según el esquema presentado anteriormente, utilizando las funciones atómicas de las ref. (54, 53 & 55), suponiendo que la presencia de electrones 4s y 4p no afecta las funciones 3d, de acuerdo con las conclusiones obtenidas por Watson para electrones 2s (54) (52). Con estas funciones se calcularon $S_{\sigma}^{b_{1g}}$, $S_{\pi}^{b_{2g}}$, $S_{\pi}^{e_g}$, $\langle r^{-3} \rangle_{\text{Cl}}$, $\langle r^{-3} \rangle_{\text{Cu}}$ y $|3S(\sigma)\text{Cl}|^2$.

Con estos parámetros y los datos experimentales A_{Cl} , B_{Cl} , A_{Cl1} , A_{Cl2} , $\langle r^{-3} \rangle_{\text{Cu}}$, $\langle r^{-3} \rangle_{\text{Cl}}$, $\Delta E(e_g \rightarrow b_{1g})$, $\Delta E(b_{2g} \rightarrow b_{1g})$ se calculan los coeficientes de orbitales moleculares, los cuales a su vez se utilizarán para calcular A_{Cl} , B_{Cl} y Q_{Cl} para observar la consistencia interna del sistema; adoptando en ppio un valor $X_0 = 0.43(44)$. Además el sistema se resolvió separadamente incluyendo el acoplamiento Spin-orbita sobre ligandos

y con conclusión del recubrimiento ligante-ligante, y luego sin tomar en cuenta tales efectos.

El cálculo completo fue programado en lenguaje Fortran(IV) nivel G, para computadora I.B.M./360.

2) Resultados numéricos y discusión.

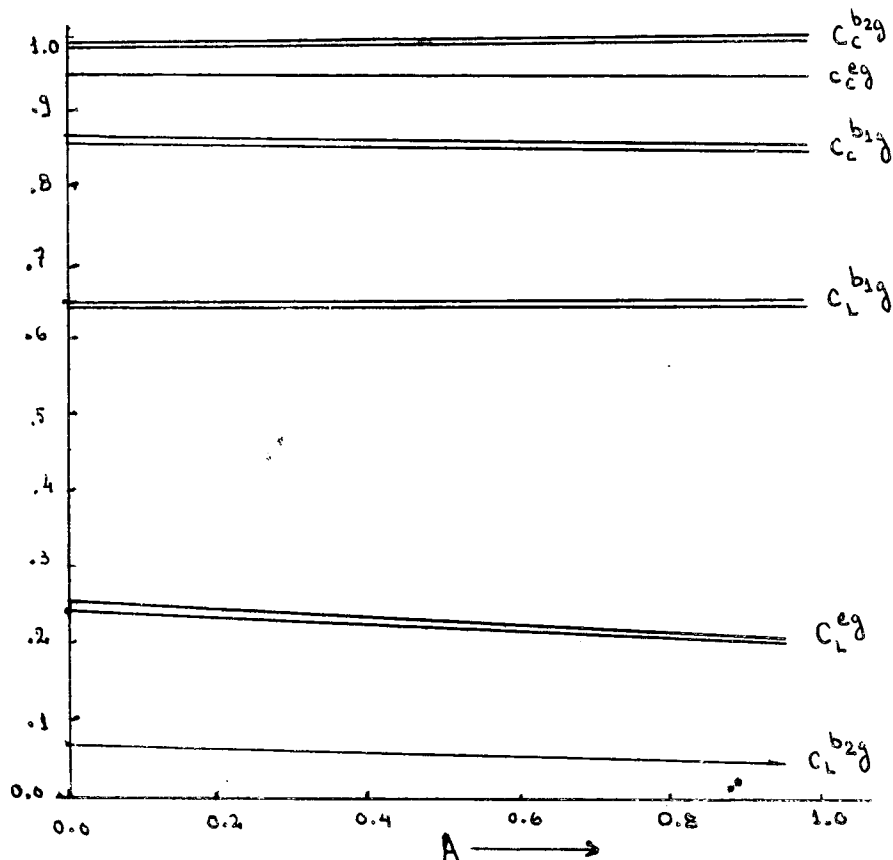
Las pruebas con los distintos conjuntos a, b, y c de energías de transición, indican fluctuaciones del orden de aprox. 2% en los coeficientes de orbitales moleculares que acompañan a la función del ión neutral. De tal manera adoptaremos por nuestros cálculos posteriores el conjunto b. Este conjunto está además avalado por los resultados de Furlani y colaboradores⁽⁸¹⁾ que encuentran para las energías 12.2 y 13.3 en $(\text{CH}_3\text{NH}_2)_2\text{CuCl}_4$. $-R = 2.32$, $R^1 = 2.80$.

Los resultados muestran además que despreciar el recubrimiento π y no está justificado, ya que el recubrimiento σ (d_{1g}) es solo del orden del doble al triple del recubrimiento en el plano y cuatro (o seis) veces el del recubrimiento π fuera del plano.

El efecto de acoplamiento Spin orbita mas el recubrimiento ligante ligante afecta los coeficientes de los estados excitados en un grado del 15 al 25% de tal forma que despreciar tales efectos lleva a una sobre estimación del grado de "delocalización del agujero" sobre los ligantes.

La figura 2 muestra la variación de los coeficientes de orbitales moleculares con la densidad de carga en el orbital d.

El ancho de banda para cada coeficiente muestra el efecto de las cargas en orbitales 4s y 4p.



Como se puede observar los coeficientes varían muy poco con la carga, lo cual da una justificación del cálculo utilizado por otros autores en el sentido de que es posible obtener buenos valores tomando como bases configuraciones de carga extremos. Invirtiendo este razonamiento se comprende que el espectro de E.P.R. es relativamente insensible a tales distribuciones de carga, lo que significa que por medio de la teoría utilizada no es posible esperar una información sobre el valor de las cargas efectivas.

Esta conclusión es la más válida, ya que como veremos a continuación existen una serie de efectos que en general no son tenidos en cuenta y que pueden afectar sensiblemente el espectro.

Tales efectos que hemos despreciado pueden resumirse en los siguientes

- i) En primer lugar el efecto del enlace químico sobre las funciones atómicas, lo que es generalmente conocido como la expansión de la capa 3d⁽⁶⁴⁾.
- ii) Efectos de despreciar el recubrimiento con capas internas⁽⁶⁵⁾
- iii) La utilización de funciones de onda iguales para spin(+) y (-). La polarización de los electrones de los "carozos" (capas internas completas) atómicos⁽⁴⁵⁾.

En lo que respecta a (i) sus efectos son conocidos especialmente como factores de reducción de los parámetros de Racah resultantes de las integrales atómicas de repulsión inter electrónicas.

En el caso (ii) Simanek y Schroubeck puntualizan la importancia de este efecto en el cálculo de Chemical Shift en espectros de R.M.N.; términos que pueden tener una contribución apreciable al calcular densidades de carga sobre los núcleos.

Referente al tercer efecto (iii); en primer lugar la utilización de funciones 3d puras (y además iguales para las proyecciones de spin (+) y (-)) (que es una consecuencia de utilizar el esquema restringido de Hartree-Fock) conduce a resultados erróneos en el cálculo de densidades de Spin en los núcleos. Esto hace necesaria la presencia del factor en el hamiltoniano hiperfino que tiende a dar cuenta de una manera semi empírica dichos efectos.

Dado que McGarvey⁽⁵⁰⁾ encontró que α_0 es relativamente constante en una variedad de complejos de Cu, no haremos más hincapié en tal efecto; y en lo que respecta al cálculo $|3s_{01}(0)|^2$ vale lo dicho en el párrafo en que notamos que el uso de una única función para spins (+) y (-) puede conducir a resultados erróneos.

El efecto de polarización del carozo esto se hace sentir en la necesidad de utilizar valores diferentes de $\langle \tau^{-3} \rangle$ a los obtenidos con las funciones de H.F. restringidos. Tales efectos de polarización son debido a dos contribuciones no totalmente separables, una de orígenes intra atómicos debido a la presencia de electrones desapareados, y el otro debido a la presencia del campo cristalino que distorsiona la simetría.

tría esférica de las capas completas.

Esto lleva al hecho que distintos operadores hiperfinos (de origen: orbital, dipolar de Spin y cuadrupolar) puedan tener valores de $\langle r^{-3} \rangle_{\text{eff}} = k \langle r^{-3} \rangle_{\text{HF}}$ (valores efectivos) distintos para cada interacción.

En el cálculo que hemos presentado, mencionamos la posibilidad de utilizar los parámetros hiperfinos de Cu para observar la consistencia interna del sistema de ecuaciones; los efectos (i), (ii) y (iii) se hacen notar en que tal consistencia interna no sea completa.

La forma más simple de estimar los efectos de polarización del carozo en los parámetros hiperfinos magnéticos consiste en definir un parámetro de pantalla como ya vimos

$$\langle r^{-3} \rangle_{\text{eff}} = k \langle r^{-3} \rangle_{\text{HF}}$$

Con K unico para cada ion y supuesto el mismo para los distintos operadores. En ese caso el problema consistiría en encontrar valores de K_{Cu} y K_{Cl} que lleven a un ajuste de los parámetros hiperfinos A_{Cu} y B_{Cu} . Debe notarse que si uno reemplaza en las expresiones anteriores $\langle r_{\text{e}^2}^{-3} \rangle$ por $\langle r_{\text{e}^2}^{-3} \rangle_{\text{eff}}$ esto alterará los valores de los coeficientes de orbitales moleculares, esta dependencia no es real sino que resulta de la elección particular de A_{Cu} y B_{Cu} como "variables independientes" a traves de (5.26) y (5.27). Desafortunadamente el valor de B_{Cu} es conocido con un margen de error bastante grande como para efectuar comparaciones de real significado. Sternheimer⁽⁶⁶⁾ y Freeman y Watson⁽⁶⁷⁾ han efectuado cálculos teóricos para obtener estos factores de apantallamiento en átomos libres.

El primer autor utiliza dos métodos diferentes: uno a partir del esquema restringido de Hartree Fock y el otro basado en el modelo atómico de Thomas-Fermi; (9). Los otros autores utilizan el esquema de Hartree Fock no restringido evidentemente superior a los anteriores.

Para Cloro el método de Thomas-Fermi conduce a $K_{\text{Cl}} = 1.099$ y $K_{\text{Cu}} = 1.26$ mientras que el método H.F.N.R. conduce a $K_{\text{Cl}} = 1.097$.

El acuerdo entre el método rudimentario de Thomas-Fermi y el elaborado H.F.N.R. para el Cl es sorprendente pero ciertamente fortuito;

mientras que el H.F.R. y H.F.N.R. difieren para el Cu.

Con la intención de estudiar en algún detalle este efecto hemos utilizado para el Cl las funciones de Malli⁽⁵⁵⁾ ⁽⁶⁶⁾ (solo hay disponibles funciones para Cl° de modo que en este caso no fué posible ninguna interpolación). Las funciones de Malli han sido obtenidos también dentro del esquema H.F.R. pero a diferencia de las funciones de Watson ellas están sujetas a cumplir una condición adicional (cusp; conditions) en el núcleo⁽⁶⁷⁾.

La condición aplicada en este caso fue

$$\left(\frac{\partial \Psi}{\partial r_{i\alpha}} \right)_{r_{i\alpha}=0} = -Z_{\alpha} \Psi(r_{i\alpha}=0) \quad (5.34)$$

En realidad existe también una segunda condición del mismo tipo

$$\left(\frac{\partial \Psi}{\partial r_{ij}} \right)_{r_{ij}=0} = \frac{1}{2} \Psi(r_{ij}=0) \quad (5.35) \text{ la cual no fue utilizada}$$

para obtener las funciones.

El efecto de la condición (5.34) sobre la función se hace notar especialmente en la zona de los núcleos y por lo tanto en la evaluación de operadores con altos valores en esa zona (tal el caso $\langle r_{cp}^{-3} \rangle$ y $|3S_{cp}(0)|^2$).

Es interesante notar que los resultados de

$$\frac{\langle r_{cp}^{-3} \rangle_M}{\langle r_{cp}^{-3} \rangle_{F-W}} = 1.14 \quad \text{y} \quad \frac{|3S_{\alpha}(0)|_M^2}{|3S_{cp}(0)|_{F-W}^2} = 1.048$$

Vemos así, que en cierta forma, las funciones de Malli en la evaluación de $\langle r_{cp}^{-3} \rangle$ cumplen un papel análogo al de factor de pantalla. Los resultados obtenidos con estas funciones indican además variaciones de los

overlaps del orden del 5 al 10%.

Los efectos sobre Coeficientes de Orbitales moleculares se encuentran resumidos en la tabla siguiente:

$$A = 0.5 \quad C = 0.9 \quad D = 0.766$$

Funciones	Malli		Watson(K=1.097)		Watson K=1		Fluctuación con la carga.
	(a)	(b)	(a)	(b)			
C_c^{b1g}	0.845	0.860	0.834	0.847	0.812	0.83	± 0.03
C_L^{b1g}	0.654	0.632	0.664	0.648	0.690	0.675	
μ_s	0.250	0.245	0.255	0.25	0.25	0.24	
μ_p	0.970	0.969	0.9630	0.97	0.97	0.97	
C_c^{b2g}	0.997	0.996	0.986	0.989	0.990	0.998	
C_L^{b2g}	0.174	0.174	0.254	0.230	0.145	0.156	± 0.03
C_c^{eg}	0.953	0.972	0.93	0.957	0.951	0.97	
C_L^{eg}	0.353	0.285	0.42	0.343	0.36	0.29	± 0.01

$$A_{Cu}(\text{Func.Malli, } K_{Cu} = K_{Cl} = 1)(a) = -101.55 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$$

$$A_{Cu}(\text{Func.Malli, } K_{Cu} = K_{Cl} = 1)(b) = -88.7 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$$

$$A_{Cu}(\text{Func.Watson, } K_{Cu} = 1.26, K_{Cl} = 1.097)(a) = -107.1 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$$

$$A_{Cu}(\text{Func.Watson, } K_{Cu} = 1.26, K_{Cl} = 1.097)(b) = -90 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$$

$$A_{Cu}(\text{Watson, } K_{Cu} = 1, K_{Cl} = 1)(a) = -86 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$$

$$B_{Cu}(a) = -17.1 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$$

$$B_{Cu}(a) = -18.9 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$$

$$B_{Cu}(b) = -14.76 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$$

$$B_{Cu}(b) = -15.3 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$$

En esta tabla los valores (a) significan que en el cálculo se ha incluido el efecto de acoplamiento spin orbita s/Ligantes y los recubrimientos ligante ligante, y en el caso (b) se han despreciado tales efectos. Observese que en el caso(b) la posibilidad de ajuste para $A_{C_{2v}}$ es menor.

Notese además el efecto similar de usar las funciones de Malli o de utilizar los factores de pantalla; y los valores excesivos para $B_{C_{2v}}$ respecto del error experimental.

Como ya mencionamos estos y otros factores no permiten un ajuste exacto de todos los parámetros por tanto nos conformaremos con terminar aquí la discusión precedente cuyo interés resulta ser, mas bien informativo, y no permite obtener otras conclusiones mas validas dentro de nuestras aproximaciones, y solo cumplen con mostrar las aproximaciones implicadas y las ordenes de magnitud de los coeficientes que nos interesa utilizar.

En lo que sigue consideraremos entonces los coeficientes obtenidos con las funciones de Malli que surgen para un esquema de población $A = 0.5$ $B \approx 0.9$ y $D = 0.77$ resultando asi:

$$\begin{array}{llll} \chi_{C_{2v}} = 826 \text{ cm}^{-1} & C_C^{b1g} = 0.86 & C_L^{b1g} = 0.632 & S_{\sigma}^{b1g} = 0.2545 \\ \chi_{C_{2v}} = 558.6 \text{ cm}^{-1} & C_C^{b2g} = 0.996 & C_L^{b2g} = 0.174 & S_{\pi}^{b2g} = 0.138 \\ & C_C^{eg} = 0.970 & C_L^{eg} = 0.285 & S_{\pi}^{eg} = 0.0689 \\ \rho_1 = 0.057 & \rho_2 = -0.0335 & \mu_s = 0.245 & \mu_p = 0.969 \end{array}$$

Aquí es necesario notar que la aproximación de diversos autores (42), (43), (44) de tomar de entrada $C_C^{b2g} = C_C^{eg} = 1$ es bastante correcta aunque no es licito despreciar efectos de Overlap y transferencia de carga en tales estados.

Una última mención referente a la variación de las distancias interatómicas: hemos realizado el cálculo variando R desde 2.3 Å a 2.5 Å. Los coeficientes de orbitales moleculares que acompañan a las funciones del ión central experimentan variaciones de 1-2%, los recubrimientos 6-10% (disminuyen) y los coeficientes C_L^{b2g} y C_L^{eg} análogos a los recubrimientos.

6.- EFECTOS COVALENTES EN RELAJACION SPIN RED : CuCl_6^{-4} (PROCESOS DIRECTOS).

En este capítulo nos interesa aplicar el formalismo descrito en el capítulo 4 introduciendo ahora los posibles mecanismos que permitan relajación incluyendo en los operadores que ■ representen los procesos, los efectos de covalencia. El fenómeno de relajación ha sido estudiado extensamente en la bibliografía ya sea en el caso de iones de la primera serie de transición (38,68,69,70,71,72) como en el caso de tierras raras (73,74).

Solo en algunos casos el esquema de tratamiento ha permitido la inclusión de covalencia⁽⁷²⁾, pero solamente a través de factores de covalencia encuadrando el cálculo dentro de la teoría de campo cristalino y no de una manera consistente.

Para el caso de iones de tierras raras en que los efectos covalentes se manifestarían a través de los recubrimientos y en donde uno puede descartar los efectos de transferencia de carga, el procedimiento parecería como razonablemente adecuado; por otra parte el hecho de que en estos casos el acoplamiento Spin orbita del ion central domina los efectos de campo cristalino, un refinamiento en el estudio del enlace químico no parecería conducir a priori a alteraciones substanciales.

En el caso de iones 3d era habitual considerar la covalencia como una perturbación adicional a los niveles de campo cristalino; pero al suponer que el operador de Spin orbita era descrito por la expresión válida en simetría esférica (aunque con constantes de acoplamiento modificadas), y además suponer que los operadores que conectan al movimiento electrónico, con los desplazamientos de los iones en la red descritos por la teoría de campo cristalino, tal enfoque perturbacional de la covalencia carece totalmente de consistencia; aún cuando en algunos casos los resultados pudieran dar buen acuerdo, casos en que la delocalización de la función de onda fuera pequeña y el coeficiente de acoplamiento \int_L de los ligantes fuera despreciable. A la luz de estos hechos consideraremos ahora el efecto de covalencia sobre varios mecanismos posibles de relajación, ya que en general la teoría usual antes descrita conduce a tiempos de relajación para procesos directos en dobletes de Kramers mucho más largos que los obtenidos experimentalmente; de modo que en este caso tendremos la posibilidad de exa-

minar cuan efectivos pueden ser los efectos covalentes en mejorar tal situación, dado el caso que nos interesa estudiar descartaremos los procesos Orbach⁽⁷³⁾,⁽⁷⁴⁾.

En esta etapa nuestro tratamiento se hará de una manera semi-aproximada, para estimar en orden de magnitud la contribución covalente; reservando para el próximo capítulo una teoría más refinada.

a) El Mecanismo de Van Vleck⁽⁶⁹⁾.

Este mecanismo consiste físicamente en la modulación Stark de los niveles electrónicos, producidos por el campo oscilante generado por las vibraciones de los átomos alrededor de sus posiciones de equilibrio.

La descripción de este efecto se hace a través del operador

$$\mathcal{H}_{o.v} = V(r, R) - V(r, R_0) \approx \sum_{\alpha} \left[\nabla_{\alpha} V(r, R) \right]_0 \overrightarrow{\Delta R}_{\alpha} + \dots \quad (6.1)$$

Donde : $V(r, R)$ es el potencial eléctrico, dependiente de las coordenadas de todos los núcleos y electrones abreviando por r , R todo el conjunto de dichas coordenadas R_0 designa la posición de equilibrio de todos los núcleos. En el desarrollo en serie (6.1) hemos retenido solo los términos en primer orden de los desplazamientos dado que nos interesan los procesos directos. Este operador es de naturaleza electrostática e independiente de operadores de Spin, por lo que deberá conectar funciones de idéntico Spin.

Si deseamos analizar este proceso consideramos entonces el elemento de matriz de transición entre las funciones vibrónicas $|1\rangle$ y $|2\rangle$ de acuerdo a (4.13) con $\mathcal{H}^{\pm} = \mathcal{H}_{o.v}$ utilizando como funciones de base los orbitales moleculares perturbados por Spin orbita del tipo de los (5.11) así para un doblete de Kramers con estado fundamental φ_0^{\pm}

$$|1\rangle = \left\{ \varphi_0^{-} - \sum_{j \neq 0} \frac{\langle \varphi_j^{+} | \mathcal{H}_{s.o.} | \varphi_0^{-} \rangle}{E_j^{+} - E_0^{-}} \varphi_j^{+} \right\} |n+1\rangle \quad (6.2)$$

$$|2\rangle = \left\{ \varphi_0^{+} - \sum_{j \neq 0} \frac{\langle \varphi_j^{-} | \mathcal{H}_{s.o.} | \varphi_0^{+} \rangle}{E_j^{-} - E_0^{+}} \varphi_j^{-} \right\} |n\rangle \quad (6.3)$$

En las (6.2) y (6.3) hemos tomado solamente aquellos estados excitados ψ_j cuyos componentes de Spin \pm se mezclen via Spin orbita con las proyecciones \mp respectivamente dado que al calcular el elemento de matriz $\langle 1 | \mathcal{H}_{oL} | 2 \rangle$ los otros tipos de mezclas \pm con \pm contribuyen como se verá enseguida (pg. 50)

$|n+1\rangle$ y $|n\rangle$ designan los estados de vibración de la red dado a través de los números de ocupación de los estados vibracionales.

E_j^+ y E_j^- designan las energías de las proyecciones de Spin del estado j y análogo significado tienen E_0^+ y E_0^- notándose que en ausencia de campo magnético tales estados permanecen degenerados.

$$\langle 1 | \mathcal{H}_{oL} | 2 \rangle = - \sum_{j \neq 0} \left\{ \frac{\langle \psi_0^- | \mathcal{H}_{so} | \psi_j^+ \rangle \langle n+1 | \langle \psi_j^+ | \mathcal{H}_{oL} | \psi_0^+ \rangle | n \rangle + \frac{\langle \psi_j^- | \mathcal{H}_{so} | \psi_0^+ \rangle \langle n+1 | \langle \psi_0^- | \mathcal{H}_{oL} | \psi_j^- \rangle | n \rangle}{E_j^- - E_0^+} \right\} \quad (6.4)$$

y escribiendo

$$\mathcal{H}_{so} = \vec{\alpha} \cdot \vec{S} = \alpha_z S_z + \frac{1}{2} \alpha_+ S_- + \frac{1}{2} \alpha_- S_+$$

$\alpha_j = \sum_{\alpha} \xi_{\alpha} P_{\alpha j} S_{\alpha} \alpha'$ como dada (5.10) la (5.4) resulta

$$\langle 1 | \mathcal{H}_{oL} | 2 \rangle = - \sum_{j \neq 0} \sum_{\alpha} \frac{1}{2} \left\{ \frac{\langle \psi_0 | \alpha_+ | \psi_j \rangle}{E_j^+ - E_0^-} \langle \psi_j | [\nabla_{\alpha} V(r, R)]_0 | \psi_0 \rangle + \frac{\langle \psi_j | \alpha_- | \psi_0 \rangle}{E_j^- - E_0^+} \langle \psi_0 | [\nabla_{\alpha} V(r, R)]_0 | \psi_j \rangle \right\} \langle n+1 | \vec{\Delta} R_{\alpha} | n \rangle \quad (6.5)$$

Dado que los estados \pm son conjugados Kramers deben cumplir (2)

$$(\varphi_i^+)^* = \varphi_i^- \quad (\text{si son reales esto es directo})$$

De tal forma siendo \mathcal{H}_{oL} operador Hermitiano y real

$$\begin{aligned} \langle \varphi_j^+ | \mathcal{H}_{oL} | \varphi_0^+ \rangle &= \left(\langle \varphi_0^+ | \mathcal{H}_{oL} | \varphi_j^+ \rangle \right)^* \\ &= \langle \varphi_0^- | \mathcal{H}_{oL} | \varphi_j^- \rangle \end{aligned} \quad (6.6)$$

De manera análoga

$$\begin{aligned} \langle \varphi_0^- | \alpha_{+1} | \varphi_j^+ \rangle &= \langle \varphi_0^- | \alpha_x | \varphi_j^+ \rangle + \langle \varphi_0^- | i \alpha_y | \varphi_j^+ \rangle \\ &= - \langle \varphi_j^- | \alpha_x | \varphi_0^+ \rangle + \langle \varphi_j^- | i \alpha_y | \varphi_0^+ \rangle = \\ &= - \langle \varphi_j^- | \alpha_{-1} | \varphi_0^+ \rangle \end{aligned} \quad (6.7)$$

por ser α_x y α_y operadores hermitianos imaginarios puros de tal forma teniendo en cuenta (6.6) y (6.7) la (6.5) se reduce a

$$\begin{aligned} \langle 1 | \mathcal{H}_{oL} | 2 \rangle &= - \frac{1}{2} \sum_{j \neq 0} \sum_{\alpha} \langle \varphi_j | \alpha_{+1} | \varphi_0 \rangle \langle \varphi_j | [\nabla_{\alpha} V(r, R)]_0 | \varphi_0 \rangle \langle n+1 | \vec{\Delta} R_{\alpha} | n \rangle \\ &\quad \times \left[(E_j^- - E_0^+)^{-1} - (E_j^+ - E_0^-)^{-1} \right] \end{aligned} \quad (6.8)$$

Dado que en ausencia de campo magnético $E_j^+ = E_j^-$, $E_0^+ = E_0^-$ este término se anularía; hecho conocido comunmente como cancelación de Van Vleck y que es una consecuencia de la invariancia de los operadores \mathcal{H}_{s0} y \mathcal{H}_{oL} ante

inversión temporal (2.74).

En presencia de campo magnético en el formalismo de Hamiltoniano de Spin

$$E_j^\pm = E_j \pm \frac{\beta}{2} \left[(g_x^j H_x)^2 + (g_y^j H_y)^2 + (g_z^j H_z)^2 \right]^{1/2} \quad (6.9)$$

que para abreviar escribiremos $E_j^\pm = E_j \pm \frac{1}{2} g^j \beta H$

$$E_j^+ = E_j \pm \frac{\beta}{2} g^j H$$

y análogamente

$$E_0^+ = E_0 \pm \frac{\beta}{2} g^0 H$$

Si suponemos que aproximadamente se cumple

$$g = g^0 = g^j \text{ (componente a componente)}$$

$$\text{y si } \frac{1}{2} \beta g^0 H \ll E_j - E_0$$

tendremos

$$\frac{1}{E_j^+ - E_0^-} - \frac{1}{E_j^- - E_0^+} = -2 \frac{g \beta H}{(E_j - E_0)^2} \quad (6.10) \text{ con lo que la (6.8)}$$

resultará

$$\langle 1 | \mathcal{H}_0 | 2 \rangle = \sum_{j \neq 0} \sum_{\alpha} \frac{g \beta H}{(E_j - E_0)^2} \langle \varphi_j | \alpha + 1 | \varphi_0 \rangle \langle \varphi_j | [\nabla_{\alpha} V] | \varphi_0 \rangle \langle n+1 | \Delta \vec{R}_{\alpha} | n \rangle \quad (6.11)$$

En la evaluación de este elemento de matriz se involucran varias suposiciones, en primer lugar se supone que los desplazamientos nucleares pequeños conservan la simetría del sistema de tal forma que \mathcal{H}_0 pertenece a la rep. Γ_1 del grupo \mathcal{G}_H del Hamiltoniano original. De tal manera

de acuerdo con los teoremas vistos en el capítulo 2 $\Gamma_{(\nabla_\alpha V)_0} \otimes \Gamma_{\Delta R_\alpha} \supset \Gamma_1$ y ello siempre ocurre si $\Gamma_{(\nabla_\alpha V)_0} = \Gamma_{\Delta R_\alpha}$ Por lo que solo aquellos desplazamientos nucleares que pertenezcan a $\Gamma_{\Delta R_\alpha}$ tal que

$$\Gamma_{\psi_i} \otimes \Gamma_{\psi_0} \supset \Gamma_{\Delta R_\alpha}$$

serán los únicos que puedan dar contribuciones no nulos a (6.11). En el caso de simetría D_{4h} que teníamos anteriormente; dado que d_+ y d_- transforman como $eg(\Gamma_5)$ y ψ_0 como $b_{1g}(\Gamma_3)$ (3). Entonces Γ_{ψ_i} debe ser eg y $\Gamma_{\Delta R_\alpha}$ deben ser también eg . Debemos ahora suponer alguna forma para que de acuerdo con la (2.4) y en la aproximación C.L.O.A. sería para el electrón i

$$\begin{aligned} \left[\nabla_\alpha V_i(r, R) \right]_0 = & \frac{Z_\alpha e^2}{r_{\alpha i}^3} \vec{r}_{\alpha i} + e^2 \sum_{\substack{\alpha, \beta, k \\ \delta, k', i+j}} \int \frac{\Phi_{\beta k}^*(\xi') (1 - P_{ij}) \Phi_{\delta k'}(\xi')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\xi^3 d\xi'^3 \\ & \times \left\{ \left[\nabla_\alpha (C_{\beta k}^j)^* \right]_0 C_{\delta k'}^j + (C_{\beta k}^j)^* \left[\nabla_\alpha C_{\delta k'}^j \right]_0 \right\} \end{aligned} \quad (6.12)$$

Donde hemos tenido en cuenta que al efectuar desplazamientos de un átomo cualquiera, los coeficientes de orbitales moleculares que acompañan a la función localizada en otro átomo también varía o sea

$$C_{\beta k}^j = C_{\beta, k}^j (R_1 \dots R_\alpha \dots R_N)$$

Para nuestro caso tomaremos aproximadamente

$$\left[\nabla_\alpha V_i(r, R) \right]_0 \approx \frac{Z_\alpha^{eff} e^2}{r_{\alpha i}^3} \vec{r}_{\alpha i} \quad (6.13)$$

aproximando el 2º término de (6.12) por una cierta carga efectiva incluida en el primer término, carga que tomaremos como aproximadamente la que cada átomo posee en el complejo $QCu \approx +1$ y $QC1 = -5/6$.

Con esta aproximación (6.13) y utilizando los orbitales moleculares la (6.11) resultaría escrita finalmente

$$\langle 1 | \mathcal{H}_{ol} | 2 \rangle = - \sum_{\alpha, j} \left\{ \frac{q \beta H}{(E_j - E_0)} \sum_{\gamma, k, k'} \zeta_{\gamma} c_{\gamma k}^j c_{\gamma k'}^0 \langle \Phi_{\gamma k'} | \rho_{\alpha+1} | \Phi_{\gamma k} \rangle + \sum_{\substack{\gamma, k \\ \gamma', k'}} \zeta_{\alpha}^{eff} e^2 c_{\gamma k}^j c_{\gamma' k'}^0 \langle \Phi_{\gamma k} | \frac{\vec{r}_{\alpha}}{r_{\alpha}^3} | \Phi_{\gamma' k'} \rangle \right\} \langle n+1 | \vec{\Delta R}_{\alpha} | n \rangle \quad (6.14)$$

En este punto resulta necesario notar las diferencias que resulta de la aproximación semi-covalente comparada con la simple aproximación de campo cristalino.

En la aproximación de campo cristalino el elemento de matriz de Spin orbita se reduce a escribirlo como proporcional a $\lambda_c k_o^2$ donde λ_c es el parámetro de Spin orbita del ion central y k_o^2 es el conocido factor de reducción orbital introducido por Tinkham (3) que tiene en cuenta la covalencia solo parcialmente, no incluyendo los efectos de Spin orbita sobre el ligante.

Una aproximación similar en \mathcal{H}_{ol} lo reduciría a

$$\sum_{L+c} \zeta_L e^2 (c_{ck}^j)^* c_{ck'}^0 \langle \Phi_{ck} | \frac{\vec{r}_L}{r_L^3} | \Phi_{ck'} \rangle \langle n+1 | \vec{\Delta R}_{\alpha} | n \rangle \quad (6.15)$$

en la cual la única contribución covalente consiste en la aparición de los coeficientes de OM que acompañan a la función del ion central. Dado que el átomo central es tomado como centro de gravedad del Sistema $\vec{\Delta R}_c = 0$ (vibraciones) y siendo

$$\vec{r}_{\alpha} = \vec{r} - \vec{R}_{\alpha}$$

si el sistema posee centro de inversión como operación de simetría (de modo que las funciones del átomo central que forman los orbitales moleculares tengan igual paridad) resulta que (6.15) se escribirá

$$A = \sum_{L+c} \zeta_L e^2 \vec{R}_L^0 (c_{ck}^j)^* c_{ck'}^0 \langle \Phi_{ck} | \frac{1}{r^3} | \Phi_{ck'} \rangle \langle n+1 | \vec{\Delta R}_{\alpha} | n \rangle \quad (6.16)a$$

a la cual se suma el termino

$$B = \sum_{L \neq C} z_L e^2 (c_{ck}^j)^* c_{ck}^0 < \Phi_{ck} | \frac{\vec{r}}{r} \frac{\vec{r}}{r^3} | \Phi_{ck'} > \quad (6.16.b)$$

Por una parte debemos mencionar que si alguna de estas expresiones tratan de evaluarse exactamente utilizando coordenadas elipsoidales, estas integrales resultan singulares en el punto $\vec{r} = \vec{R}_L$

Esta singularidad es usualmente evitada (incorrectamente) evaluando estas integrales mediante el desarrollo de r_L^{-s} en esféricos armónicos (Ver apéndice A 7)

$$r_L^{-s} = \sum_L \sum_m \frac{4\pi}{2^{l+1}} \left[\frac{(2s+2l-2)!}{(2s-2)!(2l)!} \right]^{1/2} \frac{r^l}{R_L^{l+s}} Y_l^m(\theta\phi) Y_l^{m*}(\theta_L\phi_L)$$

(6.17)

donde Θ_L y Φ_L son las coordenadas angulares de ubicación de los ligantes L en el sistema del ión central.

Contrariamente a lo que puede pensarse, ni la (6.16 a) ni la (6.16 b) son las expresiones que se emplean para el operador \mathcal{H}_{OL} ($H_{OL} = \sum_{\alpha} (\nabla_{\alpha} V_{crist})_0 \cdot \vec{\Delta} R_{\alpha}$) en la teoría de campo cristalino, con cargas puntuales (Ver apéndice A.7). Lo anotado en los párrafos inmediato anteriores muestran la inconsistencia teorica que nos presenta este esquema; pero reservaremos un tratamiento que evite estos defectos para el proximo capítulo.

Debe notarse ademas, que la contribución (6.15) es solo una parte de todas aquellas contribuciones que aparecen en la (6.14).

Especialmente, vemos que en la (6.14) aparecen contribuciones locales de la forma

$$< \Phi_{\delta k} | \frac{\vec{r}_{\delta}}{r_{\delta}^3} | \Phi_{\delta k'} >$$

las cuales serán no nulas en principio, para los ligantes que no posean la inversión como operación de simetría perteneciente al grupo geométrico puntual que corresponde a su ubicación.

En este caso despreciaremos en primera instancia las contribuciones no locales (análogamente a lo realizado con el Operador Spín Orbital), las cuales serán previsiblemente menos importantes frente a las contribuciones locales.

Tal es el caso de los iones Cl^- en el complejo que nos ocupa, iones cuya simetría puntual corresponde al grupo C_{2v} .

De tal forma, la evaluación del elemento de matriz del tipo (5.14) con la nomenclatura utilizada en el capítulo 4 resulta ser:

$$\langle 11 \uparrow | H_{0L} | 12 \rangle = - \frac{q\beta H}{E_{eg} - E_{bg}} \int_0^2 \frac{1}{2\sqrt{3}} C_L^{b1g} C_L^{eg} d^{pL}_{b1g} d^{pL}_{eg} \mu_s \times$$

$$\times Z_{CP} e^2 \langle 3S_{CP} | r_{CP}^{-2} | 3p_{CP} \rangle \times$$

$$\times \langle \pi+1 | \Delta R_{\frac{z}{2}}^1 - \Delta R_{\frac{z}{2}}^3 - i(\Delta R_{\frac{z}{2}}^2 - \Delta R_{\frac{z}{2}}^4) \rangle \quad (6.18 \text{ a})$$

Llamaría la atención, a primera vista, que el desplazamiento de simetría que aparece en (6.18 a) parezca una rotación.

Este movimiento aparece como si fuera una rotación simplemente porque en la evaluación de H_{0L} hemos conservado solamente la contribución de los términos locales, cosa que no sucede si uno considerara las contribuciones no locales que hemos despreciado.

En lo que respecta a los términos distantes como los involucrados en la (6.16 a) y (6.16 b), los primeros conducen a un elemento de matriz nulo.

Los de (6.16 b) pueden evaluarse mediante (6.17) conduciendo

do a una contribución dada por

$$\langle 1 | H_{0L} | 2 \rangle = - \int \frac{\beta H}{E_{eg} - E_{bg}} \rho_2 \frac{1}{\sqrt{2}} C_c^{bg} C_c^{eg} z_{cl} e^x \left\{ \left[\frac{1}{R_L^2} \sqrt{\frac{15}{7}} \frac{\langle r^2 \rangle_{3d}}{R_L^2} - \frac{1}{2} \sqrt{\frac{35}{6}} \frac{\langle r^4 \rangle_{3d}}{R_L^4} - \frac{25}{6} \sqrt{\frac{13}{77}} \frac{\langle r^6 \rangle_{3d}}{R_L^6} \right] \right\} \langle n+1 | \Delta R_z^L + \Delta R_z^3 - i(\Delta R_z^2 - \Delta R_z^4) | m \rangle \quad (6.18 b)$$

(solo hemos considerado los ligantes situados en el plano ecuatorial)

Si en la (6.16 a) uno considerara una pequeña distorsión de la simetría de equilibrio D_{4h} , de D_{4h} a D_{2d} , entonces podrían aparecer contribuciones proporcionales a dicha distorsión δ , resultando en ese caso

$$\langle \sum_L \vec{R}_L / r_L^3 \rangle \approx R \delta \left[\langle r_L^{-3} \rangle_{xz} - \frac{3}{2} \langle r_L^{-3} \rangle_{z^2} + \frac{1}{2} \langle r_L^{-3} \rangle_{x^2-y^2} \right] \quad (6.19)$$

donde δ representa la distorsión angular que se origina por el desplazamiento de los ligantes ecuatoriales fuera de dicho plano (a $R = cte$), y donde hemos omitido la multiplicación por el desplazamiento de simetría (el mismo de (6.18 a) y (6.18 b)).

La evaluación numérica de los elementos de matriz electrónicos de (6.18 a) y (6.18 b) conduce a que el cociente

$$\frac{\langle H_{0L} \rangle (6.18.a)}{\langle H_{0L} \rangle (6.18.b)} \approx 15$$

Por otra parte si uno calculara solamente las contribuciones del ión central propias de la teoría de campo cristalino, con el operador tradicional de orbita red ($\sum_{\alpha} (\nabla_{\alpha} V_{\text{cristalino}})_{\alpha} \vec{R}_{\alpha}$) (Apéndice A 7) el cociente

$$\frac{\langle \mathcal{H}_{0L} \rangle \text{ (6.18.2)} }{\langle \mathcal{H}_{0L} = \sum_{\alpha} \mathcal{H}_{\alpha} V_{\text{crist.}} \rangle} \approx 10$$

De esto concluimos que los elementos locales dan lugar a elementos de matriz de un orden de magnitud mayor que los términos distantes y por lo tanto serán los dominantes en cálculo de la amplitud de probabilidad que da origen a relajación.

Mediante la utilización (4.18), (4.19) y (4.20) uno puede evaluar la (4.13); con (6.18 a) y luego de promediar sobre las direcciones de propagación de fonones polarizaciones y con la suposición de bases al azar puede llegarse al tiempo de relajación. Tales promedios han sido calculados por Van Vleck⁽⁶⁹⁾ y también por Stoneham⁽⁷⁰⁾ para simetría cubica, sin tener en cuenta las posibles distorsiones en tal cálculo.

Dado que nos interesa obtener el orden de magnitud de τ_1 utilizaremos esos promedios; con la suposición de velocidad del sonido isotrópica y además para procesos directos $\hbar\omega_0 = g\beta H \ll k_B T$ se obtiene (con k_B cte. de Boltzman).

$$(\tau_1)^{-1} = \frac{4}{3} \frac{R^2 (g\beta H)^2 k_B}{3\pi \hbar^4 \rho v^5} |M_{12}|^2$$

(6.20)

siendo ρ la densidad del cristal

$$\text{donde } M_{12} = - \frac{\rho \beta H}{E_{eg} - E_{bg}} \rho_2 \frac{c_L^{b1g} c_L^{eg} d_{b1g}^{p1} d_{eg}^{p2} \mu_s}{\sqrt{3}} Z_{cf} e^2 \langle 3s1 r_{cf}^{-2} | 3p \rangle \quad (6.21)$$

Con los datos consignados en el capítulo anterior y con $\rho = 4.047 \text{ gr/cm}^3$ para (Cl_2O_2) , con $v = 4 \times 10^5 \text{ cm/seg}$ y el elemento de matriz $\langle 3s1 r_{cf}^{-2} | 3p \rangle$ calculada con las funciones autoconsistentes atómicas de Freeman y Watson resulta

$$T \tau_{12} = 10 \text{ m sec } ^\circ k.$$

Si uno supone una pequeña distorsión δ como para calcular la contribución de los términos distantes en el método de ~~(6.11)~~ resulta (para una distorsión $\delta = 0.1$) un término $M_{12}^{\text{distantes}}$ ordenes de magnitud mas pequeños que los obtenidos según la (6.21).

A la expresión (6.11) deberíamos agregarle las contribuciones provenientes de las mezclas de los estados φ_i^\pm con φ_0^\pm respectivamente en las funciones $|1\rangle$ y $|2\rangle$, y además de los que provengan de incluir en estas funciones las perturbaciones de 2º orden en Spin orbita, que podrían originar contribuciones comparables de orden de magnitud similar a (6.11).

Añadiendo estos términos, un calculo directo muestra que el elemento de matriz que conduce a la amplitud de probabilidad de transición resulta finalmente

$$\begin{aligned} \langle (-) n+1 | \vec{H}_{oL} | (+) n \rangle = & - \sum_{\alpha} \left\{ \sum_i \frac{\rho \beta H}{\Delta_{i0}^2} \right. \\ & [\langle \varphi_0 | \vec{W}_{\alpha} | \varphi_i \rangle \langle \varphi_i | d_{+1} | \varphi_0 \rangle + \\ & + \sum_k \frac{1}{2 \Delta_{k0}} \langle \varphi_0 | d_{+1} | \varphi_i \rangle \langle \varphi_i | \vec{W}_{\alpha} | \varphi_k \rangle \langle \varphi_k | d_{-1} | \varphi_0 \rangle + \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & + \sum_k' \frac{1}{2\Delta k_0} \langle \varphi_0 | \vec{W}_\alpha | \varphi_i \rangle \langle \varphi_i | \alpha_z | \varphi_k \rangle \langle \varphi_k | \alpha_{+1} | \varphi_0 \rangle \left(1 + \frac{\Delta i_0}{\Delta k_0} \right) - \\
 & - \sum_k' \frac{1}{2\Delta k_0} \langle \varphi_0 | \vec{W}_\alpha | \varphi_i \rangle \langle \varphi_i | \alpha_{+1} | \varphi_k \rangle \langle \varphi_k | \alpha_z | \varphi_0 \rangle \left. \right\} \times \\
 & \times \langle n+1 | \vec{\Delta R}_\alpha | n \rangle
 \end{aligned}$$

(6.21 b)

con
$$\vec{W}_\alpha = \left[\nabla_\alpha V(rR) \right]_0 \quad y$$

$$\Delta k_0 = E_k - E_0$$

La contribución de los términos adicionados en nuestro caso presente serán a lo mas del orden de $\gamma^{cu} / (E_{b_{2g}} - E_{b_{1g}}) < 0,1$ del término considerado en (6.11) por lo que hemos descartado tales efectos.

En orden a verificar la suposición de localidad en el sentido de retener solo los elementos de matriz locales en el calculo de H_{01} , hemos evaluado las integrales bicéntricas proporcionales a ΔR_x^i integrales de la forma

$$\langle \Phi_{\alpha k} | \frac{\vec{r}_\rho}{r_\rho^3} | \Phi_{\beta k'} \rangle$$

De todas las integrales que aparecen en este caso las de mayor orden son cuarenta veces menores que el valor de la integral local utilizada en la evaluación del elemento de matriz de transición, por lo que nuestra suposición previa puede considerarse justificada.

b) Mecanismo puro de Spin orbita

Dada la expresión del operador de Spin orbita de la forma (5.10)

la aparición de los operadores de Spin orbita sobre el ligante permite plantear un nuevo mecanismo de relajación en el cual el Spin se encuentra acoplado a los fonones de la red en forma directa. En efecto si uno tiene en cuenta que $\mathcal{H}_{so}(r, R)$ a través de

$$\mathcal{H}_{so} = \sum_{\alpha} \zeta_{\alpha}(r, R_{\alpha}) \left[(\vec{r} - \vec{R}_{\alpha}) \times \vec{p} \right] \cdot \vec{S} \quad (6.22)$$

Entonces un posible mecanismo podría calcularse con el operador

$$\mathcal{H}_{SR} = \mathcal{H}_{so}(r, R) - \mathcal{H}_{so}(r, R_0) \quad (6.23)$$

En este caso uno está tentado a efectuar el desarrollo en serie en potencias de los desplazamientos de la forma

$$\mathcal{H}_{SR} = \sum_{\alpha} \left[\nabla_{\alpha} \mathcal{H}_{so}(r, R) \right]_0 \cdot \Delta \vec{R}_{\alpha} + \dots \quad (6.24)$$

que conduce a

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{SR} &= \sum_{\alpha} \left((\nabla_{\alpha} \zeta_{\alpha})_0 \cdot \Delta \vec{R}_{\alpha} \right) \vec{p}_{\alpha} \cdot \vec{S} + \quad (a) \\ &+ \sum_{\alpha} \zeta_{\alpha} (\Delta \vec{R}_{\alpha} \times \vec{p}) \cdot \vec{S} \quad (b) \end{aligned} \quad (6.25)$$

las dependencias radiales (que resultan, si uno supone que $\zeta_{\alpha} \propto 1/r_{\alpha}^3$) son del orden $1/r_{\alpha}^4$ y al evaluar términos locales con funciones S por ej. con (6.25)_a conduce a integrales que son singulares en $r_{\alpha} = c$. Similarmente con (6.25) b) este es un operador de paridad impar en el sitio y conduciría a evaluar integrales radiales proporcionales a

$$\langle 3S_{cf} | \frac{1}{r_{cf}^3} \frac{\partial}{\partial r_{cf}} | 3p_{cf} \rangle \quad \text{lds cuales tambien son singulares en el punto } r_{cf} = 0$$

Estas singularidades podrían en principio ser evitados suponiendo una distribución finita de cargas en el núcleo y utilizar potenciales modificados

(distintos del coulombiano) dentro del núcleo, pero entonces el valor de la integral que resulta depende críticamente del punto r_a en que el potencial pasa de coulombiano a otro diferente y por lo tanto hace que tal aproximación carezca de sentido.

Sin embargo si uno trata de evaluar directamente

$$\mathcal{H}_{so}(rR) - \mathcal{H}_{so}(r, R_0) \quad \text{Apendice 4}$$

tal singularidad no ocurre, y en particular conduce a elementos de matriz de relajación mas pequeños que el dado por el mecanismo de Van-Vleck, tal como uno esperaría de entrada de manera intuitiva, de forma que su contribución al tiempo de relajación es más inefectiva.

Debe puntualizarse en este punto que el operador (6.23) es también un operador invariante ante inversión temporal, lo cual hace que también este sujeto a la cancelación de Van-Vleck que observamos anteriormente, de tal forma su carácter de acoplador de Spin-Red en forma directa queda totalmente amortiguado ante este hecho.

Es interesante remarcar aquí que el hecho de que (6.25) pueda conducir a valores singulares no es exclusivo del operador de Spin orbita sino que ello puede suceder también al tratar de evaluar los procesos de ordenes superiores, aun cuando en estos casos la consideración detallada de la forma tensorial de los operadores evite tal singularidad. En este caso dos contribuciones son posibles, la primera proviene del calculo de $H_I = H_{OL}^{(1)}$ en 2º orden tal como aparece en la (4.13) y la segunda resultaría del cálculo en 1º orden de $H_{OL}^{(2)}$ o sea del término de 2º orden que aparece en el desarrollo en serie de (6.1) y que sería de la forma

$$\mathcal{H}_{OL}^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, k=1}^{N, 3} \sum_{\beta, k'=1}^{N, 3} \left[\frac{\partial^2 V(rR)}{\partial R_{\alpha k} \partial R_{\beta k'}} \right]_{0,0} \Delta R_{\alpha k} \Delta R_{\beta k'} \quad (6.26)$$

que con la forma (6.12) y la aprox. (6.13) conduciría a evaluaciones de integrales radiales locales del tipo $\propto \frac{1}{r^3}$ que por ej. para transiciones

Si serían singulares; lo mismo ocurriría si uno siguiera con los términos anarmónicos superiores de este desarrollo en que irían apareciendo integrales con singularidades aún mayores (singularidades que en este caso no son tales si uno considera además la forma tensorial de los operadores) (Apéndice 6).

La aparición de estas singularidades se efectúa el desarrollo en serie cuestiona severamente esta aproximación.

Ante la pregunta del porqué se generan tales singularidades uno encuentra observando los desarrollos en que al derivar se supone la total independencia entre las coordenadas nucleares y la coordenada electrónica contada a partir del centro de gravedad lo cual significa hacer una cierta hipótesis de "no arrastre" del electrón por los movimientos nucleares y es inherente a la aproximación de Born Openheimer como se verá en el próximo capítulo, ya que en la descripción anterior, las funciones de onda que hemos tomado para la evaluación de los operadores no manifiestan para nada el efecto de arrastre, o sea, por una parte la derivación de los operadores supone la independencia de r y R_d , y por otra parte las funciones de onda atómicas que se usan para la evaluación suponen $r_d = r - R_d$ fijo e igual a $R - R_d$.

c) El mecanismo de Spin- impulso nuclear.

El hecho de considerar efectos covalentes nos permite encerrar la posibilidad de un tercer mecanismo de interacción del Spin con la red. Clásicamente este efecto nace cuando uno considera la interacción entre el momento magnético de Spin y el campo magnético creado por la corriente generada en el movimiento de las cargas nucleares.

Este operador es similar al conocido bajo la denominación "Spin-other-orbits" (en este caso "orbita" del movimiento nuclear). Este efecto que como se observa es de naturaleza no adiabática y puede escribirse como

$$H_{SP} = \sum_d \frac{z_d \beta e}{M_d c} r_d^{-3} (\vec{r}_d \times \vec{P}_d) \cdot \vec{S} \quad (6.27)$$

Un hecho interesante es que si bien este operador es invariante por inversión temporal, no así separadamente para $\hat{P}_\alpha \xrightarrow{t \rightarrow -t} -\hat{P}_\alpha$

$$\vec{S} \xrightarrow{t \rightarrow -t} -\vec{S}$$

lo cual al evaluarlo entre funciones vibronicas permite un acoplamiento entre los dos componentes puros de Spin (+)(-), y por lo tanto no sujeto a cancelación de Van Vleck, tal el caso de evaluarlo con las funciones $\Gamma_7(b_{1g})$ conduce a un elemento de matriz de interacción directa, Desgraciadamente y tal como puede preverse la evaluación numérica de este caso para nuestro ejemplo CuCl_6^{4-} conduce a un elemento de matriz de relajación de orden mil veces menor que el correspondiente al mecanismo de Van Vleck.

Este mecanismo que se presenta aquí podría ser importante en aquellos casos en que los coeficientes de OM y los parámetros de Spin orbital fueran tales que se compensaran mutuamente como para que ρ_2 o mas generalmente, el elemento de matriz

$$\langle \psi_j | H_{so} | \psi_0 \rangle \approx 0$$

7. RELAJACION SPIN-RED Y LA APROXIMACION DE BORN-OPENHEIMER.

En el capítulo anterior observamos como el problema de describir la interacción Spin red podía conducir a elementos de matriz singulares (caso por ejemplo de derivar respecto a las posiciones nucleares el operador de Spin-orbita), sin plantear ninguna otra opción para dicho problema.

En lo que hace a lds derivadas sucesivas del potencial aproximado que tomamos como $\sum_{\alpha} Z_{\alpha} e^2 / r_{\alpha}$, podría conducir a singularidades en la parte radial pero con dependencias tensoriales que evitan tales singularidades.

Dentro del contexto covalente que mencionamos en el capítulo anterior el potencial elegido es solo una aproximación al potencial correcto que en rigor sería el potencial Hartree-Fock auto consistente. Presentaremos ahora una forma alternativa de tener en cuenta tales efectos, lo cual podemos hacerlo estudiando brevemente la aproximación de Born Openheimer. (7.15).

En general el problema de resolver el hamiltoniano electrónico y nuclear del sistema se encara separando una solución electrónica y nuclear, de forma que la solución electrónica contenga una dependencia paramétrica en las coordenadas nucleares.

Escribiendo el hamiltoniano total como

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_T (P_{\alpha}, R_{\alpha}, p_i, r_i) &= \\ &= \mathcal{H}_e (R_{\alpha}, p_i, r_i) + T_N (P_{\alpha}) \end{aligned} \quad (7.1)$$

con

$$\mathcal{H}_e (p_i, r_i, R_{\alpha}) = \frac{1}{2m} \sum_i p_i^2 + V(r_i, R_{\alpha}) \quad (7.2)$$

como hamiltoniano electrónico para posiciones nucleares fijas y

$$T_N = - \hbar^2 \sum_{\alpha} \frac{1}{2M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 \quad (7.3)$$

como energía cinética nuclear.

Supongamos ahora haber resuelto el hamiltoniano electrónico (7.2) para cada posición nuclear, cumpliéndose

$$H_e(p_i, r_i, R_\alpha) \varphi_n(r_i, R_\alpha) = E_n(R_\alpha) \varphi_n(r_i, R_\alpha) \quad (7.4)$$

De modo que las $\varphi_n(r_i, R_\alpha)$ forman un conjunto completo para cada una de las posiciones nucleares, siendo además autofunciones de S^2 y S_z pues H_e conmuta con tales operadores dado que (7.2) no contiene operadores de Spin.

Entonces se propone como solución de (7.1) como una superposición lineal de las $\varphi_n(r_i, R_\alpha)$ para cada posición nuclear con

$$H_T \Psi_k = E_k \Psi_k$$

con

$$\Psi_k = \sum_n F_k^n(R) \varphi_n(r, R) \quad (7.5)$$

y sustituyendo la (7.5) en (7.1) es posible obtener las ecuaciones a las que satisfacen las $F_k^n(R)$ que serán

$$(T_N + E_k(R) - E_k) F_k^k + \sum_n \mathcal{C}_{kn} F_k^n = 0 \quad (7.6)$$

con

$$\mathcal{C}_{kn} = - \sum_\alpha \frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \left\{ 2 \langle \varphi_k(r, R) | \vec{\nabla}_\alpha | \varphi_n(r, R) \rangle \vec{\nabla}_\alpha + \langle \varphi_k(r, R) | \nabla_\alpha^2 | \varphi_n(r, R) \rangle \right\} \quad (7.7)$$

Notandose además que las funciones Ψ_k son autofunciones de S^2 y S_z .

Supongamos ahora el caso en que los estados vibrónicos sean todos dobletes de Spin de modo que solo posean degeneración de Kramers; y supongamos además, que el operador de Spin orbita sea una perturbación al Hamiltoniano total para todas las posiciones nucleares (Si esto no ocurre la ecuación 7.6 que determina las funciones F_k^n contiene un término adicional de tipo constante que depende del valor medio del operador

de Spin orbita entre estados electrónicos (76).

De tal forma las funciones $\Psi_k^{(\pm)}(\nu_k)$ del doblete fundamental en el estado vibracional ν_k , perturbadas por Spin orbita serán

$$\Psi_k^{(\pm)} = \Psi_k^{\pm} - \sum_{S, \nu_S} \frac{\langle \Psi_{S(\nu_S)}^{\mp} | \mathcal{H}_{SO} | \Psi_k^{\pm}(\nu_k) \rangle}{E_{S, \nu_S}^{\mp} - E_{k, \nu_k}^{\pm}} \Psi_{S(\nu_S)}^{\mp} \quad (7.8)$$

Dejando de lado las mezclas Ψ_k^{\pm} con Ψ_P^{\pm} . El Hamiltoniano de interacción que induce transiciones entre estos estados lo escribiremos como

$$\mathcal{H}_{OL} = \mathcal{H}_e(p_i, r_i, R_\alpha) - \mathcal{H}_e(p_i, r_i, R_\alpha^0)$$

donde R_α^0 representa una posición dada de los núcleos (que representa la posición de equilibrio).

Dado que $\mathcal{H}_e(p_i, r_i, R_\alpha)$ es obtenido a partir de

$$\mathcal{H}_e(p_i, r_i, R_\alpha) = \mathcal{H}_e(p_i, r_i, R_\alpha^0 + \Delta R_\alpha)$$

en posiciones nucleares desplazadas de la posición de equilibrio y podemos generarlo por una transformación \mathcal{T}_0 de traslación nuclear

$$\mathcal{H}_e(p_i, r_i, R_\alpha) = \mathcal{T}_{\Delta R} \mathcal{H}_e(p_i, r_i, R_\alpha^0) \mathcal{T}_{\Delta R}^{-1} \quad (7.9)$$

con

$$\mathcal{T}_{\Delta R} = e^{i/\hbar \sum_{\alpha} \Delta R_{\alpha} \cdot \vec{P}_{\alpha}} \quad (7.10)$$

$$\mathcal{H}_{OL} = [\mathcal{T}_{\Delta R} \mathcal{H}_e \mathcal{T}_{\Delta R}^{-1} - \mathcal{H}_e(R_\alpha^0)] \quad (7.11)$$

De tal forma el elemento de matriz de relajación que debemos calcular será

$$\begin{aligned} & \langle \Psi_k^{(-)}(\nu_k) | \mathcal{H}_{OL} | \Psi_k^{(+)}(\nu_k) \rangle = \\ & = - \sum_{S, \nu_S} \left\{ \frac{\langle \Psi_k^{(-)}(\nu_k) | \mathcal{H}_{OL} | \Psi_{S(\nu_S)}^{-} \rangle}{E_{S, \nu_S}^{-} - E_{k, \nu_k}^{+}} \langle \Psi_{S(\nu_S)}^{-} | \mathcal{H}_{SO} | \Psi_k^{(+)}(\nu_k) \rangle + \right. \end{aligned} \quad (7.12)$$

$$+ \left. \begin{aligned} & \frac{\langle \Psi_k^-(\sigma_k) | H_{so} | \Psi_s^+(\sigma_s) \rangle}{E_{s,\sigma_s}^+ - E_{k,\sigma_k}^-} \langle \Psi_s^+(\sigma_s) | H_{ol} | \Psi_k^+(\sigma_k) \rangle \end{aligned} \right\}$$

Supondremos ahora tomar

$$\Psi_j^\pm(\sigma_j) = \varphi_j^\pm(r, R_0) F_j^j(\sigma_j) \quad (7.11)$$

pero manteniendo la suposición de que las funciones $\varphi_j(r, R_0)$ son iguales para la posición de equilibrio y todos los entornos proximos a tal posición.

Suponemos además que los estados vibracionales H_k^h y H_k^l se encuentran desacoplados como para reducir la 7.5 a un solo término (7.7, 7.8), y que las funciones vibracionales que corresponden a distintos estados electrónicos son iguales (como para despreciar los efectos de overlap de funciones de oscilador de distintas frecuencias).

Con estas aproximaciones resulta (usando la relación 1.7)

$$\begin{aligned} \langle \Psi_s^-(\sigma_s) | H_{so} | \Psi_k^+(\sigma_k) \rangle &= \langle \varphi_s^-(r, R_0) | H_{so} | \varphi_k^+(r, R_0) \rangle \delta_{\sigma_s, \sigma_k} \\ \langle \Psi_k^-(\sigma_k) | H_{so} | \Psi_s^+(\sigma_s) \rangle &= - \langle \varphi_s^-(r, R_0) | H_{so} | \varphi_k^+(r, R_0) \rangle \delta_{\sigma_k, \sigma_s} \end{aligned}$$

con lo cual la ecuación (7.12) se escribirá con las mismas aproximaciones antes empleadas

$$\begin{aligned} \langle \Psi_k^{(-)}(\sigma_k) | H_{ol} | \Psi_k^{(+)}(\sigma_k) \rangle &= \\ &= - \sum_{s \neq k} \frac{2g\beta H}{(E_s - E_k)^2} \langle F_k^k(\sigma_k) | \langle \varphi_k^+(r, R_0) | H_{ol} | \varphi_s^-(r, R_0) \rangle | F_k^k(\sigma_k) \rangle \times \\ &\quad \times \langle \varphi_s^- | H_{so} | \varphi_k^+ \rangle \end{aligned} \quad (7.14)$$

Calculamos el elemento de matriz de H_{ol} como

$$\langle F_k^k(\sigma_k) | \langle \varphi_k^+(r, R_0) | H_{ol} \varphi_c(R_0) \varphi_{DR}^{-1} - \varphi_c(R_0) | \varphi_s^-(r, R_0) \rangle | F_k^k(\sigma_k) \rangle \quad (7.15)$$

Donde el braket interno significa integración solo sobre las coordenadas electrónicas de tal forma que

$$\langle \varphi_k(r, R_0) | H_e(R_0) | \varphi_s(r, R_0) \rangle = \varepsilon_s(R_0) \delta_{k,s}$$

pero como la

7.14 vale para $k \neq s$ esta contribución se anula y entonces

$$\begin{aligned} & \langle \varphi_k(r, R_0) | T_{\Delta R} H_e(R_0) T_{\Delta R}^{-1} | \varphi_s(r, R_0) \rangle = \\ & = \langle \varphi_k(r, R_0 - \Delta R) | H_e(R_0) | \varphi_s(r, R_0 - \Delta R) \rangle \end{aligned} \quad (7.16)$$

donde hemos tenido en cuenta que el efecto de $T_{\Delta R}$ sobre las funciones

$$\begin{aligned} T_{\Delta R} \varphi_k(r, R_0) &= \varphi_k(r, R_0 + \Delta R) \\ \text{y con } T_{\Delta R}^{\dagger} &= T_{\Delta R}^{-1} \end{aligned}$$

Si las funciones $\varphi_k(r, R)$ se conocen en el punto de equilibrio y sus entornos próximos, y si suponemos desplazamientos pequeños respecto de la posición de equilibrio podemos desarrollar en serie y tomar

$$\varphi_n^{\pm}(r, R_0 - \Delta R) = \varphi_n^{\pm}(r, R_0) - \sum_{\alpha} \left[\nabla_{\alpha} \varphi_n^{\pm}(r, R) \right]_0 \vec{\Delta R}_{\alpha}$$

La (7.15) que da origen a procesos directos (primera potencia en los desplazamientos) resulta

$$\begin{aligned} & \sum_{\alpha} (\varepsilon_s - \varepsilon_k) \frac{1}{2} \left[\langle \varphi_k(r, R_0) | (\nabla_{\alpha} \varphi_s(r, R))_0 \rangle + \langle (\nabla_{\alpha} \varphi_k(r, R))_0 | \varphi_s(r, R_0) \rangle \right] \\ & \times \langle F_k^k(\vec{v}_k) | \vec{\Delta R}_{\alpha} | F_k^k(\vec{v}_k^i) \rangle \end{aligned}$$

Donde utilizamos el hecho $H_e(r, R_0) \varphi_k(r, R_0) = \varepsilon_k(R_0) \varphi_k(r, R_0)$ (7.15)

y la hermiticidad de H_e

De forma que la ecuación 7.12 resultará escrita finalmente como

$$\begin{aligned} & \langle \varphi_k^{(+)}(\vec{v}_k) | H_{0k} | \varphi_k^{(+)}(\vec{v}_k^i) \rangle = \\ & = \sum_{\alpha} \sum_{s \neq k} \frac{g^{\beta H}}{(\varepsilon_k - \varepsilon_s)} \langle \varphi_k^0 | \alpha_{+1} | \varphi_s^0 \rangle \times \end{aligned}$$

$$+ \frac{1}{2} \left(\langle \nabla_{\alpha} \varphi_s \rangle_0 | \varphi_k^0 \rangle + \langle \varphi_s^0 | \nabla_{\alpha} \varphi_k \rangle_0 \right) \times \\ \times \langle n+1 | \vec{\Delta R}_{\alpha} | n \rangle$$

(7.16)

En total concordancia con el elemento $\langle 1 | \mathcal{H}_{0,1} | 2 \rangle$ encontrado en (6.11) con la diferencia que en este caso lo que antes era representado por $\langle \varphi_s^0 | \mathcal{H}_{0,1} | \varphi_k^0 \rangle$ y $\langle \mathcal{H}_{0,1} | \varphi_k^0 \rangle$ queda substituido por

$(\epsilon_s - \epsilon_k) \langle [\nabla_{\alpha} \varphi_s(r, R)]_0 |$ y $(\epsilon_s - \epsilon_k) \langle [\nabla_{\alpha} \varphi_k]_0 \rangle$ evitando de esta manera el desarrollo en serie del operador. Lo tratado aquí para procesos directos, podría extenderse facilmente para procesos de mas de un fonon y análogamente podrían añadirse los terminos adicionales (ec. (7.21 b)) que dejamos de lado para no complicar la derivación.

Por ultimo es necesario agregar lo referente al calculo de $\nabla_{\alpha} \varphi_j$. En primer lugar hemos hecho hincapie en tomar desplazamientos que conserven la simetría del problema de forma que para pequeños desplazamientos será posible clasificar los estados φ_k por simetría para esos desplazamientos o sea que φ_k transformará como base para una rep. no degenerada Γ_k y análogamente Γ_s para φ_s luego

$$\varphi_k(\Gamma_k) = \varphi_k^0(\Gamma_k) + \sum_{\alpha} \left[(\nabla_{\alpha} \varphi_k)_0 \vec{\Delta R}_{\alpha} \right]_{\Gamma_k}$$

de tal forma los movimientos permitidos $\vec{\Delta R}_{\alpha}$ serán aquellos en que

$$\Gamma_R \otimes \Gamma_{(\nabla_{\alpha} \varphi_k)} \supset \Gamma_k$$

Si además los φ_k son orbitales moleculares de la forma

$$\varphi_k = \sum_{\beta, j} c_{\beta, j}^k(R) \Phi_{\beta, j}$$

entonces

$$(\nabla_{\alpha} \varphi_k)_0^{\Gamma''} = \sum_{\beta, j} (\nabla_{\alpha} c_{\beta, j}^k)_0 \Phi_{\beta, j}(\Gamma'')$$

de tal forma que en

términos de orbitales moleculares C.L.O.A. la (7.14) se escribirá finalmente en términos de coef. de O.M.

$$\begin{aligned}
 \langle \Psi_k^{(-)}(\mathbf{r}_k) | \Psi_k^{(+)}(\mathbf{r}_k') \rangle = & \sum_{\alpha, s \neq k} \frac{g^{\beta H}}{2(\epsilon_s - \epsilon_k)} \left(\sum_{\gamma, i, m} c_{\gamma i}^{k*}(\alpha) c_{\gamma m}^s(\alpha) \langle \Phi_{\gamma i}(\Gamma_k) | \xi_{\gamma} p_{\gamma} | \Phi_{\gamma m}(\Gamma_s) \rangle \right) \times \\
 & \sum_{\substack{\delta, p \\ \rho, j}} \left\{ c_{\delta p}^{s*}(\alpha) (\nabla_{\alpha} c_{\rho j}^k)_0 \langle \Phi_{\delta p}(\Gamma_s) | \Phi_{\rho j}(\Gamma_s) \rangle \delta_{\Gamma_k, \Gamma_s} \otimes \Gamma_{\Delta R}^+ \right. \\
 & \left. + (\nabla_{\alpha} c_{\delta p}^s)^* c_{\rho j}^{k*}(\alpha) \langle \Phi_{\delta p}(\Gamma_k) | \Phi_{\rho j}(\Gamma_k) \rangle \delta_{\Gamma_s, \Gamma_k} \otimes \Gamma_{\Delta R}^+ \right\} \times \\
 & \times \langle n+1 | \Delta R_{\alpha} | n \rangle \}
 \end{aligned}
 \tag{7.17}$$

Donde las $\delta_{\Gamma_s, \Gamma_k} \otimes \Gamma_{\Delta R}^+$ indican que los desplazamientos deben ser tales que la rep Γ_s debe estar contenida en el producto directo $\Gamma_k \otimes \Gamma_R$ para que el termino correspondiente no se anule.

8. RESUMEN Y CONCLUSIONES

En este trabajo hemos presentado algunos efectos que deben esperarse al tomar en cuenta la covalencia en la determinación teórica de los parámetros magnéticos y del tiempo de relajación, que se miden usualmente en experiencias de resonancia paramagnética electrónica.

En la primera parte hemos introducido algunas nociones que permiten ver como surgen los efectos covalentes dentro del marco de la Teoría del campo autoconsistente (Hartree-Fock) en el esquema de O.M.-C.L.O.₆A. Vimos también en esta parte su relación con teoría de Grupos; y con los parámetros magnéticos y los tiempos de relajación que se miden experimentalmente.

En la segunda parte hemos particularizado a un ejemplo práctico consistente en un ión Cu^{+2} con configuración d^9 en un arreglo de ligantes en simetría D_{4h} , en el compuesto $\text{Cu} : \text{CdCl}_2$.

Tal sistema cuyo estado fundamental es un doblete de Spin, nos ha permitido obtener, a partir de los datos experimentales y de la evaluación de los valores medios de ciertos operadores entre funciones atómicas autoconsistentes, un conjunto de ecuaciones de las cuales hemos obtenido coeficientes de orbitales moleculares para el estado fundamental y de algunos estados próximos a dicho estado.

Esta etapa nos ha permitido reconocer la importancia del operador de Spin orbita sobre el ligante y de la union π generalmente despreciada en los tratamientos anteriores.

En la tercera etapa de este trabajo hemos utilizado los parámetros de covalencia así obtenidos, para estudiar sus efectos en lo que respecta al tiempo de relajación Spin red, procesos directos.

La inclusión de tales efectos muestra que la covalencia juega un rol fundamental en la evaluación del operador simplificado (de tipo Coulombico) de interacción orbita red dentro del mecanismo de Van Vleck en contraposición al esquema de la teoría de campo cristalino que conduciría a un tiempo de relajación mas largo aun suponiendo alguna otra distorsion

adicional en la simetría del sistema.

La aplicación al caso de CuCl_6^{-4} conduce a un tiempo de relajación para procesos directos del orden de $\tau_1 T = 10 \text{ mseg } ^\circ\text{K}$, valor que desgraciadamente no es posible comparar con la experiencia, pues no hay mediciones de τ_1 en este sistema. Sin embargo el dato más cercano del cual disponemos ⁽⁷²⁾ da cuenta para CuCl en arreglo aproximadamente tetraédrico de $2.3 \pm 0.5 \text{ mseg } ^\circ\text{K}$ y si lo supusieramos del orden de nuestro ejemplo observaríamos una coincidencia remarcable, mas cuando el esquema de campo cristalino con suposiciones de distorsión conduciría a valores de dos a tres ordenes de magnitud mayores que el obtenido. Hemos encarado también la posibilidad de otros mecanismos de relajación que pueden aparecer al considerar covalencia, mecanismo que resultan ser en este caso inefectivos comparados con el caso de Van Vleck. Por ultimo hemos desarrollado un enfoque diferente del problema que evite la evaluación de operadores que en algunos casos conducirían a integrales singulares. Esta aproximación ha sido encarada dentro del esquema de Born-Oppenheimer y el resultado muestra que el operador de interacción orbita red es reemplazado por expresiones equivalentes que incluyen los efectos del "arrastré" de la función de onda del electrón por el movimiento de los nucleos. Un calculo explícito de los resultados obtenidos en tal caso, supone la resolución del problema de H.F. para toda la molecula en todas aquellas posiciones nucleares cercanas a las de equilibrio compatibles con la conservación del enfoque de simetría del problema, tal etapa presenta nuevas posibilidades de desarrollo del tema. En vista de lo anterior surge que además de los efectos de impurezas y anarmonicidad que no consideramos, la covalencia puede jugar un papel fundamental y crítico en la determinación de los tiempos de relajación tanto de los procesos directos, como también es doble esperar analogos efectos en los procesos Raman, lo que presenta motivos de investigación futura.

En el caso de los procesos de 2º orden hemos anclado en el apéndice A6. Los elementos de matriz correspondientes a nuestro esquema covalente (cap. 6) del operador H_{OL} dentro del mecanismo de Van Vleck.

En particular aparecen como posibles, contribuciones de estados no ligantes (por ej. A_{2g}), además de estados de otras simetrías que los que aparecen en procesos directos.

Tales estados pueden ser suficientemente cercanos en energía al estado fundamental, como para que no sea posible despreciar su contribución a estos procesos. Su evaluación exigiría conocer coeficientes de O.M. de algunos estados que no pueden hallarse a partir de datos experimentales. En este caso se debe resolver el problema de O.M. desde primeros principios de la manera expresada en la sección 2; lo que se encuentra fuera de los alcances de este trabajo y permanece como una cuestión abierta a futuras aplicaciones.

Sin embargo hemos evaluado muy aproximadamente este efecto de tipo Raman ($\chi_{1(R)}^{-1} \propto T^9$) con la finalidad de comparar este resultado con aquel que se obtiene de utilizar como operador de orbita red al término que surge de desarrollar al potencial hasta 2^o orden en los desplazamientos, Operador que también da lugar a procesos de dos fonones.

Resulta así que este último mecanismo ($\chi_{1(2)}^{-1} \propto T^7 H^4$) predomina sobre los procesos Raman a temperaturas bajas; Zona en que todo el proceso de relajación está dominado por los procesos directos ($\chi_{1(1)}^{-1} \propto T H^4$), mientras que a temperaturas mayores el proceso dominante es el Raman.

Esto justifica el hecho usual en la bibliografía, de que tal mecanismo de 2^o Orden ($\chi_{1(2)}^{-1}$) no sea tomado en cuenta.



Jonas Guis

APENDICE 1 a (A 1-a)

APLICACION DE LOS OPERADORES DE MOMENTO ANGULAR SOBRE ORBITALES 3d (3).

Si llamamos

$$d_{z^2} = f_d(r) Y_2^0$$

$$d_{x^2-y^2} = f_d(r) \frac{1}{\sqrt{2}} (Y_2^2 + Y_2^{-2})$$

$$d_{xy} = f_d(r) \frac{i}{\sqrt{2}} (Y_2^2 - Y_2^{-2})$$

$$d_{xz} = f_d(r) \frac{1}{\sqrt{2}} (Y_2^1 - Y_2^{-1})$$

$$d_{yz} = f_d(r) \frac{i}{\sqrt{2}} (Y_2^1 + Y_2^{-1})$$

$$L_z(d_{z^2}) = 0$$

$$L_z(d_{xz}) = i d_{yz}$$

$$L_z(d_{xy}) = -2i d_{x^2-y^2}$$

$$L_z(d_{yz}) = -i d_{xz}$$

$$L_z(d_{x^2-y^2}) = 2i d_{xy}$$

$$L_{\pm}(d_{z^2}) = \mp \sqrt{3} d_{xz} - i \sqrt{3} d_{yz}$$

$$L_{\pm}(d_{xz}) = \mp d_{x^2-y^2} - i d_{xy} \pm \sqrt{3} d_{z^2}$$

$$L_{\pm}(d_{xy}) = \pm d_{yz} + i d_{xz}$$

$$L_{\pm}(d_{yz}) = \pm d_{x^2-y^2} \mp d_{xy} + i \sqrt{3} d_{z^2}$$

$$L_{\pm}(d_{x^2-y^2}) = \pm d_{xz} - i d_{yz}$$

APENDICE 1 b (A 1-b)

APLICACION DE LOS OPERADORES DE MOMENTO ANGULAR SOBRE FUNCIONES OM-CLOA
EN SIMETRIA D_{4h}

Si llamamos

$$\begin{aligned} D_{x^2-y^2} &= -\sigma_x^1 + \sigma_y^2 + \sigma_x^3 - \sigma_y^4 = \mu_s D_{x^2-y^2}^s + \mu_p D_{x^2-y^2}^p \\ D_{xy} &= p_y^1 + p_x^2 - p_y^3 - p_x^4 \\ D_{xz} &= p_z^1 - p_z^3 \\ D_{yz}^1 &= p_z^2 - p_z^4 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{donde } s &= f_s(r) Y_0^0 \\ p_x &= f_p(r) \frac{1}{\sqrt{2}} (Y_1^{-1} - Y_1^1) \\ p_y &= f_p(r) \frac{i}{\sqrt{2}} (Y_1^{-1} + Y_1^1) \\ p_z &= f_p(r) Y_1^0 \end{aligned}$$

Las expresiones siguientes toman en cuenta el efecto del momento angular sobre los orbitales moleculares, en tales expresiones L_z L_{\pm} pueden ser d_z ó d_{\pm} , en cuyo caso los términos proporcionales a R (distancia inter atómica) no ocurren, y en su lugar las funciones atómicas deben ser multiplicadas por ζ_α antes de efectuar la integración.

Cuando $L_{z\pm}$ corresponde al momento angular del átomo central debe utilizarse la expresión completa, además

$$\partial_k = \frac{\partial}{\partial k} \quad (k = x, y, z)$$

$$L_z |D_{x^2-y^2}\rangle = -i\mu_p D_{xy} - i\mu_s R [\partial_y |s_1\rangle - \partial_x |s_2\rangle + \partial_y |s_3\rangle + \partial_x |s_4\rangle] -$$

$$+ i\mu_p R [+\partial_y |p_x^1\rangle + \partial_y |p_y^2\rangle + \partial_y |p_x^3\rangle + \partial_x |p_y^4\rangle]$$

$$L_z |D_{xy}\rangle = i D_{x^2-y^2} - iR [\partial_y |p_y^1\rangle - \partial_x |p_x^2\rangle + \partial_y |p_y^3\rangle - \partial_x |p_x^4\rangle]$$

$$L_z |D_{xz}^1 \pm i D_{yz}^1\rangle = -iR [\partial_y |p_z^1\rangle + \partial_y |p_z^3\rangle \pm i(\partial_x |p_z^2\rangle + \partial_x |p_z^4\rangle)]$$

$$L_{\pm} |D_{x^2-y^2}\rangle = \mu_p [\mp D_{xz}^1 + i D_{yz}^1] + i\mu_s R [\partial_x |s^2\rangle - \partial_x |s^4\rangle] \pm$$

$$\pm \mu_s R [-\partial_x |s^1\rangle + \partial_x |s^3\rangle] \pm \mu_p R [\partial_x |p_x^1\rangle + \partial_x |p_x^3\rangle -$$

$$- i\mu_p R [\partial_x |p_y^2\rangle + \partial_x |p_y^4\rangle]$$

$$L_{\pm} |D_{xy}\rangle = i D_{xz}^1 \pm i D_{yz}^1 - iR [\partial_x |p_y^2\rangle + \partial_x |p_y^4\rangle] \pm R [\partial_x |p_x^1\rangle + \partial_x |p_x^3\rangle]$$

$$L_+ |D_{xz}^1 + i D_{yz}^1\rangle = D_{x^2-y^2} - i D_{xy} + R [\partial_x |p_z^1\rangle + \partial_x |p_z^2\rangle + \partial_x |p_z^3\rangle + \partial_x |p_z^4\rangle]$$

$$L_- |D_{xz}^1 + i D_{yz}^1\rangle = D_{x^2-y^2} + i D_{xy} + R [\partial_x |p_z^2\rangle + \partial_x |p_z^4\rangle - \partial_x |p_z^1\rangle - \partial_x |p_z^3\rangle]$$

$$L_+ |D_{xz}^1 - i D_{yz}^1\rangle = -D_{x^2-y^2} + i D_{xy} + R [\partial_x |p_z^1\rangle + \partial_x |p_z^3\rangle - \partial_x |p_z^2\rangle - \partial_x |p_z^4\rangle]$$

$$L_- |D_{xz}^1 - i D_{yz}^1\rangle = -D_{x^2-y^2} - i D_{xy} - R [\partial_x |p_z^1\rangle + \partial_x |p_z^2\rangle + \partial_x |p_z^3\rangle + \partial_x |p_z^4\rangle]$$

$$L_z |D_z^2\rangle = i\mu_p |D_{xy}^2\rangle$$

$$L_{\pm} |D_z^2\rangle = \pm \mu_p [D_{xz} \pm i D_{yz}]$$

APENDICE 2 (A 2)

INTEGRALES DE RECUBRIMIENTO

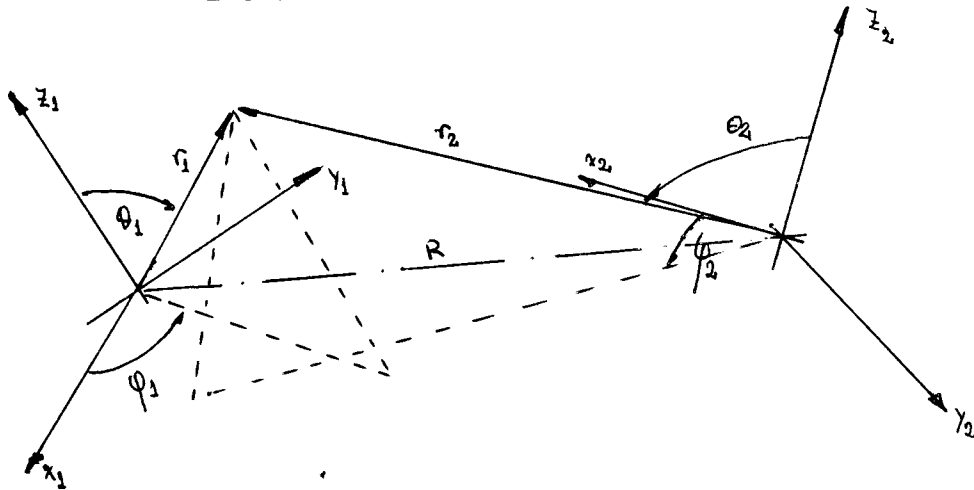


fig 1 A 2

Nos interesa calcular la integral de recubrimiento entre las funciones

$$R(r_1) Y_{l_1}^{m_1}(\theta_1, \varphi_1)$$

y

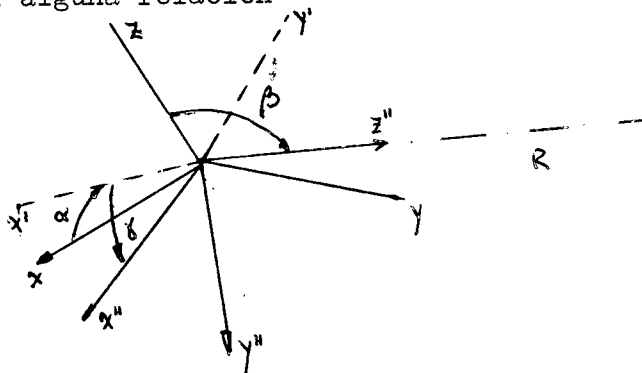
$$R(r_2) Y_{l_2}^{m_2}(\theta_2, \varphi_2)$$

Donde

$$R(r_j) = \sum_i c_j^i \int_0^{\rho_i} r_j^{k_j-1} e^{-z_j^i r_j}$$

y donde los sistemas de coordenadas pueden no guardar entre si ninguna relación de orientación.

Dado que las funciones radiales son invariantes ante rotaciones tratamos en primer lugar de transformar los sistemas de coordenadas de manera que guarden entre si alguna relación



Para ello realizamos las rotaciones $\alpha_1, \beta_1, \delta_1$ en ángulos de Euler para el sistema 1 de modo que el eje Z_1'' quede apuntando al átomo 2, o sea descansa sobre el eje de la unión, y posteriormente los ángulos $\alpha_2, \beta_2, \delta_2$ para que el sistema de coordenadas del sistema 2 quede paralelo al sistema ya rotado del sistema 1.

Segun la figura 2 A2 y figura 2 a 3

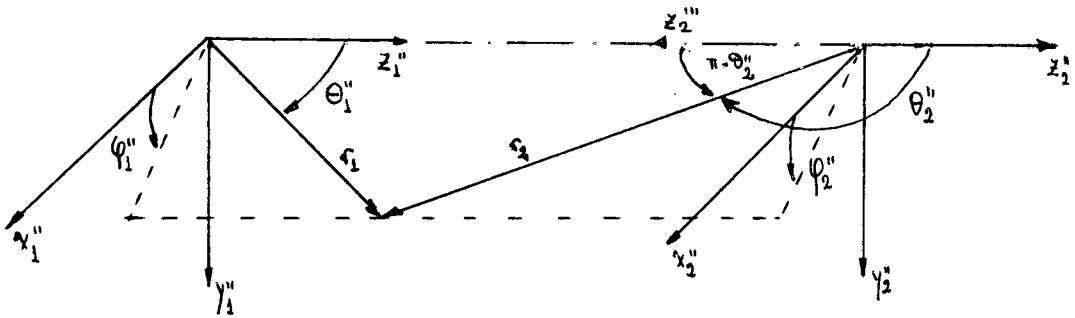


fig. 3 A2

Rotaciones efectuadas en el orden prescripto por Brink y Sachler⁽¹⁾ y tomando la convención de fases para esféricos armónicos dada por Condon y Shortley⁽²⁾.

Si $\alpha_1, \beta_1, \delta_1$ son los ángulos de Euler para llevar el sistema original del átomo 1 a la posición de la fig. 3 A2 el esférico armónico

$Y_{l_1}^{m_1}(\theta_1, \phi_1)$ original quedará expresado por (30)

$$\langle Y_{l_1}^{m_1}(\theta_1, \phi_1) | = \sum_{n_1} \langle (D_{m_1 n_1}^{l_1}(\alpha_1, \beta_1, \delta_1))^* | Y_{l_1}^{n_1}(\theta_1'', \phi_1'') | \quad (A2.1)$$

con

$$(D_{m_1 n_1}^{l_1})^* = e^{i(m_1 \alpha_1 + \delta_1 n_1)} d_{m_1 n_1}^{l_1}(\beta_1) \quad (A.2.2)$$

De manera análoga

$$| Y_{p_2}^{m_2}(\theta_2, \varphi_2) \rangle = \sum_{n_2} \left(d_{m_2, n_2}^{p_2}(\alpha_2, \beta_2, \gamma_2) \right)^* | Y_{p_2}^{m_2}(\theta_2'', \varphi_2'') \rangle \quad (A.2.3)$$

Como queremos aplicar a posteriori, coordenadas elipsoidales efectuamos la transformación $Z_2'' \Rightarrow (-Z_2''') = Z_2'''$ lo que implica cambiar $\theta_2'' \Rightarrow \pi - \theta_2''$ con lo cual nos queda

$$\begin{aligned} \langle R(r_1) Y_{p_1}^{m_1}(\theta_1, \varphi_1) | R(r_2) Y_{p_2}^{m_2}(\theta_2, \varphi_2) \rangle &= \sum_{i,j} c_1^i c_2^j d_1^i d_2^j \sum_{n_1, n_2} \left\{ \right. \\ &\left. \left\{ e^{-i(\alpha_1 m_1 - \alpha_2 m_2 + \gamma_1 n_1 - \gamma_2 n_2)} d_{m_1, n_1}^{p_1}(\alpha_1) d_{m_2, n_2}^{p_2}(\alpha_2) \times \right. \right. \\ &\left. \left. \langle r_1^{k_1-1} e^{-z_1^i r_1} Y_{p_1}^{n_1}(\theta_1'', \varphi_1'') | r_2^{k_2-1} e^{-z_2^j r_2} Y_{p_2}^{n_2}(\pi - \theta_2'', \varphi_2'') \rangle \right\} \right\} \quad (A.2.4) \end{aligned}$$

donde

$$\begin{aligned} d_{m,n}^p &= \sum_t (-1)^t \frac{[(p+m)!(p-m)!(p+n)!(p-n)]^{1/2}}{[(p+m-t)!(p-m-t)!t!(t+n+m)!]} \times \\ &\times (\cos \beta/2)^{2p+m-n-2t} (\sec \beta/2)^{2t+n-m} \quad (A.2.5) \end{aligned}$$

donde la suma sobre t se efectua sobre aquellos valores que no conduzcan a factoriales negativos introduciendo (81)

$$\begin{aligned} Y_p^n(\theta, \varphi) &= (-1)^{(n+m)/2} \sqrt{\frac{(2p+1)(p-m)!}{4\pi(p+m)!}} 2^{-p} (\sec \theta)^{m_1} \sum_{j=0}^H \left[\right. \\ &\left. \frac{(-1)^j (2p-2j)!}{(p-2j-m)!(p-j)!j!} (\cos \theta)^{p-m-2j} \right] e^{in\varphi} \quad (A.2.6) \end{aligned}$$

donde $H = \frac{1}{2} (\rho - 1 m_1)$ para $(\rho - 1 m_1)$ par
 ó $H = \frac{1}{2} (\rho - 1 m_1 - 1)$ para $(\rho - 1 m_1)$ impar

De tal forma

$$\begin{aligned} & \langle r_1^{k_1^i-1} e^{-z_1^i r_1} Y_{\rho_1}^{n_1}(\theta_1, \varphi_1) \parallel r_2^{k_2^j-1} e^{-z_2^j r_2} Y_{\rho_2}^{n_2}(\pi - \theta_2, \varphi_2) \rangle = \\ & = (-1)^{n_1 + (n_1 + 1 m_1 + n_2 + 1 m_2)/2} \sqrt{\frac{(2\rho_1 + 1)(2\rho_2 + 1)}{(\rho_1 + 1 m_1)! (\rho_2 + 1 m_2)!}} \frac{(\rho_1 - 1 m_1)! (\rho_2 - 1 m_2)!}{2^{-(\rho_1 + \rho_2 + 1)}} \times \\ & \times \sum_{s,r=0}^{H_1, H_2} (-1)^{s+r+\rho_2-1 m_2-2r} \frac{(2\rho_1 - 2s)! (2\rho_2 - 2r)!}{(\rho_1 - 2s - 1 m_1)! (\rho_1 - s)! s! (\rho_2 - 2r - 1 m_2)! (\rho_2 - r)! r!} \times \\ & \times I_{s,r}^{i,j}(n_1, n_2) \end{aligned} \tag{A.2.6}$$

$$\begin{aligned} I_{s,r}^{i,j}(n_1, n_2) & = \int r_1^{k_1^i-1} r_2^{k_2^j-1} e^{-(z_1^i r_1 + z_2^j r_2)} (\text{sen } \theta_1'')^{n_1} (\text{sen } \theta_2'')^{n_2} \times \\ & \times (\cos(\theta_1''))^{\rho_1 - 1 m_1 - 2s} (\cos(\theta_2''))^{\rho_2 - 1 m_2 - 2r} e^{i(n_2 \varphi_2 - n_1 \varphi_1)} d\mathcal{V} \end{aligned} \tag{A.2.7}$$

introduciendo ahora coordenadas elipsoidales ξ, η, φ

$$\begin{aligned} r_1 & = \frac{R}{2} (\xi + \eta) & \text{Sen } \theta_1'' & = \frac{\xi^2 + \eta^2 - \xi^2 \eta^2 - 1}{(\xi + \eta)^2} \\ r_2 & = \frac{R}{2} (\xi - \eta) & \text{Sen } \theta_2'' & = \frac{\xi^2 + \eta^2 - \xi^2 \eta^2 - 1}{(\xi - \eta)^2} \\ \cos \theta_1'' & = \frac{1 + \xi \eta}{\xi + \eta} & \varphi_1 = \varphi_2 & = \varphi \\ \cos \theta_2'' & = \frac{1 - \xi \eta}{\xi - \eta} & d\mathcal{V} & = \left(\frac{R}{2}\right)^3 (\xi^2 - \eta^2) d\xi d\eta d\varphi \end{aligned}$$

con lo cual resulta

$$\begin{aligned}
 I_{S,r}^{i,j}(n_1, n_2) &= \delta(n_1, n_2 = n) \left(\frac{R}{2}\right)^{(k_1^i + k_2^j + 1)} \times \\
 &\sum_{q=0}^{1n_1} \sum_{z=0}^{1n_1 - q} \sum_{w=0}^{p_1 - 1n_1 - 2s} \sum_{v=0}^{p_2 - 1n_1 - 2r} \sum_{x=0}^{k_1^i - 1n_1} \sum_{y=0}^{k_2^j - 1n_1} \sum_{w=0}^q \times \\
 &\times \binom{1n_1}{q} \binom{1n_1 - q}{z} \binom{p_1 - 1n_1 - 2s}{w} \binom{q}{w} \binom{p_2 - 1n_1 - 2r}{v} \binom{k_1^i - 1n_1}{x} \binom{k_2^j - 1n_1}{y} \times \\
 &\times \int_1^\infty \xi^{(\mu + \nu + k_1^i + k_2^j - 2z - 2w - x - y)} e^{-(z_1^i + z_2^j) \frac{R}{2} \xi} d\xi \times \\
 &\times \int_{-1}^1 \eta^{(2q + 2z + \mu + \nu + x + y - 2w)} e^{-(z_1^i - z_2^j) \frac{R}{2} \eta} d\eta \quad (A.2.8)
 \end{aligned}$$

En general se definen

$$A_k(\rho) = \int_1^\infty \xi^k e^{-\rho \xi} d\xi \quad \text{con} \quad \rho = (z_a + z_b) \frac{R}{2} \quad (A.2.9)$$

$$B_k(\rho, z) = \int_{-1}^1 \eta^k e^{-\rho z \eta} d\eta \quad \text{con} \quad z = \frac{z_a - z_b}{z_a + z_b}$$

Cumpliendo estas integrales (A.2.9) las expresiones

$$\begin{aligned}
 A_k(\rho) &= e^{-\rho} \sum_{\mu=1}^{k+1} \frac{k!}{\rho^\mu (k-\mu+1)!} \quad y \\
 B_k(\rho, z) &= -e^{-\rho z} \sum_{\mu=1}^{k+1} \left[\frac{k!}{(\rho z)^\mu (k-\mu+1)!} (1+(-1)^{k-\mu} e^{2\rho z}) \right] \quad (A.2.10)
 \end{aligned}$$

De tal forma mediante (A.2.4), (A.2.5), (A.2.6), (A.2.7), (A.2.8) y (A.2.10) es posible calcular cualquier integral de recubrimiento entre las funciones de tipo especificados.

La integral general ha sido particularizada en nuestro laboratorio y programada para calcular recubrimientos, pudiendose calcular como maximo (suponiendo sistemas orientados),

$$\begin{aligned} & (\int d\sigma, \int s) , (\int d\sigma, \int p\sigma) , (\int d\sigma, \int d\sigma) , (\int p\sigma, \int p\sigma) , (\int p\sigma, \int s) \\ & (\int d\delta, \int d\delta) , (\int d\pi, \int d\pi) , (\int d\pi, \int p\pi) , (\int p\pi, \int p\pi) , (\int s, \int s) \end{aligned}$$

De esta forma puede obtenerse las siguientes expresiones que hemos utilizado en el texto:

$$\int_{\sigma}^{b,g} = 2\sqrt{3} \left[\mu_p (\int d\sigma, \int p\sigma) + \mu_s (\int d\sigma, \int s) \right]$$

$$\int_{\pi}^{b_{2g}} = 4 (\int d\pi, \int p\pi)$$

$$\int_{\pi}^{eg} = 2 (\int d\pi, \int p\pi)$$

y analogamente para las restantes $\alpha_{b,g}^{pl}$, $\alpha_{b_{2g}}^{pl}$ etc.

APENDICE 3 (A3)

COEFICIENTES DE LA ECUACION $a_x^2 + b_x (c_x + d)^{1/2} + e = 0$

$$\alpha = c_L^{b_{2g}}$$

$$\begin{aligned} a = \xi \omega c_c^{b_{1g}} & \left\{ (2c_c^{b_{1g}} - c_L^{b_{1g}} \mathcal{A}_{b_{1g}}^{b_{1g}} S_{\sigma}^{b_{1g}}) \left(\frac{S_{\pi}^{b_{2g}} \mathcal{A}_{b_{2g}}^{b_{2g}}}{2} - 1 \right) - \right. \\ & - \frac{S_{\pi}^{b_{2g}} \mathcal{A}_{b_{2g}}^{b_{2g}}}{2} \left[c_L^{b_{1g}} \mathcal{A}_{b_{1g}}^{b_{1g}} \mathcal{A}_{b_{2g}}^{b_{2g}} \left(T(\mu_p) + \frac{1}{8} J_1(\mu_p) + \frac{R}{2} Y_1(\mu_p) \right) + \right. \\ & \left. \left. + c_c^{b_{1g}} S_{\pi}^{b_{2g}} \mathcal{A}_{b_{2g}}^{b_{2g}} \right] \right\} + \\ & + \frac{1}{2} \xi c_L c_L^{b_{1g}} \mathcal{A}_{b_{1g}}^{b_{1g}} \mu_p \left\{ c_L^{b_{1g}} \mathcal{A}_{b_{1g}}^{b_{1g}} \mathcal{A}_{b_{2g}}^{b_{2g}} \left(T(\mu_p) + \frac{1}{8} J_1(\mu_p) + \frac{R}{2} Y_1(\mu_p) \right) + \right. \\ & \left. + c_c^{b_{1g}} S_{\pi}^{b_{2g}} \mathcal{A}_{b_{2g}}^{b_{2g}} - \frac{S_{\pi}^{b_{2g}} \mathcal{A}_{b_{2g}}^{b_{2g}}}{2} (2c_c^{b_{1g}} - c_L^{b_{1g}} S_{\sigma}^{b_{1g}} \mathcal{A}_{b_{1g}}^{b_{1g}}) \right\} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} b = \xi \omega c_c^{b_{1g}} & \left\{ (2c_c^{b_{1g}} - c_L^{b_{1g}} \mathcal{A}_{b_{1g}}^{b_{1g}} S_{\sigma}^{b_{1g}}) S_{\pi}^{b_{2g}} \mathcal{A}_{b_{2g}}^{b_{2g}} - \right. \\ & \left. - c_L^{b_{1g}} \mathcal{A}_{b_{1g}}^{b_{1g}} \mathcal{A}_{b_{2g}}^{b_{2g}} \left(T(\mu_p) + \frac{1}{8} J_1(\mu_p) + \frac{R}{4} Y_1(\mu_p) - c_c^{b_{1g}} S_{\pi}^{b_{2g}} \mathcal{A}_{b_{2g}}^{b_{2g}} \right) \right\} \end{aligned}$$

$$- \frac{1}{2} \xi c_L c_L^{b_{1g}} \mathcal{A}_{b_{1g}}^{b_{1g}} \mu_p \left\{ 2c_c^{b_{1g}} - c_L^{b_{1g}} \mathcal{A}_{b_{1g}}^{b_{1g}} S_{\sigma}^{b_{1g}} \right\} \mathcal{A}_{b_{2g}}^{b_{2g}}$$

$$c = (S_{\pi}^{b_{2g}} \mathcal{A}_{b_{2g}}^{b_{2g}} / 2)^2 - 1$$

$$d = 1$$

$$e = \xi \omega c_c^{b_{1g}} \left[2c_c^{b_{1g}} - c_L^{b_{1g}} \mathcal{A}_{b_{1g}}^{b_{1g}} S_{\sigma}^{b_{1g}} \right] - \frac{1}{4} \Delta g_{11} \Delta E (b_{2g} - b_{1g})$$

APPENDICE 2 (A3).

$$\alpha = c_L^{eg} \quad \left(S_{\pi}^{eg} = \frac{1}{2} S_{\pi}^{b2g} \right)$$

$$\begin{aligned} a = & \zeta_{\omega} c_c^{b1g} \left\{ \left(2 c_c^{b1g} - c_L^{b1g} \alpha_{b1g}^{pl} S_{\sigma}^{b1g} \right) \left(\frac{S_{\pi}^{b2g} \alpha_{eg}^{pl} L^2}{4} - 1 \right) - \right. \\ & \left. - \frac{\alpha_{eg}^{pl} S_{\pi}^{b2g}}{2\sqrt{2}} \left[\frac{c_c^{b1g} \alpha_{eg}^{pl} S_{\pi}^{b2g}}{\sqrt{2}} + \sqrt{2} c_L^{b1g} \alpha_{b1g}^{pl} \alpha_{eg}^{pl} \left(T(\mu_p) + \frac{J_2}{4} + \frac{R}{4} Z_2 \right) \right] \right\} + \\ & + \zeta_{\omega} c_L^{b1g} \alpha_{b1g}^{pl} \alpha_{eg}^{pl} \mu_p \left\{ \left(\frac{c_L^{b1g} S_{\sigma}^{b1g}}{\sqrt{2}} - \sqrt{2} c_c^{b1g} \right) \frac{S_{\pi}^{b2g} \alpha_{eg}^{pl}}{2\sqrt{2}} + \right. \\ & \left. + \frac{c_c^{b1g} \alpha_{eg}^{pl} S_{\pi}^{b2g}}{\sqrt{2}} + c_L^{b2g} \alpha_{b2g}^{pl} \alpha_{eg}^{pl} \left[T(\mu_p) + \frac{J_2}{4} + \frac{R}{4} Z_2 \right] \right\} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} b = & \zeta_{\omega} c_c^{b1g} \left\{ \left(2 c_c^{b1g} - c_L^{b1g} \alpha_{b1g}^{pl} S_{\sigma}^{b1g} \right) \frac{S_{\pi}^{b2g} \alpha_{eg}^{pl}}{\sqrt{2}} - \right. \\ & \left. - \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot c_c^{b1g} \alpha_{eg}^{pl} S_{\pi}^{b2g} - \sqrt{2} c_L^{b1g} \alpha_{b1g}^{pl} \alpha_{eg}^{pl} \left[T(\mu_p) + \frac{J_2}{4} + \frac{R}{4} Z_2 \right] \right\} \\ & - \frac{1}{\sqrt{2}} \zeta_{\omega} c_L^{b1g} \alpha_{b1g}^{pl} \alpha_{eg}^{pl} \mu_p \left\{ 2 c_c^{b1g} - c_L^{b1g} S_{\sigma}^{b1g} \right\} \end{aligned}$$

$$c = \frac{1}{8} \left(S_{\pi}^{b2g} \alpha_{eg}^{pl} \right)^2 - 1$$

$$d = 1$$

$$e = c_c^{b1g} \zeta_{\omega} \left(2 c_c^{b1g} - c_L^{b1g} \alpha_{b1g}^{pl} S_{\sigma}^{b1g} \right) - \Delta g_{\perp} \Delta E (e_g - b_{1g})$$

APENDICE 4 (A4)

EL MECANISMO PURO DE SPIN-ORBITA

De acuerdo con lo discutido en el capítulo 6 debemos evaluar

$$H_{so}(r, R) - H_{so}(r, R_0) \quad (A4.1)$$

Como este operador es invariante ante inversión temporal el elemento de matriz de relajación dependerá de la evaluación de (A.4.1) entre las funciones $\varphi_k(r, R)$ y $\varphi_r(r, R)$ con $r \neq k$.

$$\varphi_k(r, R) = \sum_{\alpha, i} C_{\alpha i}^k \Phi_{\alpha i}(\vec{r} - \vec{R}_{\alpha i}) \quad \text{y análogamente} \quad (A4.2)$$

$$\varphi_r(r, R) = \sum_{\beta, j} C_{\beta j}^r \Phi_{\beta j}(\vec{r} - \vec{R}_{\beta j})$$

realizando la integral con las funciones (A4.2)

$$\begin{aligned} \langle \varphi_k(r, R) | H_{so}(r, R) - H_{so}(r, R_0) | \varphi_r(r, R) \rangle &= \sum_{\alpha, i, j} C_{\alpha i}^{k*} C_{\beta j}^r \times \\ &\times \langle \Phi_{\alpha i}(\vec{r} - \vec{R}_{\alpha i}) | H_{so}^{\alpha} - H_{so}^{\alpha_0} | \Phi_{\beta j}(\vec{r} - \vec{R}_{\beta j}) \rangle = \\ &= \sum_{\alpha, i, j} C_{\alpha i}^{k*} C_{\beta j}^r \left\{ \langle \Phi_{\alpha i}(\vec{r} - \vec{R}_{\alpha i}) | H_{so}^{\alpha} | \Phi_{\beta j}(\vec{r} - \vec{R}_{\beta j}) \rangle - \right. \\ &\quad \left. - \langle \Phi_{\alpha i}(\vec{r} - \vec{R}_{\alpha i}) | H_{so}^{\alpha_0} | \Phi_{\beta j}(\vec{r} - \vec{R}_{\beta j}) \rangle \right\} \quad (A4.3) \end{aligned}$$

Desarrollando las funciones $\Phi_{\alpha i}(\vec{r} - \vec{R}_{\alpha i})$ en el conjunto completo de las funciones del mismo átomo pero centrados en $(\vec{r} - \vec{R}_{\alpha i})$ de la forma,

$$\Phi_{\alpha i}(\vec{r} - \vec{R}_{\alpha i}) = \sum_n \langle \Phi_{\alpha n}(\vec{r} - \vec{R}_{\alpha i}) | \Phi_{\alpha i}(\vec{r} - \vec{R}_{\alpha i}) \rangle \Phi_{\alpha n}(\vec{r} - \vec{R}_{\alpha i})$$

con

$$\langle \Phi_{\alpha n}(0) | \Phi_{\alpha i}(\delta_{\alpha i}) \rangle = \langle \Phi_{\alpha n}(\vec{r} - \vec{R}_{\alpha i}) | \Phi_{\alpha i}(\vec{r} - \vec{R}_{\alpha i}) \rangle$$

siendo el conjunto completo y tomando

$$\langle \bar{\Phi}_{\alpha_i}(\vec{r}-\vec{R}_{\alpha i}) | \mathcal{H}_{\infty}^{\alpha}(\vec{r}-\vec{R}_{\alpha i}) | \bar{\Phi}_{\alpha_j}(\vec{r}-\vec{R}_{\alpha i}) \rangle \cong$$

$$\langle \bar{\Phi}_{\alpha_i}(\vec{r}-\vec{R}_{\alpha i}^0) | \mathcal{H}_{\infty}^{\alpha_0}(\vec{r}-\vec{R}_{\alpha i}^0) | \bar{\Phi}_{\alpha_j}(\vec{r}-\vec{R}_{\alpha i}^0) \rangle$$

la (A4.3) resultará

$$\sum_{\alpha_i, i, j} C_{\alpha_i}^k(R) C_{\alpha_j}^p(R) \sum_{\substack{n \neq i \\ m \neq j}} \langle \bar{\Phi}_{\alpha_i}(s_{\alpha}) | \bar{\Phi}_{\alpha_n}(0) \rangle \langle \bar{\Phi}_{\alpha_m}(0) | \bar{\Phi}_{\alpha_j}(s_{\alpha}) \rangle \times$$

$$\times \langle \bar{\Phi}_{\alpha_n}(0) | \mathcal{H}_{\infty}^{\alpha_0} | \bar{\Phi}_{\alpha_m}(0) \rangle \quad (A.4.4)$$

En primer lugar vemos que $\mathcal{H}_{\infty}^{\alpha_0}$ es el operador que reemplazará a H_{01} en el cálculo del elemento de matriz de relajación el cual da en general valores medios de menor magnitud que aquel. Pero además para desplazamientos muy pequeños los recubrimientos

$$\langle \bar{\Phi}_{\alpha_i}(s_{\alpha}) | \bar{\Phi}_{\alpha_n}(0) \rangle \ll 1 \quad \text{y}$$

$$\langle \bar{\Phi}_{\alpha_m}(0) | \bar{\Phi}_{\alpha_j}(s_{\alpha}) \rangle_{m \neq j} \ll 1 \quad \text{pues como los}$$

orbitales atómicos son supuestos ortogonales para pequeños desplazamientos estos orbitales serán casi ortogonales de forma que vemos que la (A.4.4) conducirá a elementos de matriz de relajación mucho menores que los dados por el mecanismo de Van Vleck.

Si uno quisiera efectuar la evaluación entre las funciones vibracionales F_k^k y F_j^p solo basta desarrollar en serie los coeficientes de orbitales moleculares alrededor de la posición de equilibrio, y los desplazamientos en serie de potencias de los desplazamientos, tomar los términos que resulten lineales en ΔR (para procesos directos) y efectuar la evaluación en la misma forma en que hemos efectuado este proceso en el capítulo 5.-

A.5 ORBITALES MOLECULARES EN EL COMPLEJO (xy_6) en D_{4h} .

Utilizando como funciones atómicas de base el conjunto $3d$, $4s$ y $4p$ del átomo central y $3s$ y $3p$ del ligante resultan los siguientes orbitales moleculares de simetría

$$\begin{aligned} \varphi_{\Delta_{1g}}^i = & C_{cs}^i(a_{1g}) |s_c\rangle + C_{cd}^i(a_{1g}) |d_{z^2}\rangle + C_{Lp}^{i(e)}(a_{1g}) \mathcal{A}_{a_{1g}}^{lp} \frac{1}{2} (-p_x^1 - p_y^2 + p_x^3 + p_y^4) + \\ & + C_{Ls}^{i(e)}(a_{1g}) \mathcal{A}_{a_{1g}}^{ls(e)} \frac{1}{2} (s_1 + s_2 + s_3 + s_4) + \\ & + C_{Lp}^{i(a)}(a_{1g}) \mathcal{A}_{a_{1g}}^{lp(a)} \frac{1}{\sqrt{2}} (p_z^5 - p_z^6) + C_{Ls}^{i(a)}(a_{1g}) \mathcal{A}_{a_{1g}}^{ls(a)} \frac{1}{\sqrt{2}} (s_5 + s_6) \end{aligned}$$

(6 O.M.(i) de simetría A_{1g})

$$\varphi_{\Delta_{2g}}^i = C_{Lp}^{i(e)}(a_{2g}) \mathcal{A}_{a_{2g}}^{lp(e)} \frac{1}{2} (p_y^1 - p_x^2 - p_y^3 + p_x^4) + C_{Ls}^{i(a)}(a_{2g}) \mathcal{A}_{a_{2g}}^{ls(a)} \frac{1}{\sqrt{2}} (s_6 - s_5)$$

(2 O.M.(i) de simetría A_{2g}).

$$\varphi_{\Delta_{2u}}^i = C_{cp}^i(a_{2u}) p_z^z + C_{Lp}^{i(e)}(a_{2u}) \mathcal{A}_{a_{2u}}^{lp(e)} \frac{1}{2} (p_x^1 + p_z^2 + p_x^3 + p_z^4) - C_{Lp}^{i(a)}(a_{2u}) \mathcal{A}_{a_{2u}}^{lp(a)} \frac{1}{\sqrt{2}} (p_x^5 + p_z^6)$$

(3 O.M. (i) de simetría A_{2u})

$$\begin{aligned} \varphi_{B_{1g}}^i = & C_{cd}^i(b_{1g}) d_{x^2-y^2} + C_{Lp}^{i(e)}(b_{1g}) \mathcal{A}_{b_{1g}}^{lp(e)} \frac{1}{2} (-p_x^1 + p_y^2 + p_x^3 - p_y^4) + \\ & + C_{Ls}^{i(e)}(b_{1g}) \mathcal{A}_{b_{1g}}^{ls(e)} \frac{1}{2} (-s_1 + s_2 - s_3 + s_4) \end{aligned}$$

(3. O.M.(i) de simetría B_{1g})

$$\varphi_{B_{2g}}^i = C_{cd}^i(b_{2g}) dx_y + C_{Lp}^{i(e)}(b_{2g}) d_{b_{2g}}^{p_{Lp}^{(e)}} \frac{1}{2} (p_1^1 + p_x^2 - p_1^3 - p_x^4)$$

(2 O.M.(i) de simetría B_{2g})

$$\varphi_{B_{1u}}^i = d_{b_{1g}}^{p_{Lp}^{(e)}} \frac{1}{2} (p_z^1 - p_z^2 + p_z^3 - p_z^4)$$

(1 O.M.(i) de simetría B_{1u})

$$\varphi_{E_{gx}}^i = C_{cd}^i(e_g) dx_z + C_{Lp}^{i(e)} d_{e_g}^{p_{Lp}^{(e)}} \frac{1}{\sqrt{2}} (p_x^2 - p_x^4) + C_{Lp}^{i(a)}(e_g) d_{e_g}^{p_{Lp}^{(a)}} \frac{1}{\sqrt{2}} (p_1^6 - p_1^5)$$

(3 O.M.(i) de simetría E_{gx})

$$\varphi_{E_{gy}}^i = C_{cd}^i(e_g) dy_z + C_{Lp}^{i(e)} d_{e_g}^{p_{Lp}^{(e)}} \frac{1}{\sqrt{2}} (p_z^1 - p_z^3) + C_{Lp}^{i(a)}(e_g) d_{e_g}^{p_{Lp}^{(a)}} \frac{1}{\sqrt{2}} (p_x^6 - p_x^5)$$

(3 O.M.(i) de simetría E_{gy})

$$\begin{aligned} \varphi_{E_u}^i(x) = & C_{cp}^i(e_u) p_x + C_{Lp\sigma}^{i(e)} d_{e_u\sigma}^{p_{Lp}^{(e)}} \frac{1}{\sqrt{2}} (-p_x^1 - p_x^3) + C_{Ls}^{i(e)}(e_u) d_{e_u}^{p_{Ls}^{(e)}} \frac{1}{\sqrt{2}} (s_1 - s_3) \\ & + C_{Lp\pi}^{i(e)}(e_u) d_{e_u\sigma}^{p_{Lp}^{(e)}} \frac{1}{\sqrt{2}} (p_x^2 + p_x^4) + C_{Lp\pi}^{i(a)}(e_u) d_{e_u\sigma}^{p_{Lp}^{(a)}} \frac{1}{\sqrt{2}} (p_x^5 + p_x^6) \end{aligned}$$

(5 O.M.(i) de simetría E_{ux})

$$\begin{aligned} \varphi_{E_u}^i(y) = & C_{cp}^i(e_u) p_y + C_{Lp\sigma}^{i(e)} d_{e_u\sigma}^{p_{Lp}^{(e)}} \frac{1}{\sqrt{2}} (-p_1^2 - p_1^4) + C_{Ls}^{i(e)}(e_u) d_{e_u}^{p_{Ls}^{(e)}} \frac{1}{\sqrt{2}} (s_2 - s_4) + \\ & + C_{Lp\pi}^{i(e)}(e_u) d_{e_u}^{p_{Lp}^{(e)}} \frac{1}{\sqrt{2}} (p_1^1 + p_1^3) + C_{Lp\pi}^{i(a)}(e_u) d_{e_u}^{p_{Lp}^{(a)}} \frac{1}{\sqrt{2}} (p_1^5 + p_1^6) \end{aligned}$$

(5 O.M.(i) de simetría E_y)

APENDICE A6

A.6 EFECTOS DE 2º ORDEN (MECANISMO DE VAN-VLECK)

En este apéndice evaluaremos en forma aproximada la contribución a procesos de dos fonones dentro del esquema "covalente" en el mecanismo de Van Vleck.

Este tipo de procesos pueden generarse de dos maneras distintas:

a) la primera de ellas proviene del desarrollo del potencial eléctrico en terminos de los desplazamientos, expresión (6.26) que con la aproximación (6.13) toma la forma

$$H_{ol}^{(2)} = \sum_{\alpha, \beta} \vec{\Delta R}_\alpha \bar{W}_{\alpha\beta} \vec{\Delta R}_\beta \quad (A6.1)$$

con

$$\bar{W}_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} Z_\alpha e^2 \left[\frac{\vec{J}}{r_\alpha^3} - 3 \frac{\vec{r}_\alpha \otimes \vec{r}_\alpha}{r_\alpha^5} \right] \delta_{\alpha\beta} \quad (A.6.2)$$

$\bar{W}_{\alpha\beta}$ representa el operador orbita red en 2º orden, y dada su dependencia en $\frac{1}{r_\alpha^3}$ nos indica que en su evaluación solo subsistirán las contribuciones locales.

\vec{J} represente la diada unidad y $\vec{r}_\alpha \otimes \vec{r}_\alpha$ la diada construida a partir de los componentes del vector \vec{r}_α .

b) la segunda posibilidad de procesos de 2º orden nace de considerar los terminos de 2º orden de perturbaciones dependientes del tiempo (ec. 4.13), utilizando como hamiltoniano de interacción el operador (6.13) en primer orden de los desplazamientos.

Para evaluar su contribución debe calcularse

$$M_{21}^{(2)} = - \sum_{c \neq 1} \frac{1}{E_c - E_1} \langle 1 | H^I | c \rangle \langle c | H^I | 2 \rangle \quad (A.6.3)$$

Donde c recorre los estados intermedios del sistema.

Examinaremos ahora ~~las~~ contribuciones ~~separadas~~ en ambos casos.

a) En el caso del operador (A6.1) solo subsistirán los terminos locales.

En este caso el elemento de matriz que da la magnitud de probabilidad de transición es totalmente análogo al dado en la expresión (6.21.b), a diferencia que en este caso los estados vibracionales deben llevar dos subindices de acuerdo a que se refieren a aquellos dos estados de fonones que sufren la transición, así en este caso tendríamos: con las mismas aproximaciones del cap. 6.

$$\begin{aligned}
 &= - \sum_{\alpha, p, p'} \sum_{i \neq 0} g \frac{\beta H}{\Delta_{i_0}^2} \left\{ \langle \psi_0^- | W_{\alpha}^{pp'} | \psi_i^- \rangle \langle \psi_i^- | d_{+1} | \psi_0^+ \rangle \right. \\
 &\quad - \sum_{k \neq 0} \frac{1}{2\Delta k_0} \langle \psi_0^- | d_{+1} | \psi_i^+ \rangle \langle \psi_i^+ | W_{\alpha}^{pp'} | \psi_k^+ \rangle \langle \psi_k^+ | d_{-1} | \psi_0^+ \rangle \\
 &\quad - \sum_{k \neq 0} \frac{1}{2\Delta k_0} \langle \psi_0^- | W_{\alpha}^{pp'} | \psi_i^- \rangle \langle \psi_i^- | d_{+1} | \psi_0^+ \rangle \langle \psi_0^+ | d_{-1} | \psi_k^+ \rangle \\
 &\quad \left. - \sum_{k \neq 0} \frac{1}{2\Delta k_0} \left(1 + \frac{\Delta_{i_0}}{\Delta k_0} \right) \langle \psi_0^- | W_{\alpha}^{pp'} | \psi_i^- \rangle \langle \psi_i^- | d_{+1} | \psi_0^+ \rangle \langle \psi_0^+ | d_{-1} | \psi_k^+ \rangle \right\}
 \end{aligned}$$

$$\times \left(\langle n_r, n_r' | \Delta R_{\alpha} p, \Delta R_{\alpha} p' | n_r - 1, n_r' + 1 \rangle + \langle n_r, n_r' | \Delta R_{\alpha} p, \Delta R_{\alpha} p' | n_r + 1, n_r' \rangle \dots \right)$$

Notese en este momento que a pesar de ser un producto de operadores, dado que se está calculando en primer orden de perturbación, el elemento de matriz estará sometido a la cancelación de Van Vleck, en la misma forma a la encontrada en los procesos directos y de aquí surgirá típicamente una dependencia en el campo magnético análoga a la encontrada en el cap. 6.

Si en la expresión (A.6.4) dejamos de lado los terminos de 2º orden en los operadores de Spin orbita (L_+ , L_z) el calculo se reduce solo a la contribución indicada en la primera línea.

En el caso que estamos considerando CuCl_2^{-4} el calculo numerico

es totalmente similar al realizado en los procesos directos, con la única diferencia que siendo $W_{\alpha}^{p,p'}$ un operador de paridad par en el sitio α solo conectará funciones electrónicas de igual paridad; en nuestro caso solo habrá lugar a elementos de matriz solo entre las funciones 3p del ligante.

De tal manera la evaluación de este operador conduce finalmente a un tiempo de relajación dado por:

$$T^{-7} \gamma_{1(2)}^{-1} = \frac{5!}{3} \frac{k_D^7 (g\beta H)^2}{\pi^3 \hbar^7 \rho^2 v^{10}} G \Gamma_6 \left(\frac{\Theta_D}{T} \right) \quad (A 6.5)$$

$$G = \frac{(g\beta H)^2}{\Delta(e_g - b_{1g})^4} \left[\frac{1}{\sqrt{2}} C_{cd}(b_{1g}) C_{cd}(e_g) \xi_{\omega - \frac{1}{2}} C_{lp}(b_{1g}) C_{lp}(e_g) e^{i\beta_{1g}^{lp}} e^{i\beta_{e_g}^{lp}} \xi_L \right]^2$$

$$\times \left[C_{lp}(b_{1g}) C_{lp}(e_g) e^{i\beta_{1g}^{lp}} e^{i\beta_{e_g}^{lp}} \right]^2 \left(\frac{3}{5} Z_L e^2 \langle r^{-3} \rangle_{3p_L} R^2 \right)^2 \quad (A 6.6)$$

$$\Gamma_6 \left(\frac{\Theta_D}{T} \right) = \frac{1}{6!} \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^6 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (A 6.7)$$

La evaluación de esta expresión (A. 6.5) para el caso considerado conduce a

$$\gamma_{1(2)}^{-1} = 8.45 \times 10^{-5} \frac{T^7}{\alpha^{10}} \Gamma_6 \left(\frac{\Theta_D}{T} \right) (2k^7, \text{seg}^{-1}) \quad (A 6.8)$$

Donde hemos tomado V (velocidad del sonido) = $\alpha \cdot 10^5 \frac{\text{cm}}{\text{seg}}$

La integral $\Gamma_6 \left(\frac{\Theta_D}{T} \right) \xrightarrow{\frac{\Theta_D}{T} \rightarrow \infty} 1$ (70)

con lo cual podemos tomar aproximadamente para $\Theta_D \gg T$ $\therefore \Gamma_6 \approx 1$

b) En este caso corresponde evaluar (A 6.3) donde \mathcal{H}^I corresponde al operador de orbita-red de procesos directos.

La utilización del formalismo desarrollado en la sec. 6. y las suposiciones de $m_s g \beta \hbar \ll \hbar \omega_j$ (para todas las frecuencias)

$$\text{y } \hbar \omega_j \ll E_k - E_l \quad (\text{para todo } k \text{ y } l)$$

Conduce a (despreciando los terminos cuadráticos en Spin orbita)

$$M_{\hbar \rightarrow \hbar-1}^{(2)} = - \sum_{C \neq 0} \sum_{\substack{\alpha, k \\ \beta, k'}} \frac{(\hbar \omega_m + \hbar \omega_p)}{\Delta_{c0}} A_{\alpha, k; \beta, k'}^C \times \left\{ \begin{aligned} & \langle n_m, n_p | \Delta R_{\alpha k} | n_{m+1}, n_p \rangle \langle n_{m+1}, n_p | \Delta R_{\beta k'} | n_{m+1}, n_{p-1} \rangle - \\ & - \langle n_m, n_p | \Delta R_{\beta k'} | n_{m+1}, n_p \rangle \langle n_{m+1}, n_p | \Delta R_{\alpha k} | n_{m+1}, n_{p-1} \rangle \end{aligned} \right\} \quad (\text{A. 6.9})$$

De forma que la conservación de la energía entre el estado inicial y final está dada por el hecho

$$\hbar \omega_p - \hbar \omega_m = g \beta \hbar$$

donde $\hbar \omega_m$ y $\hbar \omega_p$ corresponden a las energías de los dos fonones involucrados en la transición.

$$A_{\alpha, k; \beta, k'}^C = \left\{ \begin{aligned} & \sum_{l \neq c} \frac{1}{\Delta_{lc}} \langle \varphi_0^- | W_{\alpha k} | \varphi_l^- \rangle \langle \varphi_l^- | \mathcal{H}_{so} | \varphi_c^+ \rangle \langle \varphi_c^+ | W_{\beta k'} | \varphi_0^+ \rangle \\ & + \sum_{l \neq 0} \frac{1}{\Delta_{l0}} \langle \varphi_0^- | \mathcal{H}_{so} | \varphi_l^+ \rangle \langle \varphi_l^+ | W_{\alpha k} | \varphi_c^+ \rangle \langle \varphi_c^+ | W_{\beta k'} | \varphi_0^+ \rangle \end{aligned} \right\} \quad (\text{A. 6.10})$$

Notese que en este caso, no aparece el efecto de cancelación de Van Vleck (lo cual es una consecuencia de que las transiciones a estados intermedios virtuales no necesariamente conservan la energía, sino que ésta debe conservarse en el proceso total).

La aplicación de la (A 6.9) al caso presente CuCl_6^{-4} no es susceptible de un calculo numérico simple en contraposición a lo que sucede en los procesos directos y en la evaluación de (A 6.2).

La razon de ello reside en el hecho de que por simetría daran contribuciones otros estados diferentes a $\Gamma_7 (B_{1g})$ y $\Gamma_7 (E_g)$; estados que pueden estar lo suficientemente cercanos energéticamente al estado fundamental como para que no sea licito despreciar su contribución.

En adición a ello estos estados no nos son accesibles mediante la formulación efectuada en el capítulo 5 y por lo tanto no podemos conocer los coeficientes de orbitales moleculares necesarios en la presente evaluación.

Si utilizamos aproximación (6.13) con los orbitales moleculares dados en el apendice A.5

La evaluación de la A.6.9) conduce al tiempo de relajación

$\tau_{01}^{-1}(\text{Raman})$ dado por

$$\tau^{-1} \tau_{01}^{-1}(\text{Raman}) = \frac{8}{81} 8! \frac{k_B^9}{h^7 \pi^3 \rho^2 \nu^{10}} Q \Gamma_8 \left(\frac{\Theta_D}{T} \right) \quad (\text{A.6.11})$$

Donde

$$Q = \left\{ \Delta_1^2 + \Delta_2^2 + \Delta_3^2 + \Delta_4^2 + \Delta_5^2 + \Delta_6^2 + \Delta_1 \Delta_5 + \frac{1}{2} \Delta_2 \Delta_6 + \frac{1}{2} \Delta_1 \Delta_3 + \frac{1}{2} \Delta_5 \Delta_3 + (-\frac{1}{2} \Delta_5 \Delta_6) - \frac{1}{2} \Delta_6 \Delta_1 \right\} \times$$

$$\times \left\{ Z p e^2 R \langle 3 p_{\perp 1} r^{-2} | 3 s_{\perp 1} \rangle \right\}^4$$

y

$$\Gamma_8 = \frac{1}{8!} \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^8 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (\text{A.6.12})$$

Los A_j representan los resultados de los diferentes elementos de matriz resultantes de (A.6.10) y en la tabla siguiente describiremos su procedencia y solo especificaremos en forma explícita aquellos cuya evaluación numérica podemos hacer

	Simetría de φ^o	φ^p	φ^c	Simetría de los modos normales
A_1	B_{1g}	A_{1g}	eg	B_{1g} , E_g
A_2	B_{1g}	A_{2g}	eg	B_{2g} , E_g
A_3	B_{1g}	B_{1g}	eg	A_{1g} , E_g
A_4	B_{1g}	E_{2g}	eg	A_{2g} , E_g
A_5	B_{1g}	E_g	A_{1g}	E_g , B_{1g}
A_6	B_{1g}	E_g	E_{1g}	E_g , A_{1g}

De todos estos elementos de matriz los datos que poseemos más algunas estimaciones realizadas por cálculos teóricos⁽⁴⁹⁾ para el estado A_{1g} nos permiten estimar: A_1, A_4, A_5 , donde

$$\begin{aligned}
 \Delta_1 = & \sum_{i,j}^{6,3} \frac{1}{\Delta(A_{1g} - E_{ij})} \left[\frac{1}{[\Delta(E_{ij} - B_{1g}^3)]^2} - \frac{1}{[\Delta(A_{1g} - B_{1g}^3)]^2} \right] \times \\
 & \times \left[C_{Lp}^3(b_{1g}) C_{Ls}^i(a_{1g}) \alpha_{b_{1g}}^{Lpe} \alpha_{a_{1g}}^{Lse} - C_{Ls}^3(b_{1g}) C_{Lp}^i(a_{1g}) \alpha_{b_{1g}}^{Lps} \alpha_{a_{1g}}^{Lpe} \right] \times \\
 & \times \left[C_{cd}^i(a_{1g}) C_{cd}^j(e_{1g}) \sqrt{\frac{3}{2}} \zeta_{\omega} + \zeta_L \left(\frac{1}{2} C_{Lp}^{ic}(a_{1g}) C_{Lp}^j(e_{1g}) \alpha_{e_{1g}}^{Lpe} \alpha_{a_{1g}}^{Lp} - \right. \right. \\
 & \left. \left. - \frac{1}{\sqrt{2}} C_{Lp}^{i(a)}(a_{1g}) C_{Lp}^{j(a)}(e_{1g}) \alpha_{a_{1g}}^{Lpa} \alpha_{e_{1g}}^{Lpa} \right) \right] \times \left[C_{Ls}^3(b_{1g}) C_{Lp}^j(e_{1g}) \alpha_{b_{1g}}^{Lps} \alpha_{e_{1g}}^{Lp} \right] \quad (A. 6.13)
 \end{aligned}$$

$$\Delta_4 = \sum_{i,j}^{2,3} \frac{1}{\Delta(B_{2g}^i - E_g^j)} \left[\frac{1}{[\Delta(E_g^j - B_{2g}^3)]^2} - \frac{1}{[\Delta(B_{2g}^i - B_{2g}^3)]^2} \right] \times$$

$$\times \left[C_{Ls}^3(b_{1g}) C_{Lp}^i(b_{2g}) d_{b_{1g}}^{pLs} d_{b_{2g}}^{pLp} \right] \quad (A.6.14)$$

$$\left[\frac{\xi_{Cu}}{\sqrt{2}} C_{cd}^i(b_{2g}) C_{cd}^j(e_g) + \frac{1}{2} C_{Lp}^i(b_{2g}) C_{Lp}^j(e_g) d_{b_{2g}}^{pLp} d_{e_g}^{pLp} \xi_L \right] \times$$

$$\times \left[C_{Ls}^3(b_{1g}) C_{Lp}^{je}(e_g) d_{b_{1g}}^{pLs} d_{e_g}^{pLp} \right]$$

$$\Delta_5 = \sum_{i,j}^{6,3} \frac{1}{[\Delta(B_{1g}^i - B_{2g}^3)]^2} \frac{1}{\Delta(E_g^j - B_{1g}^3)} \times$$

$$\left[-\frac{1}{\sqrt{2}} C_{cd}^3(b_{1g}) C_{cd}^j(e_g) \xi_{Cu} + C_{Lp}^3(b_{1g}) C_{Lp}^j(e_g) d_{b_{1g}}^{pLp} d_{e_g}^{pLp} \xi_L \right] \times$$

$$\times \left[C_{Ls}^i(b_{1g}) C_{Lp}^{je}(e_g) d_{b_{1g}}^{pLs} d_{e_g}^{pLp} \right] \times$$

$$\left[C_{Lp}^3(b_{1g}) C_{Ls}^i(b_{1g}) d_{b_{1g}}^{pLp} d_{b_{1g}}^{pLs} - C_{Ls}^3(b_{1g}) C_{Lp}^i(b_{1g}) d_{b_{1g}}^{pLs} d_{b_{1g}}^{pLp} \right] \quad (A.6.15)$$

Como solo conocemos algunos datos de los estados $3b_{1g}$, $2b_{2g}$, $3e_g$, $4A_{1g}$ en cuyo caso las sumas sobre i y j se reducen a un solo término; con todas estas restricciones resulta

$$T^{-9} \eta_1^{-1}(\text{Roman}) = 7.26 \times 10^{-5} \frac{\Gamma_8}{\alpha^{10}} \quad ({}^{\circ}k^{-9} \text{seg}^{-1})$$

Este resultado numérico no posee demasiado significado en primer lugar dada las restricciones que se encuentran involucradas, y por otra parte no conocemos datos experimentales para comparar. Pero puede resultar importante examinar el cociente (con $\Gamma_8 \neq \Gamma_6 \neq 1$)

$$\eta_{1(2)} / \eta_{1(\text{Roman})} \quad \text{resultando}$$

$$\eta_{b_1(\alpha)} / \eta_{b_1(\text{Raman})} \cong 0.86 T^2$$

De donde vemos que a partir de 1,08°K (Zona en la que predominan los procesos directos) en que el cociente (A.6.16) vale la unidad, para temperaturas mayores predominará cada vez mas el proceso Raman y la contribución de $\eta_{b_1(\alpha)}$ a la relajación es despreciable. Se ve así que como la zona en que el mecanismo via $\eta_{b_1(\alpha)}$ predomina sobre $\eta_{b_1(\text{Raman})}$, la dependencia de $\eta_{b_1(\alpha)}$ con el campo magnético que permitiría detectar su importancia queda totalmente oscurecida porque en esa zona predominan los procesos directos cuya dependencia en el campo es la misma y que no permite distinguir al proceso $\eta_{b_1(\alpha)}$.

Ello justifica en cierta medida el hecho de que en general en la bibliografía $\eta_{b_1(\alpha)}$ no se toma en cuenta como un mecanismo efectivo de relajación.

APENDICE A7

A.7 ALGUNAS NOTAS SOBRE LA EVALUACION DEL OPERADOR ORBITA RED EN LA TEORIA DE CAMPO CRISTALINO.

El tratamiento del operador orbita-red, (cuando puede ser considerado como derivado de un potencial coulombiano) de la forma

$$V = - \sum_{\alpha} \frac{z_{\alpha} e^2}{|\vec{r} - \vec{R}_{\alpha}|} \quad (A.7.1)$$

en la teoria de campo cristalino suele escribirse en forma alternativa como

$$V_c = \sum_{\alpha} z_{\alpha} e^2 \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{m} \frac{4\pi}{2k+1} \frac{r^k}{R_{\alpha}^{k+1}} Y_k^m(\theta, \phi) Y_k^{m*}(\theta_{\alpha}, \phi_{\alpha}) \quad (A.7.2)$$

valido para $r < R_{\alpha}$

con

$$\mathcal{H}_{0L} = \sum_{\alpha} \left(\nabla_{\alpha} V \right)_0 \vec{\Delta R}_{\alpha} \quad (A.7.3)$$

nos permite observar algunas inconsistencias teóricas que pueden presentarse:

así según la (A.7.3) con (A.7.1) lleva a

$$\mathcal{H}_{0L} = \sum_{\alpha} z_{\alpha} e^2 \frac{(\vec{r} - \vec{R}_{\alpha})}{|\vec{r} - \vec{R}_{\alpha}|^3} \vec{\Delta R}_{\alpha} \quad (A.7.4)$$

o con (A.7.2)

$$\mathcal{H}_{0L} = \sum_{\alpha} \left[\frac{i}{\hbar} \vec{P}_{\alpha}(V_c) \right]_0 \vec{\Delta R}_{\alpha} \quad (A.7.5)$$

Donde

$$\vec{P}_{\alpha} = -i\hbar \nabla_{\alpha} = -i\hbar \left[\frac{\vec{R}_{\alpha}}{R_{\alpha}} \frac{\partial}{\partial R_{\alpha}} - \frac{\vec{R}_{\alpha} \times \vec{L}_{\alpha}}{R_{\alpha}^2} \right]$$

nos permite escribir a (A.7.5)

$$\psi_{0L} = \sum_{\alpha} \sum_k \sum_{m=-k}^k r^k Y_k^m(\theta\varphi) \vec{B}_{k,m}^{\alpha} \vec{\Delta R}_{\alpha} \quad (\text{A.7.6})$$

donde

$$\vec{B}_{k,m}^{\alpha} = \frac{(-1)^{m+1} z_{\alpha} e^{2i\varphi}}{2k+1} \left[\frac{i}{\hbar} \vec{P}_{\alpha} \left(\frac{Y_k^{-m}(\theta\varphi)}{R_{\alpha}^{k+1}} \right) \right]_0 \quad (\text{A.7.7})$$

y es este ultimo operador (A.7.6) es el que suele usarse en la bibliografía sobre relajación Spin-red.

Así cuando este operador es evaluado entre funciones atómicas de tipo d; del tipo ($l=2$), los elementos de matriz del tipo

$$\langle \Phi_d | \psi_{0L} | \Phi_{d'} \rangle \quad \text{resultaran proporcionales a una combinación}$$

$$\text{lineal de } \langle 3d | r^2 | 3d \rangle / R_{\alpha}^4 \quad \text{y} \quad \langle 3d | r^4 | 3d \rangle / R_{\alpha}^6$$

dada las propiedades de las integrales de tres esféricos armónicos (67) (80).

Por otra parte si uno utiliza (A.7.4) y el desarrollo (82)

$$\frac{1}{r^n} = \sum_k \sum_m \frac{4\pi}{2k+1} (-1)^m \left[\frac{(2n+2k-2)!}{(2n-2)!(2k)!} \right]^{1/2} \frac{r^k}{R_{\alpha}^{k+n}} Y_k^m(\theta\varphi) Y_k^{-m}(\theta\varphi) \quad (\text{A.7.8})$$

entonces A.7.4 puede escribirse como

$$\psi_{0L} = \sum_{\alpha} z_{\alpha} e^{2i\varphi} \left(\frac{r \vec{r}}{r} - \vec{R}_{\alpha} \right) \frac{1}{r_{\alpha}^3} \vec{\Delta R}_{\alpha}$$

que con (A.7.8)

$$\psi_{0L} = \sum_{\alpha} \sum_{k,m} b_{k,m}^{\alpha} \left\{ \frac{r^{k+1}}{R_{\alpha}^{k+3}} Y_k^m(\theta\varphi) \frac{r}{r} Y_k^{-m}(\theta\varphi) - \frac{r^k}{R_{\alpha}^{k+2}} Y_k^m(\theta\varphi) \frac{r}{r} Y_k^{-m}(\theta\varphi) \right\}$$

resulta

$$b_{k,m}^{\alpha} = \frac{Z_{\alpha} e^2 (-1)^m 4\pi}{2k+1} \left[\frac{(L+2k)!}{4! (2k)!} \right]^{1/2}$$

(A.7.9)

Es interesante observar que mientras la evaluación de los elementos de matriz de 2ª línea de la (A.7.9) dará algo proporcional a los valores

$\frac{\langle r^2 \rangle}{R^4} 3d$ y $\frac{\langle r^4 \rangle}{R^6} 3d$ no sucede lo mismo con la primera línea de la (A.7.9), en la cual puede aparecer normalmente el término en $\frac{\langle r^6 \rangle}{R^8} 3d$, cosa que es fácil de mostrar, pues en primer lugar

$$\frac{\vec{r}}{r} = \sqrt{\frac{2\pi}{3}} \left\{ \left(Y_1^{-1} - Y_1^1 \right) j_x + i \left(Y_1^{-1} + Y_1^1 \right) j_y + \sqrt{2} Y_1^0 j_z \right\} \quad (A.7.10)$$

de forma que teniendo en cuenta que $Y_k^m(\theta\varphi) \frac{\vec{r}}{r}$ podrá escribirse como una combinación de productos de la forma $Y_k^m(\theta\varphi) Y_1^n(\theta\varphi)$ y teniendo en cuenta (80)

$$Y_k^m Y_1^n = \sum_{L,M} (1,k,L | M | 1,n,k,m) \cdot (1,k,L,0 | 1,0,k,0) \cdot \left(\frac{3}{4\pi} \frac{2k+1}{2L+1} \right)^{1/2} Y_L^M \quad (A.7.11)$$

donde $m+n = M = 0$ y $|k-1| \leq L \leq k+1$
 $L+k+1 = \text{número par}$

Se comprende así que al calcular elementos de matriz de la primera línea de (A.7.9) entre orbitales d, entonces L de la ec. (A.7.11) deberá ser 2 y 4 con lo que k podrá ser 1,3,5 y cuando k = 5 se originará el termino en $\langle r^6 \rangle / R^8$.

Por otra parte si uno trata de evaluar exactamente la (A.7.4) entre funciones de del átomo central, utilizando integrales del tipo bicentrosos como los dados en (A.2) la integral resulta ser singular en el punto $r = R_\alpha$.

Esta falta de concordancia entre las distintas maneras de evaluar una misma expresión, nace de una utilización errónea de los desarrollos de las inversas de las distancias $1/r_\alpha$ en esféricos armónicos, los cuales en la forma escrita son válidos para $r < R_\alpha$, y en general al hacer

$A = \int_0^{R_\alpha} f^2(r) r^k r^2 dr$ estrictamente esta integral debería realizarse entre $0 \leq r \leq R_\alpha - \epsilon$ a la cual debería sumarse otra $B = \int_{R_\alpha + \epsilon}^\infty f^2(r) r^{k-1} r^2 dr$ y luego tomando $\lim_{\epsilon \rightarrow 0} [A + B]$. Sin embargo es solo la parte A la que

se evalúa con limite superior ∞ . Esto implica suponer que las funciones de onda del átomo central tienden a anularse para $r \rightarrow \infty$ con una dependencia $(r-R)^{k-1}$, de manera de anular estrictamente la parte B; cosa que no se cumple necesariamente en los casos usuales.

Sin embargo es notable que la utilización de una aproximación errónea, a los casos de compuestos iónicos conduzca a veces a resultados de tiempos de relajación comparables con los experimentales.

Todas estas inconsistencias se evitan con el planteo realizado en el capítulo 7, que en el caso iónico puede simplificarse despreciando los efectos de transferencia de carga frente al Overlap.

BIBLIOGRAFIA

- 1) D.E. Orgel, "An Introduction to Transition Metal Chemistry, Ligand Field Theory", Methuen and Co. (Londres 1960)
- 2) J.S. Griffith, "The Theory of Transition Metal Ions" Cambridge Univ. Press (Cambridge 1961)
- 3) C.J. Ballhausen, "Introduction to Ligand Field Theory" Mc. Graw Hill Book Co. (New York 1962)
- 4) W.Low, "Paramagnetic Resonance in Solids" Suppl 2 de Solid State Physics (Ed. Seitz y Turnbull), Academic Press (New York 1960)
- 5) G.E. Pake, "Paramagnetic Resonance" W.A. Benjamin (New York 1962)
- 6) C.P. Slichter, "Principles of Magnetic Resonance" Harper and Row Publ (New York 1963)
- 7) M. Born, J.K. Huang, "Dynamic Theory of Crystal Lattices", Oxford Univ. Press (Oxford 1962)
- 8) J.M. Ziman, "Electrons and Phonons", Oxford Clarendon Press (Oxford 1960)
- 9) L.D. Landau y E.M. Lifshitz, "Quantum Mechanics" Pergamon Press (Londres 1959)
- 10) W.Kutzelnigg y V. Smith, Preprint N° 130, Quantum Chemistry Group (Uppsala 1964)

- 11) W. Kutzelnigg y V. Smith, Preprint N° 138, Quantum Chemistry Group
(Uppsala 1964)
- 12) S.M. Blinder, Am.J. of Phys 33, 431, (1965)
- 13) P.O. Löwdin, Phil. Mag, Supp. 5, 1, (1956)
- 14) C.C.J. Roothaan, Rev.Mod.Phys. 23, 69 (1951)
- 15) R.S. Mulliken, J.Chem.Phys 23, 1833 (1955)
- 16) C.J. Ballhausen y H.Gray "Molecular Orbital Theory"
W.A.Benjamin (New York, 1965)
- 17) M.Wolfsberg y L.Helmholtz, J.Chem.Phys. 20, 837, (1952)
- 18) L.C. Cusachs y B.B.Cusachs J.Phys.Chem. 71, 1060 (1967)
- 19) R. Parr "The Quantum Theory of Molecular Electronic Structure",
W.A.Benjamin (New York 1963)
- 20) D.D.Radtke y R.E.Fenske, J.Am.Chem.Soc., 89,2297 (1967)
- 21) W.C. Niewpoort, Tesis, Universidad de Amsterdam (1965)
- 22) V.Heine "Group Theory in Quantum Mechanics", Pergamon Press.
(New York 1960)
- 23) F.A. Cotton, "Chemical Applications of Group Theory"
Interscience (New York, 1963)
- 24) J.L. Prather, N.B.S. Monograph N° 19 (Washington, 1961)

- 25) W.J.C.Grant y M.W.Strandberg, J.Phys.Chem.Solids 25,635,(1965)
- 26) T.Ray, Proc.Soc., A277, 76 (1963)
- 27) A.A.Misetich y T.Buch, J.Chem Phys 41,2524 (1964)
- 28) A.A.Misetich y R.E.Watson, Phys.Rev.,143,335 (1966)
- 29) R.Bersohn y R.G.Shulman, J.Chem.Phys., 45,2298 (1966)
- 30) M.C.Passeggi, A.A.Misetich y T.Buch, Mol.Phys.13,101 (1967)
- 31) A.Abragam y M.H.L.Pryce, Proc.Roy.Soc. A205,135 (1951)
- 32) H.A.Jahn y E.Teller, Proc.Roy.Soc. A161,220 (1937)
- 33) F.S.Ham, Phys.Rev. 138,1727,(1965)
- 34) R.Calvo, M.Brenman y C.Wainstein, 44^a Reunión Asoc. Física Argentina
(no publicado) (1964)
- 35) W.S.C. Grant, J.Phys.Chem. of Solids 25,751 (1964)
- 36) G.L.Trigg, "Quantum Mechanics" D.Van Nostrand (New York 1964)
- 37) C.Kittel, "Quantum Theory of Solids"
- 38) R.D.Mattuck y M.W.P.Strandberg Phys.Rev. 119,1204, (1960)
- 39) M.B.Walker, Phys Rev. 162, 199 (1967)
- 40) J.Van-Kranendonk y M.B.Walker, Phys.Rev. Letters, 18,701, (1967)

- 41) J.H.M. Thornley, B.W. Mangum, J.H.E. Griffith y J. Owen., 78, 1263, (1961).
- 42) A.N. Maki y B.R. Mc.Garvey., J.Chem.Phys., 29, 35 (1958)
- 43) D. Kivelson y R. Neiman., J.Chem.Phys., 35, 149 (1961)
- 44) H.R. Gersman y J.D. Swalen, J.Chem.Phys., 36, 3221 (1962)
- 45) A.J. Freeman y R.E. Watson, "Magnetism" Vol 2 (Ed Rado y Suhl) Academic Press (new York 1965).
- 46) M.S. Sharnoff, J.Chem.Phys., 42, 3383, (1965)
- 47) M. Foglio, Proc.Phys.Soc., 91, 620 (1967)
- 48) L.D. Kandel, M.C. Passeggi y T. Buch, J.Phys.Chem. of Solids 30, 321 (1969)
- 49) P. Ros, Tesis, Universidad de Emdhoven (Holanda 1964)
- 50) B.R. Mc.Garvey, J.Phys.Chem., 71, 51, (1967)
- 51) A.J. Freeman y R.E. Watson, "Hyperfine Interactions" Proceedings of Nato Advanced Summer School (a publicarse por Academic Press)
- 52) J.Danon, H.Panepucci y A.A.Misetich, J.Chem.Phys, 44, 4154 (1966)
- 53) R.E.Watson y A.J.Freeman, Phys.Rev., 123, 521 (1961)
- 54) R.E. Watson, Technical Report N° 12, Solid State and Mol. Theory Group M.I.T. (1969)

- 55) Gulzari Malli Canadian J. of Phys., 44, 3121 (1966)
- 56) C.E. Moore, N.B.S. Circular N^o 467 (1958)
- 57) P. Day, Proc. Chem. Soc., 18 (1964), Citado por la referencia N^o 59
- 58) D.M. Gruen y R. McBeth, Pure Appl. Chem., 6, 23 (1963)
- 59) W.E. Hatfield y T.S. Piper., Inorg. Chem., 3, 841, (1964)
- 60) R.D. Willet, O.L. Liles y C. Michelson, Inorg. Chem., 6, 1885 (1967)
- 61) L.L. Lohr, Inorg. Chem., 6, 1890 (1967)
- 62) R.E. Watson, Phys. Rev., 119, 1934 (1960)
- 63) R.W.G. Wychoff, "Crystal Structures", Interscience Publ. (New York 1963)
- 64) W. Marshall y R. Stuart, Phys. Rev. 123, 2048 (1961)
- 65) E. Simanek y Z. Schroubeck (a publicarse en Phys. Rev)
- 66) G. Malli, Depository of Unpublished Data National Research Council, Ottawa, Canada.
- 67) S. Fraga, y G. Malli "Many Electrons Systems: Properties and Interaction" W.B. Saunders (Filadelfia 1968)
- 68) J.H. Van Vleck, J. Chem. Phys, 7, 72 (1939)
- 69) J.H. Van Vleck, Phys. Rev., 57, 426 (1940)

- 70) A.M.Stoneham, Proc.Phys, Soc., 85,107 (1965)
- 71) J. Van Kranendonk y Y.Y.Lee Canad. J. of Phys., 44,1613 (1966)
- 72) C.A. Bates, Proc.Phys.Soc., 91,359 (1967)
- 73) C.B.P. Finn, R. Orbach y W.P.Wolf, proc.Phys.Soc., 77,261, (1961)
- 74) R. Orbach, Proc.Phys.Soc., 77, 821 (1961)
- 75) S. Bratoz , "Calcul des Fonctions d'Onde Moleculaire" Ed. C.N.R.S.,
pg. 127 (Paris 1958)
- 76) S. Ortega, M.C. Passeggi, y T. Buch a publicarse
- 77) J.B. Lounsbury y G.W. Barry., J.Chem.Phys., 44, 4367 (1966)
- 78) D. Micha Preprint N^o 155 Quantum Chemistry Group (Uppsala, 1965)
- 79) E.U. Condon y G.H. Shortley "The Theory of Atomic Spectra"
Cambridge Univ. Press (Cambridge 1957)
- 80) D.M. Brink y G.R. Satchler "Angular Momentum" Oxford Univ Press,
(Oxford 1962)
- 81) C.Furlani, A.Sgamelotti, F.Magrini y P. Cordischi
J.Mol. Spectroscopy 24, 270 (1967)
- 82) C.R. Guelliro, R.Lissillour y F. Corre
Theoret. Chim. Acta (Berl.) 3,384 (1965)