



Universidad de Chile

Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas

Departamento de Química Orgánica y Físicoquímica

TEORÍA DE LA ESPECTROSCOPIA DE DOS FOTONES
EN COMPUESTOS DE COORDINACIÓN

Memoria para optar al título de Químico

FELIPE ANDRÉS HERRERA URBINA

PROFESOR GUÍA

Roberto Acevedo Llanos

Departamento de Ciencias de los Materiales

Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas

PROFESOR PATROCINANTE

Jorge Valenzuela Pedevila

Departamento de Química Orgánica y Físicoquímica

Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas

Santiago, Chile

2007

DEDICATORIA

A Dios, quien es origen y fuente del verdadero Conocimiento.

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi inmensa gratitud hacia el profesor y amigo Jorge Valenzuela Pedevila, quien en forma natural se convirtió en mi mentor desde el primer año de estudios universitarios, y a quien debo la motivación por interesarme en la Mecánica Cuántica y la Química gracias a su inigualable capacidad pedagógica.

Al profesor Martín Contreras Slotosch, en quien en su calidad de Director de Escuela de Pregrado siempre apoyó mis numerosas incursiones en cursos que estaban fuera de la malla curricular, en beneficio de mi formación como químico teórico.

Deseo expresar el más profundo agradecimiento al profesor y amigo Roberto Acevedo Llanos, de quien quiero resaltar su inmensa calidad humana y su admirable destreza científica. En él he aprendido a valorar y reafirmar la vocación por las ciencias naturales, especialmente por el estudio de los fenómenos cuánticos. Además, ha sido un apoyo constante y sincero desde siempre.

A mis queridos padres, que desde siempre se han entregado a sí mismos para proveernos bienestar a mis queridos hermanos y a mí.

A mi padre, José Herrera, cuya sola imagen y su enorme empeño por superarse a sí mismo día a día por nosotros siempre ha sido un empuje importante en mi trabajo. No quiero olvidarme de agradecer a mi madre, Leonor Urbina, que día a día se olvida de sí misma para que todos nosotros podamos tener la paz y el refugio que buscamos en nuestro hogar.

Por último, y con la mayor importancia, quiero agradecer a mi amada esposa María Victoria Carrasco, con quien tengo la dicha de compartir el proyecto más importante de mi vida. En ella he encontrado una integridad envidiable y una gran valentía, además de una comprensión, aparentemente sin límites, a la hora de compartir los sueños, las tristezas y la felicidad.

TABLA DE CONTENIDOS

INTRODUCCIÓN.....	1
CAPÍTULO I. DIAGONALIZACIÓN DEL HAMILTONIANO PARA EL ION LIBRE MANGANESO (IV)	5
ÁTOMOS POLIELECTRÓNICOS.....	5
FUNCIONES DE ONDA PERTURBADAS.....	10
DIAGONALIZACIÓN DEL HAMILTONIANO	17
EFECTOS DE LA INTERACCIÓN ESPÍN-ÓRBITA.....	28
CAPÍTULO II. HAMILTONIANO PARA EL COMPLEJO MnF_6^{2-}	32
TEORÍA DE CAMPO CRISTALINO.....	32
ESQUEMAS DE ACOPLAMIENTO DEBIL, FUERTE E INTERMEDIO	37
ACOPLAMIENTO ESPÍN – ÓRBITA	40
ACOPLAMIENTO VIBRÓNICO.....	43
CAPÍTULO III. TEORÍA FORMAL DE LA ESPECTROSCOPIA DE DOS FOTONES.....	47
PROBABILIDAD DE TRANSICIÓN EN PROCESOS DE UNO Y DOS FOTONES.....	48
TEORÍA DE ABSORCIÓN DE DOS FOTONES EN IONES COMPLEJOS	51
APLICACIONES PARA LA TRANSICIÓN ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ EN EL COMPLEJO MnF_6^{2-}	58
REGLAS DE SELECCIÓN.....	62
BIBLIOGRAFÍA.....	65
APÉNDICES.....	66
APÉNDICE I MOMENTO ANGULAR.....	67
OPERADORES DE MOMENTO ANGULAR.....	67
FUNCIONES PROPIAS DE MOMENTO ANGULAR.....	68
ELEMENTOS DE MATRIZ DE OPERADORES.....	70
ADICIÓN DE MOMENTO ANGULAR.....	70
APÉNDICE II DETERMINANTES DE SLATER PARA LA CONFIGURACIÓN d^3	73
APÉNDICE III ACCIÓN DEL OPERADOR \hat{S}^2 SOBRE LAS FUNCIONES A_i	75
APÉNDICE IV FUNCIONES PROPIAS DE LOS OPERADORES \hat{S}^2 Y \hat{S}_z	77
APÉNDICE V FUNCIONES PROPIAS DE RUSSELL-SAUNDERS.....	80
APÉNDICE VI SEPARACIÓN DE LOS TÉRMINOS 2D Y 2D	85
APÉNDICE VII FUNCIONES PROPIAS ACOPLADAS $ JM_J\rangle$	88
APÉNDICE VIII TABLA DE CARACTERES PARA EL GRUPO OCTAÉDRICO	92
APÉNDICE IX TEORÍA DE PERTURBACIONES DEPENDIENTE DEL TIEMPO	93
APÉNDICE X INTERACCIÓN ENTRE UNA MOLÉCULA Y EL CAMPO DE RADIACIÓN.....	98
APÉNDICE XI TEORÍA DE ABSORCIÓN DE DOS FOTONES PARA EXPERIMENTOS DE UN COLOR	104

RESUMEN

Este trabajo está dedicado al estudio teórico de experimentos en espectroscopia de absorción de dos fotones. Nuestra atención será focalizada al caso particular correspondiente a la co-propagación de los dos haces a lo largo del eje de cuantización. Existen a lo menos otras dos situaciones de interés, por ejemplo (a) los haces se propagan a lo largo del eje de cuantización, con la misma dirección pero con sentido opuesto y (b) ambos haces se intersectan formando un ángulo de 90° .

Para efectos ilustrativos, consideraremos experimentos de dos fotones en el caso del ion hexafluoruro de manganeso (IV) con referencia a la transición ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ del ion manganeso (IV) en sistemas cristalinos dopados del tipo $Cs_2GeF_6 : Mn^{+4}$.

Estos sistemas son interesantes, por cuanto en los dos primeros casos, señalados en el párrafo anterior, la impureza manganeso (IV) ocupa sitios de simetría octaédrica. Dedicaremos parte de nuestro esfuerzo a desarrollar un modelo de cálculo adaptado por simetría, el cual sea lo suficientemente flexible y general, como para acomodar efectos relativistas y no relativistas en segundo orden y en la situación particular de experimentos de un color (ambos haces se co-propagan a lo largo del eje Z). Generalizaciones de este trabajo a correcciones de tercer y cuarto orden son directas, sin embargo, están fuera de los objetivos de esta memoria.

INTRODUCCIÓN

El estudio de la espectroscopía multifotónica ha sido una gran contribución a la espectroscopía molecular. Esta técnica básicamente consiste en la excitación de moléculas por dos o más fotones de frecuencias que caen en el rango visible e infrarrojo cercano, para medir transiciones electrónicas que corresponden a energías en la región ultravioleta. Como toda espectroscopía electrónica, la finalidad es conocer la naturaleza de los estados excitados. En este sentido esta técnica es complementaria a la espectroscopía convencional de un fotón, ya que, por ejemplo, son los modos normales pares de vibración los que dan origen a una estructura vibracional de las bandas y no los modos impares como en el caso de espectros de un fotón.

La posibilidad de que un átomo absorba o emita simultáneamente dos fotones fue señalada primeramente por Maria Göppert-Mayer en 1931 [1], quien aplicó la teoría de dispersión de Dirac. Sin embargo la observación experimental de la absorción de dos fotones (TPA, del inglés Two Photon Absorption) o de más de dos fotones sólo fue posible después que la tecnología láser fuera desarrollada, especialmente después de la década del 1960. Dado que la probabilidad de que ocurra un proceso de n – fotones depende proporcionalmente de I^n , donde I es la intensidad de radiación, es necesario disponer de fuentes de radiación de alta intensidad para observar procesos de orden superior a uno. De hecho, la sección cruzada de transición en procesos de un fotón es del orden de 10^{-17} cm², mientras que la sección cruzada para procesos de dos y tres fotones son del orden de 10^{-51} cm² y 10^{-82} cm² [2], respectivamente, para intensidades de de fuentes de luz convencional. Actualmente se realizan experimentos con láseres de longitud de onda ajustable de alta intensidad, para registrar espectros de dos o más fotones.

La diferencia fundamental entre las espectroscopias de uno y dos fotones se evidencia para moléculas que poseen un centro de inversión. Este es el caso de muchas moléculas orgánicas e inorgánicas. Para este tipo de moléculas, los estados electrónicos y vibracionales se clasifican como *gerade* y *ungerade*, que significan par e impar, respectivamente. La pregunta es entonces: ¿De qué forma influye la simetría de inversión de un estado en su interacción con la radiación?

La operación de inversión, también llamado operador de paridad, invierte el sentido de los ejes cartesianos. Además, es una operación de simetría cuando al ser aplicada a una entidad definida en coordenadas cartesianas – con dependencia directa o paramétrica – la configuración final es físicamente indistinguible de la configuración original.

Una entidad que cambia de signo al aplicarse el operador de inversión se denomina impar o *ungerade*, una entidad que es invariante ante el operador de inversión se denomina par o *gerade*.

El parámetro de que representa la fuerza de la interacción entre el estado molecular y el campo de la radiación, que liga los estados inicial y final es

$$M_{OPA} = \int \psi_f^* \cdot \vec{\mu} \cdot \psi_i d\tau .$$

Como M_{OPA} es una cantidad escalar, no depende de la dirección de los ejes coordenados. Esto significa que el producto de funciones que se está integrando sobre un espacio de configuración multidimensional debe ser par ante el operador de inversión.

El operador que liga las funciones de onda final e inicial es un operador vectorial. Es evidente que los vectores cambian de signo al invertir el sentido de los ejes coordenados, por lo tanto el operador vectorial es un factor impar. Esto significa que si el estado inicial es impar, el estado final debe tener simetría par, de lo contrario la integral se anula. Si el estado inicial tiene simetría impar, el estado final debe tener simetría par. Esta es la conocida Regla de Laporte.

Para procesos que involucran dos fotones, el parámetro de fuerza del acoplamiento entre los estados inicial y final, por medio del campo de radiación depende directamente de integrales del tipo

$$\int (\psi_f^* \cdot \mu_x \cdot \psi_m) (\psi_m^* \cdot \mu_y \cdot \psi_i) d\tau .$$

En este caso, la componente x y la componente y del operador vectorial $\vec{\mu}$, también cambian de signo ante la operación de inversión. El operador μ_y liga el estado inicial con un estado intermediario ψ_m . Por lo tanto, si el estado inicial es par, el estado intermediario debe ser impar, esto restringe la simetría del estado final a una simetría par. Si el estado inicial es impar, el estado intermediario debe ser par y el estado final debe ser impar.

En resumen, para procesos de un fotón *las transiciones $g \rightarrow g$ y $u \rightarrow u$ están prohibidas* y *las transiciones $g \rightarrow u$ y $u \rightarrow g$ están permitidas*. Al contrario, para procesos de dos fotones *las transiciones $g \rightarrow g$ y $u \rightarrow u$ están permitidas*, y *las transiciones $g \rightarrow u$ y $u \rightarrow g$ están prohibidas*.

Generalmente los estados electrónicos fundamentales tienen simetría *gerade*, de manera que la espectroscopía de dos fotones permite estudiar estados excitados *gerade* que son invisibles en la espectroscopía de un fotón. Además, la espectroscopía electrónica de dos fotones tiene – como

toda espectroscopía electrónica molecular – las mismas características que la espectroscopía de un fotón: estructura vibrónica, desdoblamiento espín – órbita, etc. La complementariedad que tienen las espectroscopias electrónicas de uno y dos fotones, es análoga a la complementariedad que tienen la espectroscopía infrarroja y Raman. Este es uno de los motivos que fundamentan el interés por realizar una memoria de pregrado sobre este tema.

Desde la década del 60, se han estudiado espectros de absorción y excitación dos fotones en moléculas orgánicas e inorgánicas, en las fases sólida, líquida y gaseosa. Se ha estudiado teórica y experimentalmente la dependencia de la probabilidad de transición molecular con las propiedades de polarización y coherencia de la radiación [3], además se ha obtenido valiosa información de la estructura vibracional de las transiciones electrónicas, tanto de espectros en fase sólida como de espectros en fase gaseosa. Además, a partir de mediados de los años 70 se ha desarrollado la técnica de ionización multifotónica [4]. Este método consiste en recolectar electrones liberados por moléculas después de ser irradiados por un pulso de láser, amplificando el pulso y registrando la señal como una función de la frecuencia del láser. Incluso se ha desarrollado una rama de esta técnica de ionización llamada Espectroscopía de Masa de Ionización Multifotónica [5], en la cual se usa un espectrómetro de masas para identificar los productos de la ionización.

Además del interés experimental que despierta la técnica de espectroscopía molecular de dos fotones, desde un punto de vista teórico esta técnica ofrece una motivación adicional a su estudio. Al ser un fenómeno no lineal, las reglas de selección deben ser revisadas bajo el esquema de inclusión de términos de segundo, tercer y hasta cuarto orden de perturbación. Esto significa que se deben considerar simultáneamente efectos del campo de radiación sobre los estados que se acoplan, así como efectos de interacción electrostática, efectos de acoplamiento de los estados vibracional y electrónicos y efectos de interacción espín – órbita, por mencionar los que evidencian mayor incidencia en los espectros.

Para comprender al menos cualitativamente un espectro de dos fotones, es necesario conocer los niveles de energía molecular, y las simetrías de los estados electrónicos y vibracionales asociados a los estados terminales de cada transición. De esta manera es posible asignar algunas de las bandas más importantes de acuerdo con los términos del Hamiltoniano molecular considerados y sus reglas de selección correspondientes. La comprensión de los efectos que determinan la estructura de los niveles de energía molecular, está ligada a la obtención de las funciones de onda del sistema y los valores propios del operador Hamiltoniano asociado al

fenómeno que se intenta describir. Este procedimiento, junto con la clasificación de los estados moleculares de acuerdo con su simetría, constituyen una primera etapa en un estudio teórico de un espectro atómico o molecular, y es aquí hasta donde llegaremos en esta memoria. La segunda etapa consiste en utilizar las funciones de onda para calcular explícitamente las integrales que representa la probabilidad de una transición, y así reproducir las intensidades absolutas o relativas de las bandas espectrales.

Para ilustrar un esquema de trabajo general, nos dedicaremos a estudiar el comportamiento espectroscópico del ion Mn^{4+} . En el tercer capítulo discutiremos un experimento absorción de dos fotones para el complejo MnF_6^{2-} , alojado como impureza en un cristal anfitrión del tipo $CeMF_6$, donde M es un metal de transición de radio iónico similar al del ion Mn^{4+} [6]. Para dar un sustento lógico a las hipótesis que se realizan en el estudio del espectro electrónico, hemos incluido un primer capítulo dedicado a resolver los niveles energéticos del ion libre Mn^{4+} , y un segundo capítulo que nos permitirá comprender el origen de los desdoblamientos de niveles electrónicos al disminuir la simetría desde el grupo tridimensional de rotaciones SO_3 – al que pertenece el ion libre –, hasta el grupo octaédrico O_h – al que pertenece la molécula MnF_6^{2-} .

CAPÍTULO I. DIAGONALIZACIÓN DEL HAMILTONIANO PARA EL ION LIBRE MANGANESO (IV)

ÁTOMOS POLIELECTRÓNICOS

Comenzaremos por describir la naturaleza del operador Hamiltoniano electrónico y el tipo de función de onda que usaremos para obtener los valores de los niveles energéticos del ion Mn^{4+} en términos de parámetros radiales a ser determinados por métodos semi-empíricos.

Los electrones son clasificados como fermiones porque su comportamiento macroscópico se describe en términos de la estadística de Fermi-Dirac. Esto significa que las funciones de onda cumplen con el Principio de Antisimetría, es decir, cambian su signo ante un intercambio de las coordenadas de dos electrones del sistema. Como consecuencia, los electrones cumplen con el Principio de Exclusión de Pauli, que indica que la función de onda se anula cuando hay dos electrones que están asociados al mismo conjunto de números cuánticos.

Un electrón, está representado por el producto directo de dos funciones de onda. Una es una función de onda espacial, etiquetada por el número cuántico principal n , el de momento angular orbital l , y el de proyección del momento angular orbital sobre un eje de cuantización m_l . La segunda función es depende del número cuántico de momento angular de espín s , y el de su proyección sobre un eje de cuantización m_s . A este se le llama espín-orbital y se denota como

$$\chi_j(i) \equiv |nlm_l\rangle |sm_s\rangle_{(j)}^{(i)},$$

donde el superíndice i sirve para distinguir matemáticamente a dos electrones, y el subíndice j sirve para etiquetar el conjunto de números cuánticos asociados al espín-orbital.

En un sistema polielectrónico la función de onda total debe cumplir con el Principio de Antisimetría. Para el caso de dos electrones descritos por dos espín-orbitales distintos, la función de onda normalizada del sistema compuesto tiene la forma

$$\Psi(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_1(1)\chi_2(2) - \chi_1(2)\chi_2(1)). \quad (1.1)$$

De esta forma, cuando permutamos el electrón (1) y el electrón (2), la función de onda cambia de signo. Físicamente esto significa que ambos electrones tienen la posibilidad de ocupar los números cuánticos asociados a cada espín-orbital, dado que son indistinguibles.

Además se deduce que para ambos electrones no está permitido ocupar el mismo conjunto de números cuánticos, porque la función de onda se anularía.

Cuando se trata con átomos con N electrones distribuidos en N estados, la función de onda debe ser antisimétrica con respecto al intercambio de todos ellos. Una situación simple ocurre cuando el átomo posee un número par de electrones distribuidos en n niveles energéticos ($N = 2n$). El determinante que describe el sistema se llama Determinante de Slater y se escribe como

$$\Psi(1,2,\dots,2n) = \frac{1}{\sqrt{2n!}} \begin{vmatrix} \chi_1(1) & \chi_1(2) & \cdots & \chi_1(2n) \\ \chi_2(1) & \chi_2(2) & \cdots & \chi_2(2n) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \chi_N(1) & \chi_N(2) & \cdots & \chi_N(2n) \end{vmatrix}. \quad (1.2)$$

El determinante es una sumatoria alternada de productos del tipo $\chi_1(1)\chi_2(2)\cdots\chi_j(i)\cdots\chi_N(2n)$, que se diferencian por la diferentes permutaciones que se realizan con los $2n$ electrones, manteniendo el índice del espín-orbital fijo. Es por esto que comúnmente se denota una función de onda determinantal solamente por su diagonal principal. Así, expresamos el determinante (2) como

$$\Psi(1,2,\dots,2n) \equiv |\chi_1(1)\chi_2(2)\cdots\chi_j(i)\cdots\chi_N(2n)|. \quad (1.3)$$

Podemos especificar la notación, tomemos en cuenta que dos electrones pueden tener el mismo conjunto de números cuánticos n , l y m_l , pero diferir en el número cuántico de espín m_s . Si el electrón i -ésimo tiene asociado el número cuántico $m_s = 1/2$, entonces tiene asociado el j -ésimo espín-orbital $\chi_j(i)$. Y si el electrón tiene asociado un valor de $m_s = -1/2$, entonces tiene asociado el espín-orbital $\bar{\chi}_j(i)$, donde la barra superior indica el valor negativo de m_s . Usando esta notación podemos reescribir la expresión para la función de onda determinantal para un átomo de capa cerrada con n orbitales y $2n$ electrones. Hacemos esto con (3) para obtener

$$\Psi(1,2,\dots,2n) \equiv |\chi_1(1)\bar{\chi}_1(2)\cdots\chi_j(i)\bar{\chi}_j(i+1)\cdots\chi_n(2n-1)\bar{\chi}_n(2n)|. \quad (1.4)$$

Las funciones de onda determinantaes tienen un amplio uso en teoría atómica. Esto se debe, en parte, al hecho que son funciones propias del operador Hamiltoniano monoelectrónico aproximado o Hamiltoniano efectivo

$$\hat{H}_{eff} = \sum_i h_i(i) = \sum_i -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_i \frac{Ze^2}{r_i}. \quad (1.5)$$

Un Hamiltoniano efectivo de este tipo, considera al átomo como pseudo-hidrogenoide. No considera el potencial de interacción electrostática electrón – electrón, ni otras interacciones dependientes del espín electrónico.

Como una primera mejora, se incluye la energía de repulsión electrostática electrón-electrón \hat{V}_{el-el} , de manera que los electrones no sean considerados como partículas independientes entre sí. Con la inclusión de este término, la forma del Hamiltoniano es

$$\hat{H} = \underbrace{\sum_i h_i(i)}_{H_{eff}} + \underbrace{\sum_i \sum_{j<i} \frac{e^2}{r_i - r_j}}_{\hat{V}_{el-el}}. \quad (1.6)$$

Un Hamiltoniano como el anterior considera que los electrones sólo interactúan de manera electrostática. Se omite la influencia de la interacción magnética entre los vectores de momento angular de espín \vec{s}_i y de momento angular orbital \vec{l}_i para un electrón i – *ésimo*. Al considerar dicha interacción, se incluye el término de interacción espín-órbita \hat{H}_{so} . La forma de este Hamiltoniano mejorado es

$$\hat{H} = \underbrace{\sum_i h_i(i)}_{H_{eff}} + \underbrace{\sum_i \sum_{j<i} \frac{e^2}{r_i - r_j}}_{\hat{V}_{el-el}} + \underbrace{\sum_i \xi(r_i) \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i}_{\hat{H}_{so}}. \quad (1.7)$$

Además del operador Hamiltoniano, los operadores de momento angular son de gran utilidad para resolver problemas polielectrónicos. En el apéndice I se entrega un resumen de algunos resultados de la teoría del momento angular, que haremos uso a lo largo de este trabajo.

Para átomos ligeros ($Z < 12$), se considera que el momento angular orbital de cada electrón \vec{l}_i se suma vectorialmente para formar un vector de momento angular orbital total \vec{L} . Asimismo, el espín de cada electrón \vec{s}_i se suma vectorialmente para generar un vector de espín total \vec{S} . No obstante, para átomos pesados los efectos de acoplamiento entre el momento angular orbital y el momento angular de espín tienen mayor incidencia en la energía de los niveles electrónicos. Para tomar en cuenta este efecto se define un vector de momento angular total $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$. Este es el esquema de acoplamiento Russell-Saunders.

Para un sistema de N electrones, debemos obtener expresiones explícitas para los operadores L^2 y S^2 en términos de las componentes de los operadores \vec{l}_i y \vec{s}_i de cada electrón. La utilidad de esto se hará evidente en la sección siguiente cuando utilicemos los métodos del momento angular para clasificar y obtener las funciones propias del Hamiltoniano atómico (1.6)

Cada electrón tiene momento angular orbital \vec{l}_i dado por el vector (l_{ix}, l_{iy}, l_{iz}) en base cartesiana. Luego la cantidad l_i^2 viene dada por

$$l_i^2 = \vec{l}_i \cdot \vec{l}_i = l_{ix}^2 + l_{iy}^2 + l_{iz}^2. \quad (1.8)$$

Dado que el operador L^2 es la suma vectorial de los \vec{l}_i , podemos expresarlo de manera análoga a (1.8) como

$$L^2 = \vec{L} \cdot \vec{L} = \left(\sum_i \vec{l}_i \right) \cdot \left(\sum_j \vec{l}_j \right) = \sum_{i,j} \vec{l}_i \cdot \vec{l}_j = \sum_{i,j} (l_{ix} \cdot l_{jx} + l_{iy} \cdot l_{jy} + l_{iz} \cdot l_{jz}). \quad (1.9)$$

Para $i = j$ obtenemos términos del tipo $\sum_i (l_{ix}^2 + l_{iy}^2 + l_{iz}^2) = \sum_i l_i^2$, es decir, la suma de (1.8) sobre cada electrón. Para $i \neq j$, tenemos términos cruzados del tipo $\sum_{i,j \neq i} (l_{ix} \cdot l_{jx} + l_{iy} \cdot l_{jy} + l_{iz} \cdot l_{jz})$, que deben reescribirse de una forma más útil.

Tomando en cuenta que las componentes del momento angular siguen las mismas reglas de conmutación aún para electrones distintos, podemos usar la expresión (Ver Apéndice I)

$$\hat{l}^2 = \hat{l}_x^2 + \hat{l}_y^2 + \hat{l}_z^2 = \hat{l}_z^2 + \frac{1}{2} (\hat{l}_+ \hat{l}_- + \hat{l}_- \hat{l}_+), \quad (1.10)$$

para escribir el operador L^2 como

$$L^2 = \sum_i \hat{l}_i^2 + 2 \sum_{i < j} \hat{l}_{iz} \hat{l}_{jz} + \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} (\hat{l}_{i+} \hat{l}_{j-} + \hat{l}_{i-} \hat{l}_{j+}). \quad (1.11)$$

Para completar, escribimos el operador de proyección total del momento angular sobre el eje z, se escribe simplemente como la suma de las componentes individuales de cada electrón, es decir

$$\hat{L}_z = \sum_i \hat{l}_{iz}. \quad (1.12)$$

De manera análoga se obtienen las expresiones para los operadores de momento angular espín electrónico

$$\hat{S}^2 = \sum_i \hat{s}_i^2 + 2 \sum_{i < j} \hat{s}_{iz} \hat{s}_{jz} + \frac{1}{2} \sum_{i, j \neq i} (\hat{s}_{i+} \hat{s}_{j-} + \hat{s}_{i-} \hat{s}_{j+}) \text{ y } \hat{S}_z = \sum_i \hat{s}_{iz}. \quad (1.13)$$

Los operadores del conjunto $\{\hat{L}^2, \hat{L}_z, \hat{S}^2, \hat{S}_z\}$ conmutan entre sí. Por lo tanto, se puede construir una función de onda común formada por el producto directo de un estado propio de los operadores de momento angular orbital, con un estado propio del momento angular de espín. Dicha función corresponde al esquema de acoplamiento de Russell-Saunders y se etiqueta usando los números cuánticos asociados a los valores propios de los operadores del conjunto. Las funciones de Russell-Saunders tienen la forma

$$\Psi_{RS} \equiv |L, M_L\rangle |S, M_S\rangle = |L, M_L, S, M_S\rangle, \quad (1.14)$$

y cumplen con las ecuaciones de valores propios (Ver Apéndice I)

$$\begin{aligned} \hat{L}^2 |L, M_L, S, M_S\rangle &= L(L+1) |L, M_L, S, M_S\rangle, \quad \hat{L}_z |L, M_L, S, M_S\rangle = M_L |L, M_L, S, M_S\rangle, \\ \hat{S}^2 |L, M_L, S, M_S\rangle &= S(S+1) |L, M_L, S, M_S\rangle \text{ y } \hat{S}_z |L, M_L, S, M_S\rangle = M_S |L, M_L, S, M_S\rangle. \end{aligned}$$

Las funciones de Russell-Saunders también son llamadas funciones multiplete, y están asociadas a los términos espectroscópicos o multipletes no-relativistas. Los términos se usan para clasificar los estados electrónicos que se derivan de una configuración electrónica dada y se denotan como ^{2S+1}L . En esta notación, $2S+1$ es un número que indica el número de proyecciones que tiene el momento angular de espín total sobre el eje de cuantización del átomo –que siempre se considera el eje z – y se conoce como multiplicidad de espín electrónico. El número cuántico L es reemplazado por una letra de acuerdo con la nomenclatura¹: $L = 1, 2, 3, 4, 5, \dots$, corresponden a S, P, D, F, G, H, \dots , respectivamente La degeneración de cada nivel electrónico es $g_e = (2L+1)(2S+1)$.

La función de onda multiplete es función propia común para el conjunto de operadores $\{\hat{L}^2, \hat{L}_z, \hat{S}^2, \hat{S}_z\}$. Se puede demostrar que el operador Hamiltoniano (1.6) conmuta con los cuatro operadores de momento angular señalados. Por lo tanto, las funciones de Russell-Saunders son funciones propias de \hat{H} dado por (1.6).

Usaremos las funciones de onda multiplete como base funcional para diagonalizar la matriz de \hat{H} dado por (1.6), y así encontrar los valores de energía para cada uno de los términos espectroscópicos.

¹ Las letras S, P, D y F vienen del inglés Sharp, Principal, Diffuse y Fundamental, haciendo referencia a la apariencia de algunas líneas de emisión atómicas sobre una película fotográfica. Las demás letras siguen un orden alfabético, comenzando de la letra G.

Si tratamos con átomos pesados ($Z > 12$), los efectos relativistas nos obligan a considerar la interacción espín-órbita. En este caso los vectores \vec{L} y \vec{S} están acoplados, y dan origen al vector de momento angular total $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$.

Las funciones de onda acopladas $|J, M_J\rangle$, son funciones propias de los operadores del conjunto $\{\hat{J}^2, \hat{J}_z, \hat{L}^2, \hat{S}^2, \hat{H}\}$ donde \hat{H} es el Hamiltoniano relativista dado por la expresión (1.17). Al incluir la interacción espín-órbita, los términos espectroscópicos se clasifican además por el valor del número cuántico de momento angular total J . Dicho término se escribe $^{2S+1}L_J$. La degeneración de cada nivel es $g = 2J + 1 = (2L + 1)(2S + 1)$.

Las funciones acopladas $|J, M_J\rangle$ y las funciones desacopladas $|L, M_L, S, M_S\rangle$ generan el mismo subespacio vectorial. Por lo tanto, mediante una transformación unitaria se pueden escribir las funciones acopladas como combinación lineal de las funciones desacopladas, es decir,

$$|J, M_J\rangle = \sum_i \langle L, M_L, S, M_S | J, M_J \rangle |L, M_L, S, M_S\rangle_i, \quad (1.15)$$

donde $\langle L, M_L, S, M_S | J, M_J \rangle$ es el coeficiente de Clebsch-Gordan (Ver Apéndice I).

En lo que sigue de este capítulo, aplicaremos los conceptos mencionados en esta sección al problema de encontrar la energía de los estados electrónicos del ion gaseoso Mn^{+4} . Para esto buscaremos las funciones de onda asociadas a cada uno de los términos espectroscópicos del ion, luego usaremos esas funciones para evaluar los elementos de matriz del Hamiltoniano, y posteriormente encontraremos los valores propios de dicho operador.

FUNCIONES DE ONDA PERTURBADAS

Llamaremos función de onda no-perturbada, al determinante de Slater que es función propia del Hamiltoniano efectivo (1.5). El término de repulsión electrón-electrón $V_{elec-elec}$ se considera como una perturbación en el Hamiltoniano, y es necesario encontrar las funciones propias del Hamiltoniano (1.6). Como la interacción es fuerte comparada con otros efectos, el término $V_{elec-elec}$ se incorpora en el Hamiltoniano y se diagonaliza la matriz completa partiendo de la base de funciones no perturbadas. Los vectores propios que resultan, son combinaciones lineales de los determinantes de Slater y les llamaremos funciones

perturbadas. Las funciones perturbadas son las funciones de Russell-Saunders $|L, M_L, S, M_S\rangle$. En esta sección es encontrar la forma de estas funciones.

La configuración electrónica del ion Mn^{+4} es $1s^2 2s^2 3s^2 3p^6 3d^3$. Considerando sólo la capa electrónica de valencia tenemos una configuración d^3 . Luego los tres electrones pueden distribuirse en 10 estados distintos, respetando el Principio de Exclusión de Pauli. Al estar en un orbital d , los tres electrones tienen asociados los números cuánticos $l = 2$ y $s = 1/2$. Por lo tanto se distinguen por el valor de los números cuánticos m_l y m_s . Por ejemplo: Suponga que el primer electrón está asociado a los números cuánticos $m_l = 2$ y $m_s = 1/2$, el segundo a $m_l = 2$ y $m_s = -1/2$, y el tercero a $m_l = 1$ y $m_s = 1/2$. Entonces el determinante de Slater asociado es $\Psi(1,2,3) \equiv |2(1)\bar{2}(2)(3)|$, o simplemente $\Psi = |2\bar{2}1|$. Este determinante está compuesto por términos del tipo

$$\dots + |2\rangle|2\rangle|1\rangle - \dots, \quad (1.16)$$

donde cada término involucra una permutación de los electrones. Luego, al aplicar los operadores $\hat{L}_z = \sum_i \hat{l}_{iz}$ y $\hat{S}_z = \sum_i \hat{s}_{iz}$ se obtienen los valores propios $M_L = \sum_{i=1}^3 m_l = 5$ y $M_S = \sum_{i=1}^3 m_s = 1/2$, respectivamente.

El número total de microestados permitidos por el Principio de Exclusión de Pauli es

$$\binom{10}{3} = \frac{10!}{3!(10-3)!} = 120. \quad (1.17)$$

En el Apéndice II están tabulados los 120 determinantes de Slater asociados a cada microestado, con sus respectivos valores de M_L y M_S .

Para obtener las funciones propias de \hat{S}^2 y \hat{L}^2 , necesitamos conocer la acción de estos operadores sobre cada función determinantal. Luego usaremos un método de proyectores para obtener las combinaciones lineales que corresponderán a las funciones $|L, M_L, S, M_S\rangle$.

Como las transiciones electrónicas se realizan entre estados de igual multiplicidad, comenzaremos por obtener las funciones propias de \hat{S}^2 y \hat{S}_z .

Para encontrar la acción de \hat{S}^2 sobre cada determinante, reescribimos la expresión (1.13) como

$$\hat{S}^2 = \sum_i \hat{s}_i^2 + 2 \sum_{i < j} \hat{s}_{iz} \hat{s}_{jz} + \sum_{i \neq j} (\hat{s}_{i+} \hat{s}_{j-}), \quad (1.18)$$

donde la doble sumatoria del tercer término se ha escrito como una sumatoria simple.

Usemos como ejemplo la función A_1 :

$$\begin{aligned} \hat{S}^2 A_1 = \hat{S}^2 |2\bar{2}1\rangle &= 3 \left(\frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) \right) |2\bar{2}1\rangle + 2 \left(-\frac{1}{4} + \frac{1}{4} - \frac{1}{4} \right) |2\bar{2}1\rangle \\ &+ \left[\left(\frac{1}{2} + \left(\frac{1}{2} \right) \left(\frac{1}{2} - \left(\frac{1}{2} \right) + 1 \right) \right) \left(\frac{1}{2} - \left(-\frac{1}{2} \right) \left(\frac{1}{2} + \left(-\frac{1}{2} \right) + 1 \right) \right) \right]^{\frac{1}{2}} |\bar{2}21\rangle \\ &+ \left[\left(\frac{1}{2} - \left(-\frac{1}{2} \right) \left(\frac{1}{2} + \left(-\frac{1}{2} \right) + 1 \right) \right) \left(\frac{1}{2} + \left(\frac{1}{2} \right) \left(\frac{1}{2} - \left(\frac{1}{2} \right) + 1 \right) \right) \right]^{\frac{1}{2}} |22\bar{1}\rangle \end{aligned}$$

Note que en el tercer término, el primer electrón tiene igual número cuántico que el segundo electrón, por lo tanto el determinante se anula. Además, en el segundo término el primer electrón se intercambi6 con el segundo, por lo que el determinante cambia de signo. Teniendo en cuenta esto, el resultado es

$$\hat{S}^2 A_1 = \hat{S}^2 |2\bar{2}1\rangle = \frac{7}{4} |2\bar{2}1\rangle - |2\bar{2}1\rangle = \frac{3}{4} A_1.$$

Vemos que la función A_1 es función propia del operador \hat{S}^2 , y su valor propio es $S(S+1) = \frac{3}{4}$. Esto significa que A_1 es una función doblete.

Muchas de las funciones de onda A_i que se muestran en el Ap6ndice II, son por s3 mismas funciones propias de \hat{S}^2 . Los determinantes asociados a dichas funciones cumplen con dos condiciones: Sus valores de M_L y M_S son 6nicos en la lista de 120 funciones, y el conjunto de n6meros cu6nticos azimutales $\{m_{l_1}, m_{l_2}, m_{l_3}\}$ de la diagonal principal tambi6n es 6nico.

El resto de los determinantes de Slater no son funciones propias de \hat{S}^2 . Tomemos como ejemplo las funciones A_8 , A_9 y A_{10} . Si miramos el Ap6ndice II, notaremos que las tres funciones tienen el mismo valor de M_L y M_S . Adem6s, las tres funciones tienen el mismo conjunto de n6meros cu6nticos azimutales $\{m_{l_1}, m_{l_2}, m_{l_3}\}$ en la diagonal principal.

Si aplicamos el operador \hat{S}^2 , dado por (1.18), a A_8 tenemos que

$$\hat{S}^2 A_8 = \frac{7}{4} A_8 + A_9 + A_{10},$$

donde el segundo y tercer t6rmino surgen de la acci6n de $\sum_{i \neq j} s_{+i} s_{-i}$ sobre A_8 .

El lector podr6 comprobar que los resultados para las funciones A_9 y A_{10} son

$$\hat{S}^2 A_9 = \frac{7}{4} A_9 + A_8 + A_{10} \text{ y } \hat{S}^2 A_{10} = \frac{7}{4} A_{10} + A_8 + A_9.$$

Las tres combinaciones lineales obtenidas son linealmente dependientes. De manera análoga se obtienen expresiones linealmente dependientes para cada conjunto en que las funciones estén relacionadas por las condiciones señaladas anteriormente. En el Apéndice II se muestra la acción del operador \hat{S}^2 sobre los 120 determinantes de Slater de la configuración d^3 .

Si observamos las funciones en el Apéndice II, veremos que los valores permitidos de M_S son $3/2, 1/2, -1/2$ y $-3/2$. Como $M_S = S, S-1, \dots, -S+1, -S$, entonces S podría ser igual a $3/2$ o $1/2$. Según la multiplicidad asociada a cada valor de S , las funciones propias serán dobletes o cuadrupletes.

Para encontrar las funciones propias de \hat{S}^2 , sean dobletes o cuadrupletes, usaremos proyectores de momento angular. Estos proyectores son operadores que al aplicarse sobre una función determinantal, el resultado es una función propia de un operador de momento angular dado. Consideremos por ejemplo, que queremos encontrar una función propia de \hat{S}^2 , asociada al valor propio $S(S+1) = \frac{3}{2}(\frac{3}{2}+1) = \frac{15}{4}$. Como el otro valor posible de S es $\frac{1}{2}$, el proyector tiene la siguiente forma:

$$\hat{O}(S = \frac{3}{2}) \equiv \left(\hat{S}^2 - \frac{3}{4} \right),$$

Esto significa que el proyector aplicado a una función propia doblete, anula la función.

Veamos el caso de las funciones A_8 , A_9 y A_{10} que dan origen a tres combinaciones lineales que son linealmente dependientes. A su vez, estas tres combinaciones lineales deben dar origen a tres funciones propias, cada una debe estar asociada a uno de los dos valores propios posibles.

Aplicando el proyector $\hat{O}(S = \frac{3}{2})$ sobre las funciones queda²

$$\hat{O}(S = \frac{3}{2})A_8 = \frac{7}{4}A_8 + A_9 + A_{10} - \frac{3}{4}A_8 = A_8 + A_9 + A_{10},$$

$$\hat{O}(S = \frac{3}{2})A_9 = \frac{7}{4}A_9 + A_8 + A_{10} - \frac{3}{4}A_9 = A_8 + A_9 + A_{10},$$

² En el apéndice III, se muestra la acción que tiene \hat{S}^2 sobre las 120 funciones determinantaes que derivan de la configuración d^3 . Dicha tabla define una matriz de 120×120 que se usa para obtener la acción de los proyectores de momento angular sobre los determinantes de Slater.

$$\text{y } \hat{O}(S = \frac{3}{2})A_{10} = \frac{7}{4}A_{10} + A_9 + A_8 - \frac{3}{4}A_{10} = A_8 + A_9 + A_{10}.$$

Vemos que las tres combinaciones dan origen a una única combinación lineal. Al normalizar esta combinación lineal se obtiene la siguiente función propia cuadruplete:

$$\frac{1}{\sqrt{3}}(A_8 + A_9 + A_{10}).$$

Para encontrar las funciones doblete, necesitamos aplicar el proyector

$$\hat{O}(S = \frac{1}{2}) = \left(\hat{S}^2 - \frac{15}{4} \right)$$

sobre las funciones A_8 , A_9 y A_{10} . El resultado es el siguiente:

$$\hat{O}(S = \frac{1}{2})A_8 = \frac{7}{4}A_8 + A_9 + A_{10} - \frac{15}{4}A_8 = -2A_8 + A_9 + A_{10},$$

$$\hat{O}(S = \frac{1}{2})A_9 = \frac{7}{4}A_9 + A_8 + A_{10} - \frac{15}{4}A_9 = A_8 - 2A_9 + A_{10},$$

$$\hat{O}(S = \frac{1}{2})A_{10} = \frac{7}{4}A_{10} + A_9 + A_8 - \frac{15}{4}A_{10} = A_8 + A_9 - 2A_{10}.$$

Podemos eliminar una de las funciones al restar la primera y la tercera combinación, y así obtener la primera función doblete,

$$\begin{array}{r} A_8 + A_9 - 2A_{10} \\ (-) \quad -2A_8 + A_9 + A_{10} \\ \hline 3(A_8 - A_{10}) \end{array} (I)$$

La segunda función doblete será la combinación lineal $A_8 - 2A_9 + A_{10}$ (II).

En resumen, a partir de tres combinaciones linealmente dependientes hemos obtenido tres funciones propias de \hat{S}^2 , una cuadruplete y dos dobletes. Las funciones normalizadas son

$$\left. \begin{array}{l} \frac{1}{\sqrt{6}}(A_8 - 2A_9 + A_{10}) \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(A_8 - A_{10}) \end{array} \right\} \text{Dobletes} \quad \frac{1}{\sqrt{3}}(A_8 + A_9 + A_{10}) \left. \right\} \text{Cuadruplete}.$$

En el Apéndice IV se listan las 120 funciones propias de \hat{S}^2 , divididas en dobletes y cuadrupletes.

Ya que hemos separado las funciones de onda según su multiplicidad, usaremos el mismo método de los proyectores para encontrar las funciones propias de los operadores \hat{L}^2 y \hat{L}_z .

Necesitamos conocer la acción del operador \hat{L}^2 sobre cada uno de los determinantes de Slater (Apéndice II), y así construir la matriz de dicho operador en la base de los 120 funciones determinantaes. Para hacer esto, reescribiremos el tercer término de (1.11), obteniendo

$$\hat{L}^2 = \sum_i \hat{l}_i^2 + 2 \sum_{i < j} \hat{l}_{iz} \hat{l}_{jz} + \sum_{i \neq j} (\hat{l}_{i+} \hat{l}_{j-} + \hat{l}_{i-} \hat{l}_{j+}). \quad (1.19)$$

Al operar \hat{L}^2 sobre A_1 , obtenemos que

$$\hat{L}^2 A_1 = [18 + 2(4 + 2 + 2)]|2\bar{2}1| + (\sqrt{16})|1\bar{2}2| + (\sqrt{16})2|\bar{1}2|.$$

El segundo término cambia de signo por intercambio de electrones y el tercero se anula por Principio de Exclusión, quedando

$$\hat{L}^2 A_1 = 34A_1 - 4A_1 = 30A_1.$$

Así, podemos aplicar el operador \hat{L}^2 sobre cada una de las funciones determinantaes que se muestran en el Apéndice II. Primero se obtiene el resultado para todas las funciones con valor no-negativo de M_L . Luego obtenemos las combinaciones lineales que corresponden a valores de M_L negativos, por simetría con respecto a los valores positivos. Ilustremos esto con un ejemplo: Sea $A_{31} = |20-1|$, cuyos valores de M_L y M_S son 1 y 3/2 respectivamente.

Al aplicar \hat{L}^2 sobre esta función se obtiene

$$\hat{L}^2 A_{31} = [18 + 2(0 - 2 + 0)]|20-1| + (\sqrt{24})|21-2| + 6|2-10| = 8A_{31} + 2\sqrt{6}A_{43}.$$

Ahora tomamos $A_{71} = |-201|$, donde los valores de m_l asociados a la diagonal principal son los negativos de los valores asociados a A_{31} . Cuando se aplica \hat{L}^2 sobre A_{71} se obtiene

$$\hat{L}^2 A_{71} = [18 + 2(0 - 2 + 0)]|-201| + (\sqrt{24})|-2-12| + 6|-210| = 8A_{71} + 2\sqrt{6}A_{83}.$$

La matriz completa del operador \hat{L}^2 puede ser obtenida de esta manera. Ahora utilizaremos los operadores de proyección de momento angular orbital para obtener las funciones propias de \hat{L}^2 y \hat{L}_z . Como necesitamos funciones propias comunes del conjunto de operadores $\{\hat{H}, \hat{L}^2, \hat{L}_z, \hat{S}^2, \hat{S}_z\}$, aplicaremos los proyectores de momento angular orbital sobre las funciones propias doblete y cuadruplete que se listan en el Apéndice IV.

Según los valores de M_L posibles para la configuración d^3 (Ver Apéndice I), los proyectores de momento angular orbital total son

$$\begin{aligned}
\hat{O}(L=5) &= (\hat{L}^2 - 20)(\hat{L}^2 - 12)(\hat{L}^2 - 6)(\hat{L}^2 - 2)(\hat{L}^2) \\
\hat{O}(L=4) &= (\hat{L}^2 - 30)(\hat{L}^2 - 12)(\hat{L}^2 - 6)(\hat{L}^2 - 2)(\hat{L}^2) \\
\hat{O}(L=3) &= (\hat{L}^2 - 30)(\hat{L}^2 - 20)(\hat{L}^2 - 6)(\hat{L}^2 - 2)(\hat{L}^2) \\
\hat{O}(L=2) &= (\hat{L}^2 - 30)(\hat{L}^2 - 20)(\hat{L}^2 - 12)(\hat{L}^2 - 2)(\hat{L}^2) \\
\hat{O}(L=1) &= (\hat{L}^2 - 30)(\hat{L}^2 - 20)(\hat{L}^2 - 12)(\hat{L}^2 - 6)(\hat{L}^2) \\
\hat{O}(L=0) &= (\hat{L}^2 - 30)(\hat{L}^2 - 20)(\hat{L}^2 - 12)(\hat{L}^2 - 6)(\hat{L}^2 - 2).
\end{aligned}$$

Los términos espectroscópicos asociados a la configuración d^3 son: 4F , 4P , 2H , 2G , 2F , 2D_1 , 2D_2 y 2P . Usaremos los proyectores para obtener las funciones propias asociadas a cada uno de éstos términos.

Ilustraremos el procedimiento con el término 2H . Al aplicar el proyector $\hat{O}(L=5)$ sobre algunas funciones de la tabla de los dobletes (Apéndice IV) se obtiene que

$$\begin{aligned}
(1) \quad \hat{O}(L=5)A_1 &= 3.628.800A_1 \\
(2) \quad \hat{O}(L=5)A_2 &= 3.628.800A_2 \\
(3) \quad \hat{O}(L=5)A_3 &= 725.760(3A_3 - \sqrt{6}A_5) \approx 3A_3 - \sqrt{6}A_5 \\
(4) \quad \hat{O}(L=5)A_4 &\approx 3A_4 - \sqrt{6}A_6 \\
(5) \quad \hat{O}(L=5)A_5 &\approx 2A_5 - \sqrt{6}A_3 \\
(6) \quad \hat{O}(L=5)A_6 &\approx 2A_6 - \sqrt{6}A_4
\end{aligned}$$

Podemos notar que tanto A_1 como A_2 son componentes del término 2H con sus valores de M_L y M_S correspondientes. Los pares de funciones (3) – (5) y (4) – (6), consisten en combinaciones linealmente dependientes entre sí. Por lo tanto podemos escoger una de cada par para construir una función propia asociada al término 2H . De esta forma obtenemos las siguientes funciones normalizadas:

$$\begin{aligned}
\frac{1}{\sqrt{10}}(\sqrt{6}A_3 - 2A_5) \quad M_L = 4 \quad M_S = 1/2 \\
\frac{1}{\sqrt{10}}(\sqrt{6}A_4 - 2A_6) \quad M_L = 4 \quad M_S = -1/2.
\end{aligned}$$

El factor de fase de la función es arbitrario y el coeficiente de proporcionalidad se puede omitir en todos los casos, puesto que finalmente se normalizan las combinaciones linealmente independientes.

Finalmente veamos la acción de $\hat{O}(L=5)$ sobre la función A_{25} , que tiene $M_L = 2$ y $M_S = 1/2$. Tenemos que

$$\hat{O}(L=5)A_{25} \approx -\sqrt{6}A_{18} + 3\sqrt{6}A_{19} - 2\sqrt{6}A_{20} + 6A_{25} - 3\sqrt{6}A_{27} - \sqrt{6}A_{29}.$$

De modo que la función normalizada es

$$\frac{1}{\sqrt{30}} \left(-A_{18} + 3A_{19} - 2A_{20} + \sqrt{6}A_{25} - 3A_{27} - A_{29} \right).$$

Usando este método se pueden obtener las funciones de onda asociadas a cada uno de los términos espectroscópicos. Sólo basta con aplicar el operador de proyección correspondiente al valor de L del término, sobre cada una de las funciones dobles o cuadrupletes, según corresponda. Así obtenemos las funciones de Russell-Saunders, que son funciones propias del Hamiltoniano dado por (16).

El número de funciones propias asociadas a cada término espectroscópico, está dado por la multiplicidad total de cada término. Esta corresponde al producto de la multiplicidad de espín total y la multiplicidad de momento angular orbital total. En el Apéndice V se entrega la lista de funciones $|L, M_L, S, M_S\rangle$ asociadas a cada uno de los ocho términos espectroscópicos de la configuración d^3 .

DIAGONALIZACIÓN DEL HAMILTONIANO

Hemos encontrado las funciones propias del conjunto completo de operadores $\{\hat{L}^2, \hat{L}_z, \hat{S}^2, \hat{S}_z\}$, usando los métodos del momento angular polielectrónico. Como el operador \hat{H} dado por (1.6) conmuta con los cuatro operadores de este conjunto, entonces las funciones $|L, M_L, S, M_S\rangle$ también son funciones propias de \hat{H} . Al construir la matriz de \hat{H} en esta base de éstas funciones propias, obtenemos una matriz diagonal cuyos elementos de la diagonal son los valores de la energía de cada término espectroscópico. Todas las funciones de un mismo término espectroscópico son degeneradas. Por lo tanto, basta elegir una función por cada término y encontrar el elemento de matriz diagonal del Hamiltoniano que indique la energía de ese término.

Un típico elemento de matriz de \hat{H} tiene la forma

$$\langle LM_L SM_S | \hat{H} | LM_L SM_S \rangle,$$

donde $|L, M_L, S, M_S\rangle$ es un componente del término ^{2S+1}L . Cada uno de estos componentes está definido como una combinación lineal de determinantes de Slater A_i , por lo tanto será necesario resolver integrales del tipo

$$\langle A_j | \hat{H} | A_k \rangle = \langle \chi_1(1)\chi_2(2)\cdots\chi_j(i)\cdots | \hat{H} | \chi_1(1)\chi_2(2)\cdots\chi_k(i)\cdots \rangle. \quad (1.20)$$

Recordemos que el Hamiltoniano está dado por

$$\hat{H} = \sum_i h_i(i) + \sum_i \sum_{j<i} \frac{e^2}{r_i - r_j}. \quad (1.21)$$

De esta forma tenemos dos tipos de integrales que resolver:

- Integrales monoelectrónicas: Son las que involucran las variables de un solo electrón.

$$\left\langle \chi_1(1)\chi_2(2)\cdots\chi_j(i)\cdots \left| \sum_i h_i(i) \right| \chi_1(1)\chi_2(2)\cdots\chi_k(i)\cdots \right\rangle \quad (1.21)$$

- Integrales bielectrónicas: Son las que involucran las variables de dos electrones.

$$\left\langle \chi_1(1)\chi_2(2)\cdots\chi_j(i)\cdots \left| \sum_i \sum_{j<i} \frac{e^2}{r_i - r_j} \right| \chi_1(1)\chi_2(2)\cdots\chi_k(i)\cdots \right\rangle. \quad (1.22)$$

Denotemos un operador monoelectrónico general por \hat{O}_1 . En este caso $\hat{O}_1 = \sum_i \hat{h}_i(i)$.

Se puede demostrar que al evaluar elementos de matriz entre determinantes de Slater para operadores monoelectrónicos, sólo se obtienen valores no-nulos en dos casos.

En la Tabla 1 se resumen los casos en que se obtienen elementos de matriz no-nulos entre determinantes de Slater para operadores \hat{O}_1 . Los determinantes se denotan por los espines-orbitales de su diagonal principal. Por ejemplo, en los determinantes $|K\rangle = |\cdots mn \cdots\rangle$ y $|L\rangle = |\cdots pn \cdots\rangle$, se ha reemplazado el espín-orbital m por p en el determinante $|K\rangle$ para formar el determinante $|L\rangle$.

TABLA 1. Elementos de matriz de operadores monoelectrónicos \hat{O}_1 .

$$\hat{O}_1 = \sum_{i=1}^N \hat{h}_i(i)$$

Caso 1.

$$|K\rangle = |\cdots mn \cdots\rangle$$

$$\langle K | \hat{O}_1 | K \rangle = \sum_m \langle m | \hat{h} | m \rangle$$

Caso 2.

$$|K\rangle = |\cdots mn \cdots\rangle$$

$$|L\rangle = |\cdots pn \cdots\rangle$$

$$\langle K | \hat{O}_1 | L \rangle = \langle m | \hat{h} | p \rangle$$

Caso 3.

$$|K\rangle = |\cdots mn \cdots\rangle$$

$$|L\rangle = |\cdots pq \cdots\rangle$$

$$\langle K | \hat{O}_1 | L \rangle = 0$$

Denotaremos por \hat{O}_2 a los operadores bielectrónicos. También es posible derivar una regla para saber si los elementos de matriz entre determinantes serán no-nulos. La Tabla 2 muestra los casos que se derivan para este tipo de operadores. La notación es la misma que para el caso de operadores \hat{O}_1 .

TABLA 2. Elementos de matriz para operadores bielectrónicos \hat{O}_2 .

$$\hat{O}_2 = \sum_i \sum_{j < i} \frac{e^2}{r_i - r_j} \equiv \sum_{i=1}^N \sum_{j > i}^N \frac{e^2}{r_{ij}}$$

Caso 1.

$$|K\rangle = |\cdots mn \cdots\rangle \quad \langle K | \hat{O}_2 | K \rangle = \sum_{\substack{\text{Pares} \\ \text{ocupados}}} \left\langle mn \left| \frac{e^2}{r_{ij}} \right| mn \right\rangle - \left\langle mn \left| \frac{e^2}{r_{ij}} \right| nm \right\rangle$$

Nota: Se suma sobre todos los pares de espín-orbitales ocupados

Caso 2.

$$|K\rangle = |\cdots mn \cdots\rangle \quad \langle K | \hat{O}_2 | L \rangle = \sum_n \left\langle mn \left| \frac{e^2}{r_{ij}} \right| pn \right\rangle - \left\langle mn \left| \frac{e^2}{r_{ij}} \right| np \right\rangle$$

$$|L\rangle = |\cdots pn \cdots\rangle$$

Nota: Se suma sobre todos los pares de electrones en los cuales un miembro del par está en el espín-orbital χ_p .

Caso 3.

$$|K\rangle = |\cdots mn \cdots\rangle \quad \langle K | \hat{O}_2 | L \rangle = \left\langle mn \left| \frac{e^2}{r_{ij}} \right| pq \right\rangle - \left\langle mn \left| \frac{e^2}{r_{ij}} \right| qp \right\rangle$$

$$|L\rangle = |\cdots pq \cdots\rangle$$

Caso 4.

$$|K\rangle = |\cdots mno \cdots\rangle \quad \langle K | \hat{O}_2 | L \rangle = 0$$

$$|L\rangle = |\cdots pqr \cdots\rangle$$

Podemos ilustrar el significado de estas reglas, por ejemplo, analizando el segundo caso de la Tabla 2. Aquí, los determinantes $|K\rangle = |\cdots mn \cdots\rangle$ y $|L\rangle = |\cdots pn \cdots\rangle$ tienen todos los espín-orbitales de la diagonal idénticos y en el mismo orden, salvo que el espín-orbital m ha sido reemplazado por el espín-orbital p .

El elemento de matriz $\langle K | \sum e^2/r_{ij} | L \rangle$ consiste en una suma sobre todos los pares de electrones, de integrales definidas con respecto a las coordenadas de los N electrones, es decir,

$$\iint \cdots \int [\cdots \chi_m(i) \chi_n(j) \cdots]^* \frac{e^2}{r_{ij}} [\cdots \chi_p(i) \chi_n(j) \cdots] \cdots d\tau_i d\tau_j \cdots d\tau_N \quad (1.23)$$

Como cada término de la sumatoria involucra una integral sobre productos de espín-orbitales ortonormales, la integral será diferente de cero sólo cuando todos los espín-orbitales complejo conjugados sean idénticos a los no-conjugados, con excepción de los electrones i y j . Esto quiere decir que el electrón 1 está en el mismo espín orbital a la izquierda y a la derecha del operador e^2/r_{ij} , que el electrón k está en el mismo orbital a la izquierda y a la derecha del operador e^2/r_{ij} , etc. De esta manera la integral no se anula por ortogonalidad. El único par de electrones que pueden estar asociados a distintos espín-orbitales son aquellos que están involucrados en el operador de e^2/r_{ij} . De esta manera, la integral se reduce a una integral bielectrónica del tipo

$$\iint [\chi_m(i)\chi_n(j)]^* \frac{e^2}{r_{ij}} [\chi_p(i)\chi_n(j)] d\tau_i d\tau_j, \quad (1.24)$$

donde $d\tau$ incluye las coordenadas espaciales y de espín de cada electrón. Los sub-índices m, n y p representan conjuntos distintos de números cuánticos $\{n, l, m_l, m_s\}$ asociados a cada espín-orbital. El operador e^2/r_{ij} no actúa sobre las coordenadas de espín. Por lo tanto, para asegurar que la integral no se anule por ortogonalidad de los kets $|m_s\rangle_m^i$, $|m_s\rangle_p^i$ y $|m_s\rangle_n^j$, el electrón i –ésimo debe tener el mismo espín tanto en el orbital m –ésimo como en el orbital p –ésimo. Entonces, se puede escribir la integral con respecto a las coordenadas espaciales solamente de la forma

$$\delta(m_s^m, m_s^p) \iint [\chi_m(i)\chi_n(j)]^* \frac{e^2}{r_{ij}} [\chi_p(i)\chi_n(j)] d\bar{x}_i d\bar{x}_j, \quad (1.25)$$

donde $\delta(m_s^m, m_s^p)$ es el símbolo delta de Kronecker y $d\bar{x}$ representa las coordenadas espaciales de un electrón.

Como los determinantes involucran permutaciones de electrones, es posible tener otro término no-nulo. En el caso en que la permutación de la izquierda del operador e^2/r_{ij} sea idéntica a la permutación de la derecha, salvo que el electrón j esté en el espín-orbital χ_p y el electrón i esté en el espín-orbital χ_n , la integral es distinta de cero. Como el factor a la derecha del operador e^2/r_{ij} difiere sólo en una permutación con respecto a la integral anterior, se antepone un factor (-1) al término de la energía, correspondiente a la

permutación impar. Las restricciones para el espín de los electrones se deducen de manera análoga a la integral anterior.

En resumen, el elemento de matriz no diagonal $\langle K | \hat{O}_2 | L \rangle$ para el segundo caso de la Tabla 2 consiste en una suma de términos del tipo

$$\begin{aligned} \delta(m_s^m, m_s^p) \iint [\chi_m(i) \chi_n(j)]^* \frac{e^2}{r_{ij}} [\chi_p(i) \chi_n(j)] d\bar{x}_i d\bar{x}_j \\ - \delta(m_s^m, m_s^n) \delta(m_s^n, m_s^p) \iint [\chi_m(i) \chi_n(j)]^* \frac{e^2}{r_{ij}} [\chi_n(i) \chi_p(j)] d\tau_i d\tau_j \end{aligned}$$

Se suma sobre todos los pares de electrones en los que un miembro está en el espín orbital χ_p y el otro está en un espín-orbital χ_n , donde n indica cualquier otro espín-orbital de la configuración electrónica.

En el caso del elemento de matriz diagonal $\langle K | \hat{O}_2 | K \rangle$, la suma se realiza sobre los pares de espín-orbitales ocupados. Los términos de la sumatoria son dos integrales que difieren de signo porque difieren sólo en una permutación de electrones. Estas integrales son de gran importancia en el tratamiento de sistemas poliatómicos. La integral con signo positivo se denomina Integral Coulombica y se denota como $J(m; n)$. La integral de con signo negativo es la Integral de Resonancia, y se denota como $K(m; n)$.

Las expresiones, en coordenadas espaciales, para las integrales $J(m; n)$ y $K(m; n)$ son

$$J(m; n) = \iint [\chi_m(i) \chi_n(j)]^* \frac{e^2}{r_{ij}} [\chi_m(i) \chi_n(j)] d\bar{x}_i d\bar{x}_j \quad (1.26)$$

$$K(m; n) = \delta(m_s^m, m_s^n) \iint [\chi_m(i) \chi_n(j)]^* \frac{e^2}{r_{ij}} [\chi_m(j) \chi_n(i)] d\bar{x}_i d\bar{x}_j. \quad (1.27)$$

La integral $J(m; n)$ es independiente del espín de los electrones del par, pero la integral $K(m; n)$ sólo aporta al término de la energía cuando los electrones tienen espín-paralelo.

El término monoeléctrico del Hamiltoniano (1.6) corresponde a la suma de la energía cinética de cada electrón. Para elementos diagonales $\langle K | \hat{O}_1 | K \rangle$, la Tabla 1 nos muestra que se debe sumar las integrales

$$I(m) = \int [\chi_m(i)]^* \hat{h}(i) \chi_m(i) d\bar{x}_i, \quad (1.28)$$

para todos los espín-orbitales ocupados. Generalmente se omiten los términos que involucran estas integrales porque son términos que se repiten en la expresión de energía de todos los términos espectroscópicos.

Además de la consideración sobre la irrelevancia de las integrales $I(m)$ en el estudio del espectro atómico, se puede demostrar que la diferencia de energía entre los términos espectroscópicos no cambia si consideramos todos los electrones del átomo y no sólo los electrones de valencia. Sin embargo, la demostración es larga y no está dentro del alcance de este trabajo.

Volvamos a las integrales bielectrónicas y exploremos el método para resolverlas. Primero, necesitamos escribir los orbitales involucrados en forma explícita. Luego la integral

$$\left\langle \chi_m(1)\chi_n(2) \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| \chi_p(1)\chi_q(2) \right\rangle$$

se escribe en coordenadas esféricas como (Ver Apéndice I):

$$\begin{aligned} \delta(m_s^m, m_s^p)\delta(m_s^n, m_s^q) \iiint \iiint [R_{n1}^m(r_1)Y_{lm_1}^m(\theta_1, \phi_1)R_{n1}^n(r_2)Y_{lm_1}^n(\theta_2, \phi_2)]^* \left(\frac{e^2}{r_{12}} \right) \\ \times R_{n1}^p(r_1)Y_{lm_1}^p(\theta_1, \phi_1)R_{n1}^q(r_2)Y_{lm_1}^q(\theta_2, \phi_2) \\ \times r_1^2 \sin\theta_1 dr_1 d\theta_1 d\phi_1 r_2^2 \sin\theta_2 dr_2 d\theta_2 d\phi_2 \end{aligned} ,$$

o simplemente

$$\delta(m_s^m, m_s^p)\delta(m_s^n, m_s^q) \left\langle R_{n1}^m Y_{lm_1}^m R_{n1}^n Y_{lm_1}^n \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| R_{n1}^p Y_{lm_1}^p R_{n1}^q Y_{lm_1}^q \right\rangle. \quad (1.29)$$

Escribiendo el operador de energía potencial e^2/r_{ij} como combinación lineal de operadores tensoriales de Slater $C_q^k(\theta, \phi)$ tenemos que

$$\frac{e^2}{r_{ij}} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{e^2 r_{>}^k}{r_{<}^{k+1}} P_k(\cos\theta_{ij}) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{e^2 r_{>}^k}{r_{<}^{k+1}} \sum_{q=-k}^{q=k} C_q^k(\theta_1, \phi_1) C_q^{k*}(\theta_2, \phi_2), \quad (1.30)$$

donde

$$C_q^k(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} Y_{kq}(\theta, \phi). \quad (1.31)$$

Definimos la fase del operador de Slater y de las funciones armónicas esféricas por medio de la igualdad

$$C_q^{k*}(\theta, \phi) = (-1)^q C_{-q}^k(\theta, \phi). \quad (1.32)$$

Ahora reemplazamos e^2/r_{ij} en (1.29) por (1.30), para obtener

$$\begin{aligned}
& \delta(m_s^m, m_s^p) \delta(m_s^n, m_s^q) \left\langle R_{n'l}^m Y_{l m_l}^m R_{n'l}^n Y_{l m_l}^n \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| R_{n'l}^p Y_{l m_l}^p R_{n'l}^q Y_{l m_l}^q \right\rangle = \\
& = \delta(m_s^m, m_s^p) \delta(m_s^n, m_s^q) \left\{ \sum_{k=0}^{\infty} \left\langle R_{n'l}^m R_{n'l}^n \left| \frac{e^2 r_{>}^k}{r_{<}^{k+1}} \right| R_{n'l}^p R_{n'l}^q \right\rangle \right. \\
& \quad \left. \times \sum_{q=-k}^{q=k} \left\langle Y_{l m_l}^m \left| C_q^k(\theta_1, \phi_1) \right| Y_{l m_l}^p \right\rangle \left\langle Y_{l m_l}^n \left| C_q^{k*}(\theta_2, \phi_2) \right| Y_{l m_l}^q \right\rangle \right\} \quad . (1.33)
\end{aligned}$$

Podemos imponer algunas restricciones adicionales sobre las funciones involucradas en las integrales $\langle Y_{l m_l}^m | C_q^k(\theta_1, \phi_1) | Y_{l m_l}^p \rangle$, a partir de lo que dice el Teorema de Wigner-Eckart:

$$\langle Y_{l_1 m_1} | C_q^k(\theta_1, \phi_1) | Y_{l_2 m_2} \rangle = (-1)^{l_1 - m_1} \begin{pmatrix} l_1 & k & l_2 \\ -m_1 & q & m_2 \end{pmatrix} \langle Y_{l_1} \| C^k \| Y_{l_2} \rangle. \quad (1.34)$$

El símbolo $3j$ (Apéndice I) nos muestra la simetría del elemento de matriz. Para que este factor sea distinto de cero, se debe satisfacer que:

- $k = l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1, \dots, |l_1 - l_2|$ ó $l_1 = k + l_2, k + l_2 - 1, \dots, |k - l_2|$ ó
- $l_2 = k + l_1, k + l_1 - 1, \dots, |k - l_1|$, lo que se conoce como relación triangular $\Delta(l_1 k l_2)$.
- $-m_1 + q + m_2 = 0$, por lo tanto $q = m_1 - m_2$.

Si consideramos que $q = m_1 - m_2$, entonces según la ecuación (1.33) $q = m_l^m - m_l^p$.

Además podemos reescribir el elemento de matriz $\langle Y_{l m_l}^n | C_q^{k*}(\theta_2, \phi_2) | Y_{l m_l}^q \rangle$ en (1.33), eliminando el conjugado del operador de Slater para obtener $(-1)^q \langle Y_{l m_l}^n | C_{-q}^k(\theta_2, \phi_2) | Y_{l m_l}^q \rangle$.

De este modo, se debe cumplir la relación $q = m_l^q - m_l^n$, lo que genera la restricción

$$m_l^m + m_l^n = m_l^q + m_l^p. \quad (1.35)$$

Para simplificar la notación, definiremos las integrales $R^k(n^m l^m, n^n l^n | n^p l^p, n^q l^q)$ y $c^k(l_1 m_1 | l_2 m_2)$ como

$$c^k(l_1 m_1 | l_2 m_2) \equiv \langle Y_{l_1 m_1} | C_{m_1 - m_2}^k | Y_{l_2 m_2} \rangle, \quad (1.36)$$

$$R^k(n^m l^m, n^n l^n | n^p l^p, n^q l^q) \equiv \left\langle R_{n'l}^m R_{n'l}^n \left| \frac{r_{>}^k}{r_{<}^{k+1}} \right| R_{n'l}^p R_{n'l}^q \right\rangle.$$

Usaremos esta notación para reescribir el elemento de matriz (1.33) como

$$\begin{aligned} \langle \chi_m(1)\chi_n(2) | e^2/r_{12} | \chi_p(1)\chi_q(2) \rangle = \\ \delta(m_s^m, m_s^p)\delta(m_s^n, m_s^q)\delta(m_l^m + m_l^n, m_l^p + m_l^q) \\ \times (-1)^{m^q - m^n} e^2 \sum_k R^k(n^m l^m, n^n l^n | n^p l^p, n^q l^q) c^k(l^m m^m | l^p m^p) c^k(l^n m^n | l^q m^q) \end{aligned} \quad (1.37)$$

La integral $c^k(l_1 m_1 | l_2 m_2)$ (1.36) resuelve en términos de un producto de símbolos $3j$, según indica la igualdad

$$c^k(lm | l'm') = (-1)^m \sqrt{(2l+1)(2l'+1)} \begin{pmatrix} l & k & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l & k & l' \\ -m & m-m' & m' \end{pmatrix}.$$

Las propiedades de simetría de los símbolos $3j$ (Ver Apéndice I), le confieren propiedades de simetría a las integrales $c^k(l_1 m_1 | l_2 m_2)$. La Tabla 3 muestra algunas de las propiedades más útiles.

TABLA 3. Propiedades de las integrales $c^k(l_1 m_1 | l_2 m_2)$.

1.	$c^k(lm l'm') = 0$, si $l + k + l'$ es impar.
2.	$c^k(lm l'm') = (-1)^{m-m'} c^k(l'm' lm)$
3.	$c^k(l-m l'-m') = c^k(lm l'm')$
4.	$c^k(lm l'm') = 0$ si $k < m - m' $
5.	$c^0(lm l'm') = \delta_{ll'} \delta_{mm'}$
6.	$c^0(lm 00) = \frac{\delta_{ll'}}{\sqrt{2k+1}}$

Usando la propiedad 2 de la Tabla 3, podemos expresar el elemento de matriz (1.37) como

$$\begin{aligned} V_{12} = \delta(m_s^m, m_s^p)\delta(m_s^n, m_s^q)\delta(m_l^m + m_l^n, m_l^p + m_l^q) \\ \times e^2 \sum_k R^k(n^m l^m, n^n l^n | n^p l^p, n^q l^q) c^k(l^m m^m | l^p m^p) c^k(l^q m^q | l^n m^n) \end{aligned} \quad (1.38)$$

En la Tabla 4 se entregan los valores de las integrales para electrones en orbitales d , que tienen diferentes valores de m_l .

TABLA 4. Integrales c^k para electrones d .

m	m'	c^0	$7c^2$	$21c^4$
± 2	± 2	1	-2	1
± 2	± 1	0	$\sqrt{6}$	$-\sqrt{5}$
± 2	0	0	-2	$\sqrt{15}$
± 1	± 1	1	1	-4
± 1	0	0	1	$\sqrt{30}$
0	0	1	2	6
± 2	∓ 2	0	0	$\sqrt{70}$
± 2	∓ 1	0	0	$-\sqrt{35}$
± 2	∓ 1	0	$-\sqrt{6}$	$-\sqrt{40}$

Según las propiedades de c^k , la integral (1.38) queda expresada como combinación lineal de integrales radiales R^k con $k = 0, 2, 4$. Las integrales radiales son consideradas como parámetros semi-empíricos, ya que la forma de la función radial de un átomo polielectrónico no está definida de manera exacta. Por conveniencia aritmética se redefinen los parámetros radiales en términos de los parámetros F_0 , F_2 y F_4 según las igualdades

$$F_0 = e^2 R^0, \quad F_2 = \frac{e^2 R^2}{49} \quad \text{y} \quad F_4 = \frac{e^2 R^4}{441}. \quad (1.39)$$

Para configuraciones electrónicas d^n , se definen los parámetros de Racah A , B y C mediante las igualdades

$$A = F_0 - 49F_4, \quad B = F_2 - 5F_4 \quad \text{y} \quad C = 35F_4. \quad (1.40)$$

Ahora calcularemos los elementos diagonales de la matriz de \hat{H} , que corresponden a los valores de energía asociada a las funciones propias.

Tomemos como ejemplo el término 4F . Este término tiene multiplicidad 28, lo que significa que hay 28 elementos diagonales idénticos de la matriz \hat{H} . Por ejemplo, elegimos la función $\Gamma_1 = A_7$ (Ver Apéndice VI), y calculamos el elemento diagonal $\langle \Gamma_1 | \hat{H} | \Gamma_1 \rangle$. Considerando sólo las interacciones bielectrónicas, y usando las reglas de la Tabla 2 se obtiene que

$$E(^4F) = \langle |210\rangle \hat{H} |210\rangle = J_{21} - K_{21} + J_{20} - K_{20} + J_{10} - K_{10}.$$

Para electrones $3d$ se utilizan las integrales $J(m_l; m'_l)$ y $K(m_l; m'_l)$, o simplemente $J_{m_l m'_l}$ y $K_{m_l m'_l}$.

Según las igualdades (1.38) y (1.40), el valor de la integral J_{12} está dado por

$$\begin{aligned} J_{21} &= c^0(2|2)c^0(1|1)e^2R^0 + c^2(2|2)c^2(1|1)e^2R^2 + c^4(2|2)c^4(1|1)e^2R^4 \\ &= e^2R^0 - \frac{2}{49}e^2R^2 - \frac{4}{441}e^2R^4 \\ &= F_0 - 2F_2 - 4F_4 \end{aligned}$$

Luego, si sumamos las contribuciones de todas las integrales obtenemos que

$$\begin{aligned} E(^4F) &= \langle |210\rangle \hat{H} |210\rangle = 3F_0 - 15F_2 - 72F_4 \\ &= 3A - 15B \end{aligned}$$

En el Apéndice VI se calcula la separación de las energías de los términos 2_1D y 2_2D diagonalizando un bloque de 2×2 , puesto que en la base de funciones de Russell-Saunders ambos términos tendrían la misma energía.

En la Tabla 5 se entregan las energías de los términos espectroscópicos correspondientes a la configuración d^3 . Estas energías son válidas para cualquier átomo neutro o ion atómico que tenga la configuración señalada. Lo que distingue a cada caso son los valores de los parámetros de Racah A , B y C , que se obtienen por espectroscopía electrónica mediante un proceso de optimización.

TABLA 5. Energía de los términos espectroscópicos ^{2S+1}L para la configuración d^3 .

$E(^4F) = 3A - 15B$
$E(^4P) = 3A$
$E(^2G) = 3A - 11B + 3C$
$E(^2H) = 3A - 6B + 3C$
$E(^2F) = 3A + 9B + 3C$
$E(^2P) = 3A - 6B + 3C$
$E(^2D) = 3A + 5B + 5C \pm \sqrt{193B^2 + 4C^2 + 8BC}$

EFECTOS DE LA INTERACCIÓN ESPÍN-ÓRBITA

Como se mencionó anteriormente en este capítulo, en todos los sistemas polielectrónicos se produce una interacción magnética entre los momentos angulares orbital y de espín de los electrones. Esta interacción da origen al número cuántico J de momento angular total, el que permite definir funciones de onda acopladas $|JM_J\rangle$. Podemos expresar la contribución espín-órbita en el Hamiltoniano como \hat{H}_{SO} , y se define como una suma de operadores de acoplamiento vectorial monoelectrónico, es decir,

$$\hat{H}_{SO} = \sum_i \xi(r_i) \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i. \quad (1.41)$$

El parámetro $\xi(r_i)$ está definido por

$$\xi(r_i) = \frac{\alpha^2}{2} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial V}{\partial r_i} \right) \quad (1.42)$$

donde α es la constante de estructura fina y V es una función de energía potencial que incluye contribuciones nucleares y electrónicas, cuya dependencia con r_i no está claramente definida. El parámetro $\xi(r_i)$ es específico para cada electrón. Al calcular el elemento de matriz $\langle LM_L SM_S | \hat{H}_{SO} | LM_L SM_S \rangle$ en la base de Russell-Saunders, el parámetro $\xi(r_i)$ se convierte en la integral radial $\zeta_{nl} = \int_0^\infty R_{nl}^2(r) r^{-1} \frac{\partial V}{\partial r} r^2 dr$, que depende de los números cuánticos principal y de momento angular orbital de los electrones. Es común considerar esta integral como un parámetro cuyo valor se obtiene por comparación de las energías de la interacción espín-órbita con los espectros atómicos experimentales.

Podemos obtener un valor aproximado de la energía de interacción espín-órbita en términos de los números cuánticos J , L y S . Para esto se define el Hamiltoniano espín-órbita efectivo como

$$\hat{H}_{SO}^{eff} = \frac{\lambda}{2} \vec{L} \cdot \vec{S} = \frac{\lambda}{2} (\hat{J}^2 - \hat{L}^2 - \hat{S}^2). \quad (1.43)$$

Como el operador depende de J , actúa sobre las funciones acopladas $|LSJM_J\rangle$ asociadas a los términos $^{2S+1}L_J$. Además, el valor de λ depende de los números cuánticos

del término espectroscópico, contrario al valor de ξ , que depende intrínsecamente de la naturaleza de los electrones.

El elemento de matriz general para este operador es

$$\left\langle (LS')JM'_J \left| \frac{\lambda}{2} (\hat{J}^2 - \hat{L}^2 - \hat{S}^2) \right| (LS)JM_J \right\rangle = \frac{\lambda}{2} \delta_{J,J'} \delta_{M_J, M'_J} (J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)). \quad (1.44)$$

Entonces, el operador \hat{H}_{SO}^{eff} sirve sólo para calcular de manera aproximada los elementos diagonales de la matriz en la base de funciones acopladas.

Para la configuración d^3 tenemos ocho términos espectroscópicos desacoplados ^{2S+1}L , cada uno de ellos asociados a los valores de energía de la Tabla 5. Un término de este tipo se desdobra en un conjunto de términos acoplados $^{2S+1}L_J$, con $J = L + S, \dots, |L - S|$. Esto es consecuencia de la inclusión de la interacción espín-órbita en el Hamiltoniano atómico. Veamos por ejemplo el término 4F . Como $L = 3$ y $S = 3/2$, J toma los valores $9/2$, $7/2$, $5/2$ y $3/2$. Luego, los valores de energía dados por (1.44) son

$$E\left(^4F_{\frac{9}{2}}\right) = \frac{9}{2}\lambda, \quad E\left(^4F_{\frac{7}{2}}\right) = 0, \quad E\left(^4F_{\frac{5}{2}}\right) = -\frac{7}{2}\lambda, \quad E\left(^4F_{\frac{3}{2}}\right) = -6\lambda,$$

cumpliendo con la Regla de Intervalos de Landé: $E(J) - E(J-1) = \lambda J$.

La Tabla 6 muestra las energías de la interacción espín-órbita, en primer orden, para cada uno de los términos de la configuración d^3 .

TABLA 6. Interacción espín-órbita dada por (1.44) para electrones d^3 , en la base $|(LS)JM_J\rangle$.

$E\left(^4F_{\frac{9}{2}}\right) = \frac{9}{2}\lambda$	$E\left(^4P_{\frac{5}{2}}\right) = \frac{3}{2}\lambda$	$E\left(^2P_{\frac{3}{2}}\right) = \frac{\lambda}{2}$
$E\left(^4F_{\frac{7}{2}}\right) = 0$	$E\left(^4P_{\frac{3}{2}}\right) = -\lambda$	$E\left(^2P_{\frac{1}{2}}\right) = -\lambda$
$E\left(^4F_{\frac{5}{2}}\right) = -\frac{7}{2}\lambda$	$E\left(^4P_{\frac{1}{2}}\right) = -\frac{5}{2}\lambda$	$E\left(^2G_{\frac{9}{2}}\right) = 2\lambda$
$E\left(^4F_{\frac{3}{2}}\right) = -6\lambda$		$E\left(^2G_{\frac{7}{2}}\right) = -\frac{5}{2}\lambda$
$E\left(^2H_{\frac{11}{2}}\right) = \frac{5}{2}\lambda$	$E\left(^2F_{\frac{7}{2}}\right) = \frac{3}{2}\lambda$	$E\left(^2D_{\frac{5}{2}}\right) = \lambda$
$E\left(^2H_{\frac{9}{2}}\right) = -3\lambda$	$E\left(^2F_{\frac{5}{2}}\right) = -2\lambda$	$E\left(^2D_{\frac{3}{2}}\right) = -\frac{3}{2}\lambda$

La siguiente etapa es calcular la acción del operador \hat{H}_{so} sobre las funciones de Russell-Saunders asociadas a cada término. Para esto escribimos \hat{H}_{so} dado por (1.41) como

$$\hat{H}_{so} = \sum_i \xi(r_i) \hat{l}_i \cdot \hat{s}_i = \sum_i \xi(r_i) \left[\hat{l}_{zi} \cdot \hat{s}_{zi} + \frac{1}{2} \left\{ \hat{l}_{i+} \cdot \hat{s}_{i-} + \hat{s}_{i+} \cdot \hat{l}_{i-} \right\} \right]. \quad (1.45)$$

Sabemos que el nivel de energía término 4F se desdobra en cuatro niveles de acuerdo con los valores de J , usando teoría de perturbaciones de primer orden. Por lo tanto, usaremos la función $\Gamma_1 = |33\frac{3}{2}\frac{3}{2}\rangle = A_7$, correspondiente al término 4F (Ver Apéndice VI) para calcular la energía espín-órbita en primer orden de perturbación.

Usando el operador (1.45) podemos calcular que

$$\hat{H}_{so}|210\rangle = \xi(r_1)|210\rangle + \frac{\xi(r_2)}{2}|210\rangle + \frac{\xi(r_2)}{2}\sqrt{2}|2\bar{2}0\rangle + \frac{\xi(r_3)}{2}\sqrt{6}|21\bar{1}\rangle.$$

Dado que todos los electrones son equivalentes y que las funciones determinantes son ortogonales, el elemento de matriz de la perturbación en la base no perturbada es

$$\langle 210 | \hat{H}_{so} | 210 \rangle = \frac{3}{2} \xi, \quad (1.46)$$

donde se considera que $\xi(r_1) = \xi(r_2) = \xi(r_3) = \xi$.

Si escribimos el operador \hat{H}_{so}^{eff} en la forma

$$\hat{H}_{so}^{eff} = \lambda \hat{L} \cdot \hat{S} = \lambda \left[\hat{L}_z \hat{S}_z + \frac{1}{2} \left\{ \hat{L}_+ \hat{S}_- + \hat{S}_+ \hat{L}_- \right\} \right], \quad (1.47)$$

se puede calcular la energía de la perturbación en la base de Russell-Saunders asociada a la función A_7 . En efecto tenemos que $\langle 33\frac{3}{2}\frac{3}{2} | \hat{H}_{so} | 33\frac{3}{2}\frac{3}{2} \rangle = \frac{9}{2} \lambda$, y comparando con el

valor dado por (1.46) obtenemos que $\lambda({}^4F) = \frac{\xi}{3}$. Luego las energías de perturbación sobre los niveles del término 4F en función del parámetro ξ son

$$E({}^4F_{\frac{9}{2}}) = \frac{3}{2} \xi, \quad E({}^4F_{\frac{7}{2}}) = 0, \quad E({}^4F_{\frac{5}{2}}) = -\frac{7}{6} \xi \quad \text{y} \quad E({}^4F_{\frac{3}{2}}) = -2\xi.$$

Además de las energías, en algunas aplicaciones es necesario conocer las funciones de onda asociadas a los términos ${}^{2S+1}L_J$. Para encontrar las funciones de onda acopladas

$|JM_J\rangle$ asociadas al término ${}^4F_{\frac{9}{2}}$, primero reconocemos que la función desacoplada

$|33\frac{3}{2}\frac{3}{2}\rangle$ satisface la función propia: $\hat{J}_z |33\frac{3}{2}\frac{3}{2}\rangle = \frac{9}{2} |33\frac{3}{2}\frac{3}{2}\rangle$, luego $|\frac{9}{2}\frac{9}{2}\rangle = |33\frac{3}{2}\frac{3}{2}\rangle$.

Aplicando el operador \hat{J}_- sobre $|\frac{9}{2}\frac{9}{2}\rangle$ (Ver Apéndice I) obtenemos que

$$\hat{J}_-|\frac{9}{2}\frac{9}{2}\rangle = 3|\frac{9}{2}\frac{7}{2}\rangle,$$

o en forma equivalente: $(\hat{L}_- + \hat{S}_-)|33\frac{3}{2}\frac{3}{2}\rangle = \sqrt{6}|32\frac{3}{2}\frac{3}{2}\rangle + \sqrt{3}|33\frac{3}{2}\frac{1}{2}\rangle$

Se deduce entonces que

$$|\frac{9}{2}\frac{7}{2}\rangle = \frac{1}{3}[\sqrt{6}|32\frac{3}{2}\frac{3}{2}\rangle + \sqrt{3}|33\frac{3}{2}\frac{1}{2}\rangle].$$

Haciendo uso de los operadores escalera podemos encontrar el resto de las funciones de onda del término ${}^4F_{\frac{9}{2}}$. Para obtener las funciones del término ${}^4F_{\frac{7}{2}}$ reconocemos que la función con el valor de M_J mayor es $|\frac{7}{2}\frac{7}{2}\rangle$, que equivale a una combinación lineal de funciones de Russell-Saunders cuyo valor de M_J es $\frac{7}{2}$. Dicha combinación lineal debe tener la forma

$$|\frac{7}{2}\frac{7}{2}\rangle = C_1|32\frac{3}{2}\frac{3}{2}\rangle + C_2|33\frac{3}{2}\frac{1}{2}\rangle,$$

por lo tanto los coeficientes C_1 y C_2 deben ser escogidos de tal modo que la función $|\frac{7}{2}\frac{7}{2}\rangle$ esté normalizada y sea ortogonal a la función $|\frac{9}{2}\frac{7}{2}\rangle$ correspondiente al término ${}^4F_{\frac{9}{2}}$. La función que cumple con estas condiciones es

$$|\frac{7}{2}\frac{7}{2}\rangle = \frac{1}{3}[\sqrt{6}|33\frac{3}{2}\frac{1}{2}\rangle - \sqrt{3}|32\frac{3}{2}\frac{3}{2}\rangle].$$

Se puede comenzar a obtener las demás funciones del término ${}^4F_{\frac{7}{2}}$ aplicando los operadores escalera sobre la función $|\frac{7}{2}\frac{7}{2}\rangle$. De manera análoga a la mostrada aquí se obtienen las funciones de los demás términos. Los resultados se muestran en el Apéndice VII.

CAPÍTULO II. HAMILTONIANO PARA EL COMPLEJO MnF_6^{2-} .

En el capítulo anterior hemos desarrollado en detalle el método de obtención de las funciones de onda polielectrónicas asociadas a los términos relativistas y no-relativistas asociados a una configuración electrónica. Sin embargo, para el caso de moléculas poliatómicas el tratamiento es más complicado.

Entre las diferencias más importantes tenemos, en primer lugar, que los estados electrónicos se clasifican de acuerdo con las representaciones irreducibles del grupo puntual al que pertenece la molécula y no de acuerdo con los números cuánticos de momento angular, ya que estos últimos no son buenos números cuánticos. Además se deben incorporar nuevos términos en el Hamiltoniano, que provienen de la interacción electrostática entre las nubes electrónicas centradas sobre distintos átomos o de la interacción espín electrónico-orbitas, que da origen a la estructura hiperfina en los espectros de resonancia de espín electrónico, por ejemplo.

Cuando se realizan experimentos espectroscópicos a bajas temperaturas en estado sólido, es posible identificar bandas que se originan debido a que los estados electrónicos no son completamente separables de los estados vibracionales, por lo tanto son acoplados a través de un término de acoplamiento vibrónico que se debe incluir en el Hamiltoniano molecular.

Para compuestos de coordinación de metales de transición se han desarrollado teorías que permiten explicar aspectos relevantes de los espectros electrónicos, como algunas propiedades de reactividad química. Los esquemas teóricos más importantes son la teoría de campo cristalino y la teoría de campo de ligandos. Esta última incorpora elementos de la teoría de orbitales moleculares. En este capítulo discutiremos algunos elementos de la Teoría de Campo Cristalino que nos permitirán describir de manera cualitativa las características del espectro electrónico del complejo MnF_6^{2-} .

TEORÍA DE CAMPO CRISTALINO

La teoría de campo cristalino fue por primera vez tratada en detalle por Bethe [7]. Otras contribuciones fueron realizadas por Van Vleck [8], demostrando la utilidad de la teoría para explicar propiedades magnéticas. El interés creciente en la espectroscopía de resonancia paramagnética a finales de los años 40 estimuló el trabajo en esta área. Una serie de trabajos teóricos dirigidos hacia la interpretación de espectros electrónicos fueron realizados por Orgel [9], Tanabe y Sugano [10], Jorgensen [11], Ballhausen [12] y Owen [13].

La teoría de campo cristalino tiene un carácter esencialmente electrostático. En este sentido, un complejo de coordinación es considerado como una distribución discreta de cargas sobre el metal central (M) que interactúa con las distribuciones discretas de cada ligando (L), separada del metal por una distancia R_L , a través de potencial [14]

$$V_{LM} = \sum_{k_1=0}^{\infty} \sum_{q_1=-k_1}^{q_1=k_1} \sum_{k_2=0}^{\infty} \sum_{q_2=-k_2}^{q_2=k_2} T_{(q_1, q_2)}^{(k_1, k_2)}(R_L, \theta_L, \phi_L) D_{q_1}^{k_1}(M) D_{q_2}^{k_2}(L) \quad (2.1)$$

La ecuación anterior es la forma más general del potencial de interacción electrostático. El factor $D_{q_1}^{k_1}(M)$ representa el multipolo eléctrico de rango k_1 del metal central. Para $k_1 = 0$ se representa la carga del ion metálico, para $k_1 = 1$ se representa el momento dipolar eléctrico, para $k_1 = 2$, el momento cuadrupolar eléctrico, etc. Cada valor de k tiene $2k + 1$ componentes en coordenadas esféricas, las que mediante una transformación de coordenadas se pueden expresar en coordenadas cartesianas. Los operadores de Gattang [15] $D_q^k(\theta, \phi) = -er^k C_q^k(\theta, \phi)$, se definen en términos de los operadores de Slater presentados en el capítulo 1.

El potencial dado por (2.1) consiste en una suma de términos de interacciones carga-carga, carga – dipolo eléctrico, dipolo eléctrico – dipolo eléctrico, y otras que tienen menor relevancia en el espectro molecular.

Los factores $T_{(q_1, q_2)}^{(k_1, k_2)}$ contienen información sobre la dependencia geométrica de las interacciones, puesto que dependen de las coordenadas del ligando relativas al metal central.

Una forma particular del potencial de interacción (2.1) se obtiene cuando se imponen las siguientes restricciones:

- El catión central es considerado como una densidad de cargas discreta. Ésta densidad de cargas es perturbada por la interacción con los ligandos.
- Los ligandos son considerados como cargas efectivas del tipo $Z_L e$, que están separadas del catión central por una distancia R_L .
- La función de onda del complejo de coordinación no tiene contribuciones de los ligandos.

Considerando estas restricciones, el potencial de interacción (2.1) para un complejo $ML_n^{q\pm}$ se expresa como

$$V^{CF} = -\sum_L Z_L e \sum_{k_1=0}^{\infty} \sum_{q_1=-k_1}^{k_1} G_{k_1, q_1}^{CF}(\theta_L, \phi_L) D_{q_1}^{k_1}(\theta, \phi). \quad (2.2)$$

El factor geométrico G_{k_1, q_1}^{CF} de esta ecuación se deriva del factor $T_{(q_1, q_2)}^{(k_1, k_2)}$ y se escribe como

$$G_{k_1, q_1}^{CF}(\theta_L, \phi_L) = (-1)^{q_1} R_L^{-(k_1+1)} C_{-q_1}^{k_1}(\theta_L, \phi_L) \quad (2.3)$$

En la interpretación de los espectros, el factor G_{k_1, q_1}^{CF} genera parámetros radiales que son determinados por el experimento. La distribución de cargas es demasiado complicada para permitir un cálculo confiable de estas constantes de campo. Además, el recubrimiento de los orbitales d del catión central con los orbitales de los ligandos es apreciablemente elevado. Así, lo revelan las bandas de transferencia de carga, que son relativamente más intensas que las bandas de campo cristalino.

El Hamiltoniano molecular relativista para el complejo ML_n^q es

$$\hat{H} = \sum_i h_i(i) + \sum_i \sum_{j < i} \frac{e^2}{r_i - r_j} + \sum_i \xi(r_i) \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i + V^{CF}. \quad (2.4)$$

Como el Hamiltoniano del sistema debe ser invariante ante cualquier operación de simetría, este debe pertenecer a la representación irreducible totalmente simétrica del grupo puntual al que pertenece la molécula, o bien, puede pertenecer a una representación reductible que contenga la representación A_1 en su descomposición.

Al incorporar el potencial de campo cristalino al Hamiltoniano relativista correspondiente a un átomo de simetría esférica SO_3 , se reduce la simetría según la cadena de subgrupos $SO_3 \supset O_h \supset O \supset \dots \supset C_1$. El grupo O_h corresponde al producto directo $O \times i$, entre el grupo octaédrico de las rotaciones y el operador de inversión. Las moléculas que no tienen otro elemento de simetría más que la identidad, pertenecen al grupo C_1 .

Si el complejo ML_n^q pertenece al grupo octaédrico O_h , la representación reductible del potencial V^{CF} , expresado como una combinación lineal de multipolos eléctricos según la ecuación (2.2), debe contener a la representación A_{1g} . La Tabla 7 muestra la reducción de las representaciones de cada uno de los multipolos eléctricos de rango k , en el grupo O_h .

TABLA 1. Reducción de las representaciones de los multipolos eléctricos en el grupo O_h

k	$\sum_i a_i \Gamma_i$
0	A_{1g}
1	T_{1u}
2	$E_g + T_{2g}$
3	$A_{2u} + T_{1u} + T_{2u}$
4	$A_{1g} + E_g + T_{1g} + T_{2g}$
5	$E_u + aT_{1u} + bT_{1u} + T_{2u}$
6	$A_{1g} + A_{2g} + E_g + T_{1g} + aT_{2g} + bT_{2g}$

Al simetrizar el potencial de interacción de campo cristalino, se deduce que sólo los términos con $k = 0, 4, 6$ contribuyen en la expresión (2.2) para campos de simetría O_h . Para cationes centrales con electrones de valencia en orbitales d , se consideran los términos con $k = 0$ y $k = 4$. Para electrones de valencia en orbitales f , se debe considerar además el término con $k = 6$.

Incluyendo los términos más importantes, el potencial de interacción (2.2) para metales de transición en complejos de simetría octaédrica queda

$$V^{CF} = -\sum_L (Z_L e) \left\{ G_{0,0}^{CF}(\theta_L, \phi_L) D_0^0(\theta, \phi) + \sum_{q_1=-4}^{q_1=4} G_{4,q_1}^{CF}(\theta_L, \phi_L) D_{q_1}^4(\theta, \phi) \right\}. \quad (2.5)$$

Una vez definidas las coordenadas cartesianas de los ligandos con respecto al metal central, se pueden calcular los factores geométricos $G_{k,q}^{CF}$. Haciendo esto, y utilizando la relación $D_q^k(\theta, \phi) = -er^k C_q^k(\theta, \phi)$, el potencial de campo cristalino queda

$$V(O_h) = B_4 \left\{ \frac{7}{2} C_0^4 + \frac{\sqrt{70}}{4} (C_{+4}^4 + C_{-4}^4) \right\}. \quad (2.6)$$

Generalmente no se considera la contribución elástica ($-6Ze^2/R_0$) correspondiente al término de rango $k = 0$, puesto que es igual para complejos de todo tipo de simetría con seis ligandos, y de él no se genera desdoblamiento de los orbitales d .

El parámetro radial $B_4 = Ze^2r^4/R_0^5$, da origen a integrales radiales al evaluar los elementos de matriz de V^{CF} , que son consideradas como parámetros a ser determinados experimentalmente.

Mediante consideraciones de simetría, es posible determinar el tipo de desdoblamiento que tienen los orbitales atómicos bajo la influencia de un potencial de campo cristalino correspondiente a la simetría del complejo.

Los orbitales mono-electrónicos pueden ser considerados como funciones base de una representación de un grupo puntual dado. Las trazas de las matrices de dicha representación pueden ser utilizadas para descomponer la representación reducible en las representaciones irreducibles que generan. De esta manera, se puede decir que cada orbital atómico se desdobla de acuerdo con las representaciones irreducibles que genera. En la Tabla 8 se muestra el desdoblamiento de niveles mono-electrónicos bajo la influencia de potenciales en la cadena de subgrupos $O_h \supset T_d \supset D_{4h}$.

TABLA 2. Desdoblamiento de niveles mono-electrónicos en la cadena $O_h \supset T_d \supset D_{4h}$.

NIVEL	O_h	T_d	D_{4h}
s	a_{1g}	a_1	a_{1g}
p	t_{1u}	t_2	$a_{2u} + e_u$
d	$e_g + t_{2g}$	$e + t$	$a_{1g} + b_{1g} + b_{2g} + e_u$
f	$a_{2u} + t_{1u} + t_{2u}$	$a_2 + t_1 + t_2$	$a_{2u} + b_{1u} + b_{2u} + 2e_u$
g	$a_{1g} + e_g + t_{1g} + t_{2g}$	$a_1 + e + t_1 + t_2$	$2a_{1g} + a_{2g} + b_{1g} + b_{2g} + 2e_g$
h	$e_u + 2t_{1u} + t_{2u}$	$e + 2t_1 + t_2$	$a_{1u} + 2a_{2u} + b_{1u} + b_{2u} + 3e_u$

Podemos notar que para una configuración electrónica nd^1 , los orbitales se desdoblan en orbitales de simetría e_g y t_{2g} , para un potencial dado por la ecuación (2.6). Si observamos la tabla de caracteres del Apéndice IX, vemos que los orbitales d_{z^2} y $d_{x^2-y^2}$ se transforman de acuerdo con la representación bidimensional e_g . En cambio los orbitales d_{xz} , d_{yz} y d_{xy} , forman un base para la representación tridimensional t_{2g} .

Al diagonalizar el operador $V(O_h)$ dado por (2.6) en la base de funciones mono-electrónicas $|lm_l\rangle$, se puede demostrar que las energías asociadas con los niveles e_g y t_{2g}

son las que se indican en la Tabla 9. También se muestran las funciones de onda en coordenadas esféricas asociadas a las funciones reales tipo d .

TABLA 3. Funciones propias y valores propios del operador $V(O_h)$.

FUNCIÓN PROPIA	VALOR PROPIO
$d_{x^2-y^2} \leftrightarrow E_g \theta\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(22\rangle + 2-2\rangle)$ $d_{z^2} \leftrightarrow E_g \varepsilon\rangle = 20\rangle$	+ 6Dq
$d_{xy} \leftrightarrow T_{2g} 1\rangle = 2-1\rangle$ $d_{yz} \leftrightarrow T_{2g} 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(22\rangle - 2-2\rangle)$ $d_{zx} \leftrightarrow T_{2g} -1\rangle = - 21\rangle$	- 4Dq

El parámetro Dq indica la fuerza del campo electrostático que ejercen los ligandos. Es un parámetro semi-empírico puesto que tiene la forma

$$Dq = \frac{Ze^2 \langle r^4 \rangle_{dd}}{6R_0^5}, \quad (2.7)$$

que como hemos mencionado antes, no se pueden obtener cálculos confiables de integrales radiales para funciones de onda monoeléctricas en átomos polielectricos.

Vemos que la separación energética de los niveles e_g y t_{2g} es $10Dq$. Comúnmente se reemplaza este valor por el parámetro Δ_o , que finalmente se utiliza para describir la fuerza de los ligandos en términos de este último parámetro. Dependiendo de la fuerza de la interacción electrostática metal – ligando, se definen situaciones de campo cristalino débil, fuerte e intermedio.

ESQUEMAS DE ACOPLAMIENTO DEBIL, FUERTE E INTERMEDIO

Cuando se trata de la fuerza del campo cristalino, hay dos casos límites que deben ser considerados. Un átomo que tiene varios electrones d equivalentes puede tener niveles de energía que están determinados predominantemente por el campo cristalino, o sus niveles de energía son levemente afectados por el campo cristalino y están determinados por fuerzas que ya están presentes en el átomo libre. En el segundo caso, la fuerza es la interacción electrostática entre electrones equivalentes del metal. Entre los dos casos límites hay una región intermedia en la que la fuerza del campo cristalino y la fuerza electrostática entre los electrones del metal son comparables.

Para el caso de sistemas en que los efectos de la interacción espín – órbita en el metal central no es mayor que la fuerza de repulsión interelectrónica en el metal o la fuerza del campo cristalino, el Hamiltoniano es

$$\hat{H} = \sum_i h_i(i) + \sum_i \sum_{j < i} \frac{e^2}{r_i - r_j} + V^{CF} \quad (2.8)$$

En el caso límite de campo cristalino débil, el potencial dado por la ecuación (2.6) se considera como una perturbación en el Hamiltoniano no-relativista, que actúa sobre los estados del ion libre. La simetría definida por el término de perturbación determina el tipo de desdoblamiento que ocurre para cada término multiplete del ion libre.

En el caso del complejo MnF_6^{2-} , cada uno de los términos espectroscópicos no-relativista definidos por la configuración de valencia d^3 se desdobra de manera análoga al desdoblamiento de un nivel monoeléctrico indicado en la Tabla 8. Por ejemplo, el término no-relativista 4F da origen a los estados electrónicos ${}^4A_{2g} + {}^4T_{1g} + {}^4T_{2g}$. A diferencia de lo que se señala en la Tabla 8, los estados moleculares generados por el término 4F tienen carácter *gerade*, porque las funciones de onda monoeléctricas que conforman el término son orbitales d , los que tienen carácter par ante la operación de inversión. La multiplicidad de espín se mantiene al pasar del estado atómico al molecular porque el ambiente químico no interactúa con el espín electrónico. Las letras mayúsculas se usan para denotar a los estados polielectrónicos y las minúsculas para los estados monoeléctricos.

En el cálculo exacto de los niveles de energía en el límite de campo débil, los estados del ion libre son diagonales con respecto al término de repulsión electrostática. Por lo tanto, se diagonaliza el término de la perturbación de campo cristalino con respecto a base de Russell-Saunders y se obtienen las energías de los términos moleculares [16, 17]. En este esquema los estados del ion libre no interactúan entre sí.

En el grupo octaédrico, y según los resultados de la Tabla 8, los estados moleculares que se generan en la aproximación de campo débil para la configuración d^3 son

$${}^4A_{2g} + 2{}^4T_{1g} + {}^4T_{2g} + {}^2A_{1g} + {}^2A_{2g} + 4{}^2E_g + 5{}^2T_{2g} + 5{}^2T_{1g}.$$

En el límite de un campo cristalino fuerte un estado polielectrico pertenece a una configuración de campo cristalino dada. Para un campo de simetría octaédrica dado por el potencial (2.6) las configuraciones son obtenidas asignando electrones a los orbitales e_g o t_{2g} . Para electrones equivalentes los términos que se derivan de la configuración de campo deben satisfacer el Principio de Exclusión de Pauli. En el caso del ion Mn^{4+} las

configuraciones posibles son t_{2g}^3 , $t_{2g}^2 e_g$, $t_{2g} e_g^2$ y e^3 , en orden creciente de energía. En la Tabla 10 se muestran los estados adaptados por simetría que se generan a partir de cada configuración para un ion d^3 .

TABLA 4. Términos permitidos para el ion Mn^{4+} en el límite de campo fuerte.

CONFIGURACIÓN	ESTADOS MOLECULARES
t_{2g}^3	${}^4A_{2g}, {}^2E_g, {}^2T_{1g}, {}^2T_{2g}$
$t_{2g}^2 e_g$	${}^4T_{1g}, {}^4T_{2g}, {}^2A_{1g}, {}^2A_{2g}, {}^2E_g, {}^2T_{1g}, {}^2T_{2g}$
$t_{2g} e_g^2$	${}^4T_{1g}, {}^2T_{1g}, {}^2T_{2g}$
e^3	2E_g

El número y tipo de estados deben ser los mismos tanto en el límite de campo débil como en el límite de campo fuerte. De hecho debe ser posible dibujar un diagrama de correlación que una los estados de los casos límite, pasando por una región de campos cristalinos intermedios.

En el cálculo de los niveles de energía en el límite de campo fuerte, los estados son diagonales con respecto al potencial V^{CF} dado por (2.6). Por lo tanto, se diagonaliza con respecto al término de repulsión inter-electrónica.

Al igual que para el caso del ion libre, se deben resolver integrales bielectrónicas entre estados de campo fuerte, como por ejemplo

$$\left\langle t_{2g}^3 \left({}^4A_{2g} \right) \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| t_{2g}^3 \left({}^4A_{2g} \right) \right\rangle.$$

Ya sabemos que dichas integrales se expresan en términos de los parámetros de Racah A , B y C . Como los estados son diagonales con respecto a potencial V^{CF} , los elementos de matriz diagonales incluyen además el parámetro Dq .

Los estados de la misma simetría que provienen de configuraciones distintas interactúan cuando se incluye el término de repulsión inter-electrónica. Tales interacciones generan los elementos no-diagonales de la ecuación secular para los estados de una simetría dada. Las matrices electrostáticas están tabuladas [16] para todas las configuraciones electrónicas d^n .

En el esquema de acoplamiento intermedio, tanto el término de potencial de campo cristalino como el término de repulsión inter-electrónico deben ser incluidos en el Hamiltoniano. Los estados del ion libre y los estados de campo fuerte no son diagonales en

este Hamiltoniano por lo tanto se debe resolver un determinante secular cuya magnitud aumenta con la cantidad de electrones del sistema.

La Figura 1 muestra el diagrama de correlación de Tanabe-Sugano para el ion Mn^{4+} en función de la razón entre la fuerza del campo cristalino y la repulsión inter-electrónica, representada por Dq/B . La energía del término 4F se considera como el origen de eje de la ordenada. Se aprecia que el término 4A_2 no cambia su energía al pasar del límite de campo débil al límite de campo fuerte. Se omiten los subíndices de paridad porque se consideran los estados bajo la simetría del grupo octaédrico de las rotaciones O , que no contiene el operador de inversión. Sin embargo sabemos que los estados electrónicos tienen simetría g .

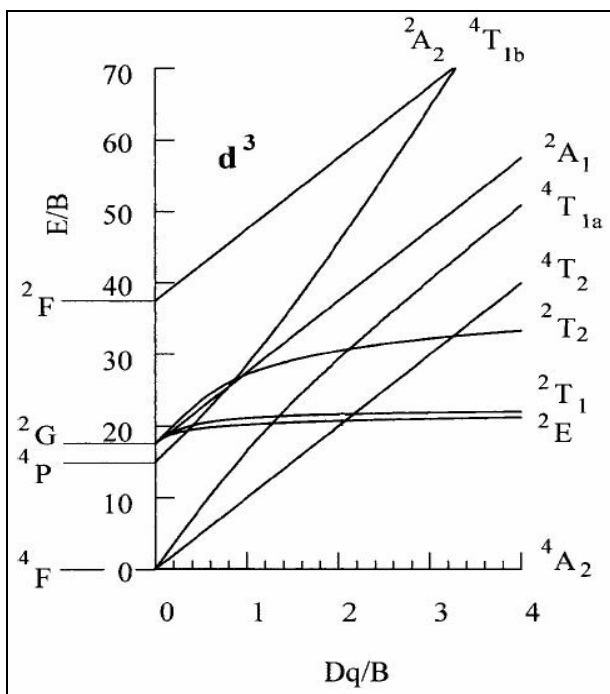


FIGURA 1. Diagrama de Tanabe-Sugano para la configuración d^3 .

ACOPLAMIENTO ESPÍN – ÓRBITA

En general, el acoplamiento espín-órbita en los metales de transición es tan pequeño comparado con el acoplamiento de campo cristalino que puede ser despreciado en una primera aproximación. Sin embargo, a medida que el estado de oxidación del metal central aumenta, el valor del parámetro monoeléctrico de acoplamiento espín-órbita ξ_{nl} aumenta.

Por lo tanto, el efecto espín-órbita puede inducir desdoblamiento incluso en el ion Mn^{4+} .

Se pueden racionalizar los desdoblamientos en forma cualitativa si utilizamos los estados de campo débil descritos por las funciones $|JM_J\rangle$, que son funciones propias del Hamiltoniano

$$\hat{H} = \sum_i h_i(i) + \sum_i \sum_{j < i} \frac{e^2}{r_i - r_j} + \sum_i \xi(r_i) \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i . \quad (2.9)$$

En este esquema, la magnitud de la interacción espín-órbita es mayor que la interacción de campo cristalino, por lo tanto se estudia la reducción de simetría desde el grupo continuo de las rotaciones SO_3 al grupo doble octaédrico O^* , que incluye las representaciones de momento angular semi-entero. Una vez se conocen los estados pertenecientes al grupo O^* , se calculan los elementos de matriz del potencial de campo cristalino V^{CF} sobre los estados $|JLS\rangle\Gamma\gamma\rangle$, donde Γ es una representación irreducible del grupo doble octaédrico.

Los términos espectroscópicos relativistas para el ion Mn^{4+} se listan en la Tabla 6 junto con sus energías en primer orden. Los estados están descritos por el número de momento angular total J . Los $(2J + 1)$ estados asociados a cada término con un valor dado de J pueden ser descompuestos en las representaciones irreducibles del grupo octaédrico doble. Para sistemas que tienen un número impar de electrones de valencia, el valor de J es semi-entero y su reducción está definida según la Tabla 10.

TABLA 5. Representaciones irreducibles que generan los $(2J + 1)$ estados del término $^{2S+1}L_J$

J	O^*
$\frac{1}{2}$	E'
$\frac{3}{2}$	U'
$\frac{5}{2}$	$E'' + U'$
$\frac{7}{2}$	$E' + E'' + U'$
$\frac{9}{2}$	$E' + 2U'$
$\frac{11}{2}$	$E' + E'' + 2U'$

Ilustremos este punto con el estado fundamental 4F . Usando los resultados de la Tabla 10, es posible puede dibujar un diagrama de niveles de energía que muestre cualitativamente el esquema de disminución de simetría para este estado.

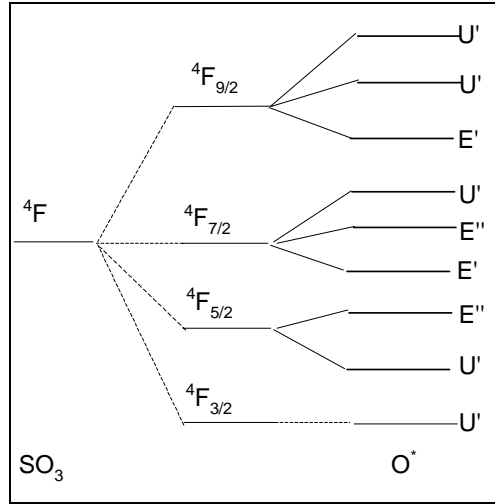


FIGURA 2. Diagrama de desdoblamiento para el término 4F hasta el grupo O^* .

No es posible usar la teoría de grupos para determinar el orden relativo de los niveles de energías en el grupo O^* . Sólo diagonalizando la matriz del Hamiltoniano

$$\hat{H} = \sum_i h_i(i) + \sum_i \sum_{j < i} \frac{e^2}{r_i - r_j} + \sum_i \xi(r_i) \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i + V^{CF}, \quad (2.10)$$

se podrán conocer las energías exactas de las transiciones posible mezcla de estados de igual simetría en segundo orden de perturbación [16].

Otra forma de tratar el problema se utiliza cuando el acoplamiento espín-órbita es relativamente pequeño comparado con la fuerza del campo cristalino. En este caso se utilizan los estados de campo fuerte $|\Gamma\gamma\rangle$ independientes del espín total, y se acoplan con la representación irreducible del espín total del estado para generar un estado que pertenece al grupo doble octaédrico.

Usaremos como ejemplo el término 4F . Sabemos que en el límite de campo fuerte este término genera los estados electrónicos 4A_2 , 4T_1 y 4T_2 , en el grupo octaédrico de las rotaciones. Podemos ver además que el momento angular de espín de estos estados es $S = 3/2$. Si observamos la Tabla 10, veremos que el estado de espín se transforma según la representación U' , en el grupo octaédrico doble. Por lo tanto, hacemos el producto directo de cada uno de los estados electrónicos con la representación del espín total, haciendo uso de la tabla de productos directos del Apéndice IX. Tenemos por ejemplo que $A_2 \times U' = U'$.

En la Figura 2 se muestra un diagrama cualitativo de este esquema de acoplamiento. Recordemos que las posiciones relativas de los niveles se obtienen diagonalizando el Hamiltoniano (2.10). Las matrices de interacción espín-órbita se encuentran tabuladas para estados de campo débil y estados de campo fuerte [16].

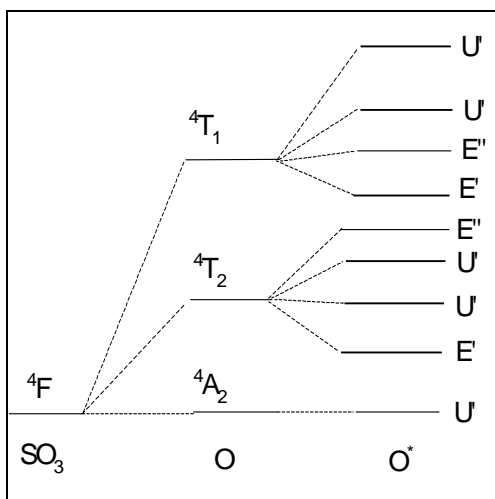


FIGURA 3. Diagrama de desdoblamiento para el término 4F hasta el grupo O^* .

Note al comparar las figuras 1 y 2, vemos que el tipo y número de estados en el grupo doble son el mismo para ambos esquemas de acoplamiento.

ACOPLAMIENTO VIBRÓNICO

Contrario al caso de un átomo, el Hamiltoniano molecular debe incluir términos correspondientes a la energía cinética de los núcleos y a la energía potencial asociada a las coordenadas nucleares. Dicho Hamiltoniano puede ser separado en un Hamiltoniano electrónico y un Hamiltoniano nuclear si se asume que la función de ondas molecular tiene la forma

$$\Psi_{n\nu}(\vec{r}, \vec{Q}) \approx \psi_n(\vec{r}, \vec{Q}) \theta_{n\nu}(\vec{Q}), \quad (2.11)$$

donde \vec{r} denota las coordenadas de los electrones y \vec{Q} denota las coordenadas de los núcleos. Estos son los estados vibrónicos en la llamada aproximación de Born-Oppenheimer. Vemos que la función de ondas vibracional $\theta_{n\nu}(\vec{Q})$ depende del conjunto de números cuánticos electrónicos, denotados por n , así como del conjunto de números cuánticos vibracionales, denotados por ν .

Las funciones de onda electrónica y vibracional satisfacen las ecuaciones de valores propios

$$[T_e + V(\vec{r}, \vec{Q})]\psi_n(\vec{r}, \vec{Q}) = U_n(\vec{Q})\psi_n(\vec{r}, \vec{Q}), \quad (2.12)$$

$$[T_N + U_n(\vec{Q})]\theta_{nv}(\vec{Q}) = E_{nv}\theta_{nv}(\vec{Q}) \quad (2.13),$$

en las cuales T_e y T_N son términos de energía cinética electrónica y nuclear, respectivamente. Tenemos además que en la aproximación dada por la ecuación (2.11), la energía potencial electrónica depende tanto de las coordenadas de los electrones como de las coordenadas nucleares. Por lo tanto, la energía de un nivel electrónico n , denotada como $U_n(\vec{Q})$, varía con el movimiento vibracional de la molécula. Más aún, el potencial que sienten los núcleos en movimiento equivale a dicha función de energía electrónica con respecto al movimiento nuclear.

La mayor complejidad en el problema electrónico-vibracional está en la forma que tiene el potencial que sienten los electrones, denotado como $V(\vec{r}, \vec{Q})$. Comúnmente se utiliza una aproximación armónica, si consideramos que los desplazamientos nucleares se alejan sólo infinitesimalmente de las coordenadas de equilibrio $\{\vec{Q}_0\}$. En la aproximación armónica, el potencial electrónico está dado por las ecuaciones

$$V(\vec{r}, \vec{Q}) \cong V(\vec{r}, \vec{Q}_0) + \sum_k V_k \bar{Q}_k + \frac{1}{2} \sum_k \omega_k^2 Q_k^2 \quad (2.14)$$

$$V_k \equiv \left(\frac{\partial V}{\partial Q_k} \right)_{Q_k} . \quad (2.15)$$

En esta aproximación, la función de onda vibracional puede ser escrita como una función de las coordenadas normales de vibración Q_k como

$$\theta_{nv}(\vec{Q}) = \prod_k \chi_{nv_k}(Q_k), \quad (2.16)$$

donde $\chi_{nv_k}(Q_k)$ es una función de onda para el oscilador armónico simple, definida en términos de los polinomios de Hermite [18].

Los modos normales de vibración pueden ser vistos como combinaciones lineales de los desplazamientos de todos los átomos de manera tal que mientras la molécula ejecuta la vibración normal, las magnitudes relativas y las direcciones de estos desplazamientos permanecen fijas, pero sus magnitudes absolutas varían periódicamente de acuerdo con la

frecuencia del modo. Correspondiente a cada modo normal k -ésimo, se define una coordenada normal Q_k .

Podemos ver que, según las ecuaciones (2.12)–(2.15), el Hamiltoniano molecular depende explícitamente de las coordenadas normales Q_k . Además, la función de onda molecular involucra polinomios de Hermite definidos sobre las coordenadas normales. Es por esto que para representar cuantitativamente los fenómenos de acoplamiento electrónico – vibracional necesitamos resolver la ecuación matricial de movimiento vibracional clásico

$$GFL = LA, \quad (2.17)$$

que permite conocer las frecuencias de vibración de cada uno de los modos normales por medio de la matriz de valores propios Λ . La matriz de vectores propios L , proporciona los coeficientes que relacionan las coordenadas cartesianas de desplazamiento nuclear con las coordenadas normales de vibración [19, 20].

Una vez que se conocen las frecuencias de los modos normales de vibración, se construyen las funciones de onda vibracionales dadas por la expresión (2.16) y se analizan las transiciones electrónicas en términos de la contribución vibracional al momento de la transición que imparte la función $\theta_{nv}(\vec{Q})$.

En la aproximación que estamos considerando, los estados electrónicos y vibracionales no son completamente separables. Si consideramos sólo los términos hasta primer orden en la energía potencial dada por la ecuación (2.14), el Hamiltoniano electrónico molecular para un complejo octaédrico es

$$\hat{H} = \hat{H}_{eff} + \hat{V}_0 + \sum_k \left(\frac{\partial \hat{V}_0}{\partial Q_k} \right) Q_k, \quad (2.18)$$

donde $\hat{V}_0 = \hat{V}_{e-e} + \hat{H}_{SO} + \hat{V}^{CF}$. Luego el término que acopla los estados electrónicos y vibracionales está dado por $\sum_k V_k Q_k$, según la notación (2.15).

CAPÍTULO III. TEORÍA FORMAL DE LA ESPECTROSCOPIA DE DOS FOTONES

El desarrollo de fuentes del tipo láser de alta potencia ha permitido a la comunidad científica acceder a la observación de procesos multifotónicos. La primera observación experimental de una absorción de dos fotones (TPA: “two photon absorption”) fue reportada por Garret [21] en el sistema $Eu^{+2} : CaF_2$. Posteriormente Axe Jr. [22] realizó un desarrollo tensorial con el objetivo de calcular los elementos de matriz no diagonales, en el caso de configuraciones del tipo j^N para iones lantánidos trivalentes positivos. El enfoque empleado por Axe Jr. es perfectamente aplicable a la teoría de experimentos de dos fotones y de dispersión Raman electrónico. En un artículo posterior, Bader y Gold [23] desarrollaron un formalismo para avanzar en la comprensión de la dependencia de la polarización de los fenómenos de absorción de dos fotones en materia condensada. Los resultados de estos autores son perfectamente aplicables al estudio de transiciones en defectos puntuales, como también transiciones de excitación banda a banda en el centro de la zona de Brillouin. En los dos casos comentados anteriormente, se han considerado solo correcciones de orden dos a las velocidades de decaimiento en procesos del tipo TPA. También resulta relevante mencionar los trabajos de Judd y Pooler [24], quienes introdujeron contribuciones de segundo orden con la inclusión de términos de interacción espín-órbita. Siguiendo este camino, Downer y Bivas [25], introdujeron correcciones de orden tres en un mecanismo de campo cristalino estático involucrando estados electrónicos intermedios y la contribución de orden cuatro, la cual es el producto de interacciones espín-órbita y de campo cristalino. Las contribuciones dinámicas de polarización de ligandos han sido consideradas en detalle por Richardson y Reid [26], los cuales demostraron que cuando se incorporan términos de orden tres, el mecanismo de polarización de ligandos produce contribuciones comparables a la de campo cristalino con referencia a estos procesos de absorción de dos fotones.

Considerando la riqueza de la información experimental y los resultados pioneros en esta área de McClure y colaboradores [6, 27], hemos decidido realizar una aplicación general con referencia a la transición ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ en experimentos de un color en un sistema del tipo MnF_6^{2-} , alojado como impureza en un cristal de estructura $Cs_2MF_6 : Mn^{4+}$. En este tipo de sistemas se escogen los iones Mn^{4+} y M^{4+} , de forma que sus radios iónicos sean similares de modo que no se rompa la simetría traslacional.

Antes de discutir el experimento realizado por McClure, desarrollaremos con cierto detalle las ecuaciones que están involucradas en la descripción de los procesos de absorción de dos fotones. En el Apéndice X se resumen los resultados del método de perturbaciones dependiente del tiempo, que permiten definir las probabilidades de transición hasta términos de segundo orden. Sin embargo, para aplicar estos resultados en los problemas espectroscópicos, es necesario tener una descripción adecuada del campo de radiación y realizar las aproximaciones necesarias para representar la interacción entre una molécula y el campo de radiación. Es por esto que en el Apéndice XI se resume el desarrollo que permite definir un Hamiltoniano de interacción.

PROBABILIDAD DE TRANSICIÓN EN PROCESOS DE UNO Y DOS FOTONES

Una vez que se tiene una expresión útil para el potencial de interacción radiación-materia dependiente del tiempo (Ver Apéndice XI), podemos utilizar las expresiones de probabilidades de transición en primer y segundo orden derivadas del método de perturbaciones dependiente del tiempo para calcular la probabilidad de transición en procesos de uno y dos fotones.

Primero consideremos un proceso de absorción de un fotón. Los estados inicial $|I\rangle$ y final $|F\rangle$ están dados por

$$|I\rangle \equiv |\varepsilon_i, n_i \hbar \omega_i\rangle \quad |F\rangle \equiv |\varepsilon_f, (n_i - 1) \hbar \omega_i\rangle \quad (3.1)$$

El lector podrá advertir que los estados corresponden a productos directos entre estados moleculares y estados del campo de radiación. En este caso consideramos una transición desde el estado electrónico $|\varepsilon_i\rangle$ al estado $|\varepsilon_f\rangle$, con la absorción de un fotón desde el haz de luz monocromática de frecuencia ω_i .

Usando la ecuación (Apéndice X),

$$W_{k \rightarrow m}^{(1)} = \left(\frac{2\pi}{\hbar} \right) |V_{mk}|^2 \delta(E_m - E_k) \quad (3.2)$$

para los estados definidos por (3.1), obtenemos que³

$$W_{I \rightarrow F}^{(1)} = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{FI}|^2 \delta(E_F - E_I) = \frac{2\pi}{\hbar^2} |V_{FI}|^2 \delta(\omega_{fi} - \omega_i) \quad (3.3)$$

³ Note que $\delta(ax) = \delta(x)/|a|$, donde $\delta(x)$ es la función delta de Dirac

Luego usamos las propiedades de los operadores de creación y aniquilación del potencial de interacción

$$V = -\sum_k (\vec{e}_k \cdot \vec{P}) \frac{e}{m} \left(\frac{2\pi\hbar}{\omega_k L^3} \right) (\hat{a}_k + \hat{a}_k^+), \quad (3.4)$$

para obtener el elemento de matriz $|V_{Fl}|^2$. Siendo $\omega_{fi} = (\varepsilon_f - \varepsilon_i)/\hbar$, tenemos que

$$W_{I \rightarrow F}^{(1)} = \left(\frac{4\pi^2 e^2}{m^2 L^3 \hbar} \right) \frac{n_l}{\omega_l} |\vec{e}_l \cdot \vec{P}_{fi}|^2 \delta(\omega_{fi} - \omega_l). \quad (3.5)$$

Considerando la expresión para el momento total de los electrones: $\vec{P}_{fi} = \left(\frac{im\omega_{fi}}{e} \right) \vec{\mu}_{fi}$,

y que $\omega_{fi} = \omega_l$, podemos expresar $W_{I \rightarrow F}^{(1)}$ en términos del momento dipolar eléctrico de la molécula como

$$W_{I \rightarrow F}^{(1)} = \left(\frac{4\pi^2 n_l \omega_l}{L^3 \hbar} \right) |\vec{e}_l \cdot \vec{\mu}_{fi}|^2 \delta(\omega_{fi} - \omega_l). \quad (3.6)$$

Para explicar las intensidades experimentales, se debe sumar sobre todos los posibles estados finales, y sobre los estados iniciales ponderados por su distribución de población inicial.

Denotamos por $W^{(1)}$ la probabilidad total de absorción de la molécula, que está dada por la expresión

$$W^{(1)} = \left(\frac{4\pi^2 c n_l \omega_l}{c L^3 \hbar} \right) \sum_i \sum_f P_i |\vec{e}_l \cdot \vec{\mu}_{fi}|^2 \delta(\omega_{fi} - \omega_l), \quad (3.7)$$

donde P_i es la distribución de población inicial del estado i -ésimo, y $\vec{\mu}_{fi} = \langle \varepsilon_f | \hat{\mu} | \varepsilon_i \rangle$.

Podemos notar que en procesos de absorción de un fotón, la probabilidad de absorción es directamente proporcional tanto a la frecuencia ω_l como a la intensidad $I_l = n_l c / L^3$, definida como el número de fotones que atraviesa una superficie unitaria por unidad de tiempo

Ahora dejaremos de lado el tratamiento de los procesos de emisión de fotones para enfocarnos en los procesos de absorción de dos fotones.

Comenzaremos derivando una expresión para la probabilidad de absorción de dos fotones distintos y luego exploraremos las reglas de selección asociadas a estas transiciones.

La Figura 4 muestra esquemáticamente cómo dos fotones con energías $\hbar\omega_1$ y $\hbar\omega_2$ son absorbidos simultáneamente por un sistema material, alcanzando la condición de resonancia $\varepsilon_f - \varepsilon_i = \hbar\omega_1 + \hbar\omega_2$.

Dado que no hay niveles energéticos entre los estados terminales ε_f y ε_i , se definen estados intermedios virtuales $|M\rangle$ y $|M'\rangle$. En el caso que exista un estado intermedio real entre los estados finales, puede haber resonancia para uno de los fotones y la diferencia de energía entre el estado inicial y el intermedio real. En el caso de haber resonancia, la probabilidad de transición entre los estados terminales se verá aumentada considerablemente.

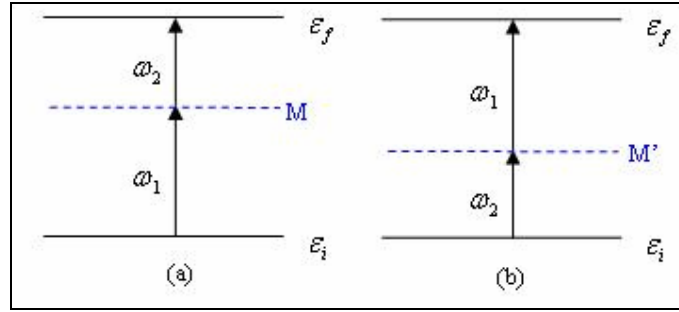


FIGURA 1. Posibilidades de absorción de dos fotones con frecuencia ω_1 y ω_2 . En azul se muestran los dos posibles estados virtuales intermedios: (a) $|M\rangle$, (b) $|M'\rangle$.

Consideremos la expresión para la probabilidad de segundo orden $W_{I \rightarrow F}^{(2)}$,

$$W_{I \rightarrow F}^{(2)} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \sum_m \frac{V_{FM} V_{MI}}{E_M - E_I} \right|^2 \delta(E_F - E_I), \quad (3.8)$$

para los estados inicial y final dados por

$$|I\rangle = |\varepsilon_i, n_1 \hbar\omega_1, n_2 \hbar\omega_2\rangle \text{ y } |F\rangle = |\varepsilon_f, (n_1 - 1) \hbar\omega_1, (n_2 - 1) \hbar\omega_2\rangle. \quad (3.9)$$

Para derivar la probabilidad de absorción de dos fotones, tenemos que considerar los estados intermedios

$$|M\rangle = |\varepsilon_m, (n_1 - 1) \hbar\omega_1, n_2 \hbar\omega_2\rangle, |M'\rangle = |\varepsilon_m, n_1 \hbar\omega_1, (n_2 - 1) \hbar\omega_2\rangle \quad (3.10)$$

Luego usamos (3.4) para evaluar los elementos de matriz en la expresión (3.8). Se suma sobre los dos estados intermedios posibles y se obtiene que

$$W_{I \rightarrow F}^{(2)} = \frac{2\pi}{\hbar^2} \left(\frac{2\pi e^2}{m^2 L^3} \right)^2 \frac{n_1 n_2}{\omega_1 \omega_2} \times \left| \sum_m \frac{(\hat{e}_2 \cdot \vec{P}_{fm})(\hat{e}_1 \cdot \vec{P}_{mi})}{\omega_{mi} - \omega_1} + \frac{(\hat{e}_1 \cdot \vec{P}_{fm})(\hat{e}_2 \cdot \vec{P}_{mi})}{\omega_{mi} - \omega_2} \right|^2 \delta(\omega_{fi} - \omega_1 - \omega_2) \quad (3.11)$$

Podemos notar que $W_{I \rightarrow F}^{(2)}$ es proporcional a la intensidad cada haz de frecuencias ω_1 y ω_2 . Además, el denominador de cada término de la sumatoria nos indica que la probabilidad se verá incrementada si se cumple la condición de resonancia $\omega_{mi} = \omega_j$, con $j = 1, 2$. Estas características son útiles cuando se analizan espectros de absorción de dos fotones de átomos o moléculas.

En experimentos de un color, los dos fotones son indistinguibles. Por lo tanto el término de interacción radiación-materia se reduce a un solo término de la forma

$$W_{I \rightarrow F}^{(2)} \approx \left| \sum_m \frac{(\hat{e} \cdot \vec{P}_{fm})(\hat{e} \cdot \vec{P}_{mi})}{\omega_{mi} - \omega} \right|^2 \quad (3.12)$$

TEORÍA DE ABSORCIÓN DE DOS FOTONES EN IONES COMPLEJOS

En una primera aproximación, Göppert-Mayer [1] y posteriormente Axe Jr. [22] desarrollaron una teoría de dos fotones que sólo incluye términos de segundo orden de perturbación, como lo hemos desarrollado en la sección anterior. A continuación discutiremos con algo de detalle esta aproximación y posteriormente mencionaremos las formas de expandir este tratamiento, haciendo referencia al experimento de McClure en el complejo hexafluoruro de manganeso (IV).

Consideremos dos haces de luz de alta intensidad que inciden sobre una muestra cristalina. Uno de los haces está compuesto por fotones con energía $\hbar\omega_1$ y dirección de polarización \hat{e}_1 . El otro se compone de fotones con energía $\hbar\omega_2$ y dirección de polarización \hat{e}_2 . Ambos haces de luz tienen direcciones de propagación distintas con respecto a un sistema de referencia definido en el cristal.

En muchas situaciones de interés espectroscópico, el sólido adquiere propiedades luminiscentes debido a la presencia de impurezas en la estructura cristalina. Las impurezas son generalmente iones de metales de transición, lantánidos o actínicos. Un ejemplo de este tipo es el cristal $Cs_2MF_6 : Mn^{4+}$, donde $M = Si, Ge$. En este tipo de cristales, el ion Mn^{4+} ocupa aleatoriamente el sitio del ion M^{4+} dada la semejanza de sus radios iónicos. El

complejo MnF_6^{2-} es el centro de la actividad luminiscente, debido a que la interacción del campo de radiación con este complejo tiene una mayor probabilidad de originar transiciones electrónicas.

Sean $\hat{e}_1 = (l_1, m_1, n_1)$ y $\hat{e}_2 = (l_2, m_2, n_2)$, definidos con respecto al sistema de referencia molecular centrado en el ion Mn^{4+} . El coeficiente de absorción de dos fotones dado por la ecuación (3.11) es proporcional a

$$|M_{TPA}|^2 = \left| \sum_m \frac{\langle \varepsilon_f | \hat{e}_1 \cdot \bar{\mu}_M | \varepsilon_m \rangle \langle \varepsilon_m | \hat{e}_2 \cdot \bar{\mu}_M | \varepsilon_i \rangle}{E_m - E_i - \hbar\omega_2} + \frac{\langle \varepsilon_f | \hat{e}_2 \cdot \bar{\mu}_M | \varepsilon_m \rangle \langle \varepsilon_m | \hat{e}_1 \cdot \bar{\mu}_M | \varepsilon_i \rangle}{E_m - E_i - \hbar\omega_1} \right|^2 \quad (3.13)$$

donde $\bar{\mu}_M$ es el momento dipolar eléctrico del metal central.

Introducimos la cantidad

$$\Lambda(\omega_\alpha) = \sum_m \frac{|\langle \varepsilon_m | \varepsilon_m \rangle|}{E_m - E_i - \hbar\omega_\alpha}, \quad (3.14)$$

luego

$$M_{TPA} = \langle \varepsilon_f | (\hat{e}_1 \cdot \bar{\mu}_M) \Lambda(\omega_2) (\hat{e}_2 \cdot \bar{\mu}_M) | \varepsilon_i \rangle + \langle \varepsilon_f | (\hat{e}_2 \cdot \bar{\mu}_M) \Lambda(\omega_1) (\hat{e}_1 \cdot \bar{\mu}_M) | \varepsilon_i \rangle. \quad (3.15)$$

Ahora definimos las cantidades

$$\Lambda_+ = \Lambda(\omega_2) + \Lambda(\omega_1) \text{ y } \Lambda_- = \Lambda(\omega_2) - \Lambda(\omega_1), \quad (3.16)$$

lo que implica que

$$\Lambda(\omega_2) = \frac{1}{2}[\Lambda_+ + \Lambda_-] \text{ y } \Lambda(\omega_1) = \frac{1}{2}[\Lambda_+ - \Lambda_-]. \quad (3.17)$$

Usando la expresión (3.16) junto con el hecho que $[\hat{e}, \bar{\mu}] = 0$ podemos reescribir (3.15) como

$$M_{TPA} = \frac{1}{2} \langle \varepsilon_f | \hat{e}_1 \cdot \bar{\mu}_M \Lambda_+ \bar{\mu}_M \cdot \hat{e}_2 + \hat{e}_2 \cdot \bar{\mu}_M \Lambda_+ \bar{\mu}_M \cdot \hat{e}_1 | \varepsilon_i \rangle + \frac{1}{2} \langle \varepsilon_f | \hat{e}_1 \cdot \bar{\mu}_M \Lambda_- \bar{\mu}_M \cdot \hat{e}_2 - \hat{e}_2 \cdot \bar{\mu}_M \Lambda_- \bar{\mu}_M \cdot \hat{e}_1 | \varepsilon_i \rangle. \quad (3.18)$$

Cada término en (3.18) puede expresarse en términos de las componentes del producto $\bar{\mu} \cdot \Lambda_\pm \cdot \bar{\mu}$. Las nueve componentes de este producto escalar pueden escribirse en forma matricial. De esta manera escribimos, por ejemplo, el producto $\hat{e}_1 \cdot \bar{\mu}_M \Lambda_+ \bar{\mu}_M \cdot \hat{e}_2$ como

$$\hat{e}_1 \cdot \bar{\mu}_M \Lambda_+ \bar{\mu}_M \cdot \hat{e}_2 = \begin{pmatrix} l_1 & m_1 & n_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \bar{\mu}_x \Lambda_+ \bar{\mu}_x & \bar{\mu}_x \Lambda_+ \bar{\mu}_y & \bar{\mu}_x \Lambda_+ \bar{\mu}_z \\ \bar{\mu}_y \Lambda_+ \bar{\mu}_x & \bar{\mu}_y \Lambda_+ \bar{\mu}_y & \bar{\mu}_y \Lambda_+ \bar{\mu}_z \\ \bar{\mu}_z \Lambda_+ \bar{\mu}_x & \bar{\mu}_z \Lambda_+ \bar{\mu}_y & \bar{\mu}_z \Lambda_+ \bar{\mu}_z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_2 \\ m_2 \\ n_2 \end{pmatrix}.$$

Para simplificar las expresiones definimos las cantidades

$$\alpha_{ij} = \mu_i \Lambda_+ \mu_j \quad \text{y} \quad \beta_{ij} = \mu_i \Lambda_- \mu_j, \quad \text{con} \quad i, j = x, y, z \quad . \quad (3.19)$$

Luego reescribimos M_{TPA} dado por (3.18) como

$$\begin{aligned} M_{TPA} &= \frac{1}{2} \langle \varepsilon_f | \hat{e}_1 \cdot \hat{\alpha} \cdot \hat{e}_2 + \hat{e}_2 \cdot \hat{\alpha} \cdot \hat{e}_1 + \hat{e}_1 \cdot \hat{\beta} \cdot \hat{e}_2 - \hat{e}_2 \cdot \hat{\beta} \cdot \hat{e}_1 | \varepsilon_i \rangle \\ &= \frac{1}{2} \langle \varepsilon_f | \begin{pmatrix} l_1 & m_1 & n_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_2 \\ m_2 \\ n_2 \end{pmatrix} + \dots - \begin{pmatrix} l_2 & m_2 & n_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \beta_{xx} & \beta_{xy} & \beta_{xz} \\ \beta_{yx} & \beta_{yy} & \beta_{yz} \\ \beta_{zx} & \beta_{zy} & \beta_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_1 \\ m_1 \\ n_1 \end{pmatrix} | \varepsilon_i \rangle \end{aligned}$$

Por definición de triple producto matricial tenemos que

$$\begin{aligned} [\hat{e}_1 \cdot \hat{\alpha} \cdot \hat{e}_2]_{ij} &= a_{ij}^{(1)} = \sum_{k,l} e_{ik}^1 \alpha_{kl} e_{lj}^2 \\ [\hat{e}_2 \cdot \hat{\alpha} \cdot \hat{e}_1]_{ij} &= a_{ij}^{(2)} = \sum_{k,l} e_{ik}^2 \alpha_{kl} e_{lj}^1 \\ [\hat{e}_1 \cdot \hat{\beta} \cdot \hat{e}_2]_{ij} &= b_{ij}^{(1)} = \sum_{k,l} e_{ik}^1 \beta_{kl} e_{lj}^2 \\ [\hat{e}_2 \cdot \hat{\beta} \cdot \hat{e}_1]_{ij} &= b_{ij}^{(2)} = \sum_{k,l} e_{ik}^2 \beta_{kl} e_{lj}^1 \end{aligned} \quad . \quad (3.20)$$

Los únicos elementos no-nulos del producto triple son $a_{11}^{(1)}$, $a_{11}^{(2)}$, $b_{11}^{(1)}$ y $b_{11}^{(2)}$, puesto que el resultado para cada factor es un escalar. De esta forma M_{TPA} queda

$$\begin{aligned} M_{TPA} &= \frac{1}{2} \langle \varepsilon_f | a_{11}^{(1)} + a_{11}^{(2)} + b_{11}^{(1)} - b_{11}^{(2)} | \varepsilon_i \rangle \\ &= \frac{1}{2} \langle \varepsilon_f | (l_1 l_2 + l_2 l_1) \alpha_{xx} + (l_1 m_2 + l_2 m_1) (\alpha_{xy} + \alpha_{yx}) + (l_1 n_2 + l_2 n_1) (\alpha_{xz} + \alpha_{zx}) \\ &\quad + (m_1 m_2 + m_2 m_1) \alpha_{yy} + (m_1 n_2 + m_2 n_1) (\alpha_{yz} + \alpha_{zy}) \\ &\quad + (n_1 n_2 + n_2 n_1) \alpha_{zz} + (l_1 m_2 - l_2 m_1) (\beta_{xy} - \beta_{yx}) \\ &\quad + (l_1 n_2 - l_2 n_1) (\beta_{xz} - \beta_{zx}) + (m_1 n_2 - m_2 n_1) (\beta_{yz} - \beta_{zy}) | \varepsilon_i \rangle \end{aligned} \quad . \quad (3.21)$$

Para llegar a la forma definitiva del momento de transición de dos fotones M_{TPA} , definimos las cantidades

$$\begin{aligned} A_{ij} &= \frac{1}{2} (\alpha_{ij} + \alpha_{ji}) \\ B_x &= \frac{1}{2} (\beta_{yz} - \beta_{zy}) \\ B_y &= \frac{1}{2} (\beta_{zx} - \beta_{xz}) \\ B_z &= \frac{1}{2} (\beta_{xy} - \beta_{yx}) \end{aligned} \quad (3.22)$$

con $i, j = x, y, z$. Luego, la ecuación (3.21) queda

$$M_{TPA} = \langle \varepsilon_f | l_1 l_2 A_{xx} + (l_1 m_2 + l_2 m_1) A_{xy} + (l_1 n_2 + l_2 n_1) A_{xz} + m_1 m_2 A_{yy} + (m_1 n_2 + m_2 n_1) A_{yz} \\ + n_1 n_2 A_{zz} + (l_1 m_2 - l_2 m_1) B_z - (l_1 n_2 - l_2 n_1) B_y + (m_1 n_2 - m_2 n_1) B_x | \varepsilon_i \rangle. \quad (3.23)$$

Así obtenemos una forma compacta para M_{TPA} dada por

$$M_{TPA} = \langle \varepsilon_f | \hat{e}_1 \cdot \hat{T} \cdot \hat{e}_2 | \varepsilon_i \rangle, \quad (3.24)$$

donde \hat{e}_1 y \hat{e}_2 son vectores fila y columna, respectivamente, y el operador tensorial \hat{T} se escribe como la suma de una parte simétrica y una antisimétrica

$$\hat{T} = \begin{pmatrix} A_{xx} & A_{xy} + B_z & A_{xz} - B_y \\ A_{xy} - B_z & A_{yy} & A_{yz} + B_x \\ A_{xz} + B_y & A_{yz} - B_x & A_{zz} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A_{xx} & A_{xy} & A_{xz} \\ A_{xy} & A_{yy} & A_{yz} \\ A_{xz} & A_{yz} & A_{zz} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & B_z & -B_y \\ -B_z & 0 & B_x \\ B_y & -B_x & 0 \end{pmatrix}. \quad (3.25)$$

Ahora usamos las definiciones (3.14), (3.19) y (3.22), para escribir el tensor \hat{T} en términos de las componentes del momento dipolar del metal, obteniéndose

$$\hat{T} = \begin{pmatrix} \sum_m \left\{ \frac{\mu_x | \varepsilon_m \rangle \langle \varepsilon_m | \mu_x}{E_m - E_i - \hbar \omega_2} + \frac{\mu_x | \varepsilon_m \rangle \langle \varepsilon_m | \mu_x}{E_m - E_i - \hbar \omega_1} \right\} & \sum_m \left\{ \frac{\mu_x | \varepsilon_m \rangle \langle \varepsilon_m | \mu_y}{E_m - E_i - \hbar \omega_2} + \frac{\mu_y | \varepsilon_m \rangle \langle \varepsilon_m | \mu_x}{E_m - E_i - \hbar \omega_1} \right\} & \sum_m \left\{ \frac{\mu_x | \varepsilon_m \rangle \langle \varepsilon_m | \mu_z}{E_m - E_i - \hbar \omega_2} + \frac{\mu_z | \varepsilon_m \rangle \langle \varepsilon_m | \mu_x}{E_m - E_i - \hbar \omega_1} \right\} \\ \sum_m \left\{ \frac{\mu_y | \varepsilon_m \rangle \langle \varepsilon_m | \mu_x}{E_m - E_i - \hbar \omega_2} + \frac{\mu_x | \varepsilon_m \rangle \langle \varepsilon_m | \mu_y}{E_m - E_i - \hbar \omega_1} \right\} & \sum_m \left\{ \frac{\mu_y | \varepsilon_m \rangle \langle \varepsilon_m | \mu_y}{E_m - E_i - \hbar \omega_2} + \frac{\mu_y | \varepsilon_m \rangle \langle \varepsilon_m | \mu_y}{E_m - E_i - \hbar \omega_1} \right\} & \sum_m \left\{ \frac{\mu_y | \varepsilon_m \rangle \langle \varepsilon_m | \mu_z}{E_m - E_i - \hbar \omega_2} + \frac{\mu_z | \varepsilon_m \rangle \langle \varepsilon_m | \mu_y}{E_m - E_i - \hbar \omega_1} \right\} \\ \sum_m \left\{ \frac{\mu_z | \varepsilon_m \rangle \langle \varepsilon_m | \mu_x}{E_m - E_i - \hbar \omega_2} + \frac{\mu_x | \varepsilon_m \rangle \langle \varepsilon_m | \mu_z}{E_m - E_i - \hbar \omega_1} \right\} & \sum_m \left\{ \frac{\mu_z | \varepsilon_m \rangle \langle \varepsilon_m | \mu_y}{E_m - E_i - \hbar \omega_2} + \frac{\mu_y | \varepsilon_m \rangle \langle \varepsilon_m | \mu_z}{E_m - E_i - \hbar \omega_1} \right\} & \sum_m \left\{ \frac{\mu_z | \varepsilon_m \rangle \langle \varepsilon_m | \mu_z}{E_m - E_i - \hbar \omega_2} + \frac{\mu_z | \varepsilon_m \rangle \langle \varepsilon_m | \mu_z}{E_m - E_i - \hbar \omega_1} \right\} \end{pmatrix}$$

Designaremos como T_{ij} con $i, j = 1, 2, 3$, a cada uno de las componentes de la matriz de \hat{T} . Para encontrar el valor de M_{TPA} y en definitiva la probabilidad de absorción de dos fotones por un sistema molecular, será necesario evaluar todos los elementos de matriz $\langle \varepsilon_f | T_{ij} | \varepsilon_i \rangle$ que sean distintos de cero. Para hacer esto se utilizará un formalismo simetrizado en el cual las funciones propias moleculares, el operador electrónico \hat{T} y los operadores del campo de radiación \hat{e}_1 y \hat{e}_2 son expresados como bases de las representaciones irreducibles del grupo puntual de la molécula donde se produce la transición electrónica.

Etiquetamos los estados $|\varepsilon_f\rangle$ y $|\varepsilon_i\rangle$ como $|\Gamma_1 \gamma_1\rangle$ y $|\Gamma_2 \gamma_2\rangle$, respectivamente. Según esta notación, Γ_i es la representación irreducible del grupo puntual molecular para la cual la función propia $|\Gamma_i \gamma_i\rangle$ es base, y γ_i es la componente de ese conjunto base.

Es conveniente hacer dos aproximaciones: (1) Los estados intermedios $|\varepsilon_m\rangle$ cumplen con la condición de clausura $\sum_m |\varepsilon_m\rangle\langle\varepsilon_m| = \hat{1}$. (2) Las diferencias de energías $E_m - E_i - \hbar\omega_\alpha$ son constantes para cada valor de m y equivalen a una diferencia de energía efectiva ΔE . Así podemos expresar, por ejemplo, el elemento de matriz T_{12} como

$$T_{12} = \Delta E^{-1}(\mu_x \mu_y + \mu_y \mu_x). \quad (3.26)$$

Análogamente al acoplamiento de dos momentos angulares por medio de los coeficientes de Clebsh-Gordan (Ver Apéndice I), podemos acoplar los tensores de rango uno correspondientes a las componentes del momento dipolar eléctrico.

Sea $\mu_{\gamma_i}^{\Gamma_i}$ un tensor de rango uno y O_γ^Γ un tensor de momento dipolar eléctrico en la representación acoplada definido por

$$O_\gamma^\Gamma = \sum_{\gamma_1 \gamma_2} \langle \Gamma_1 \gamma_1 \Gamma_2 \gamma_2 | \Gamma \gamma \rangle \mu_{\gamma_1}^{\Gamma_1} \mu_{\gamma_2}^{\Gamma_2}, \quad (3.27)$$

donde Γ_1, Γ_2 son las representaciones irreducibles según las cuales se transforman los operadores de momento dipolar eléctrico, γ_1 y γ_2 son sus respectivas componentes, Γ es una representación que aparezca en el producto directo $\Gamma_1 \times \Gamma_2$, γ es su respectiva componente y $\langle \Gamma_1 \gamma_1 \Gamma_2 \gamma_2 | \Gamma \gamma \rangle$ es el coeficiente de acoplamiento.

Dado que la molécula MnF_6^{2-} pertenece al grupo puntual O_h , y al hecho que un tensor de rango uno en coordenadas cartesianas se transforma como las coordenadas x y z , vemos que los operadores μ_x, μ_y y μ_z se transforman como la representación irreducible T_1 (Ver Apéndice VIII). El producto directo $T_1 \times T_1$ se descompone en $A_1 + E + T_1 + T_2$, por lo tanto la ecuación (3.27) queda

$$O_\gamma^\Gamma = \lambda(\Gamma)^{1/2} (-1)^{\Gamma+\gamma^+} \sum_{\gamma_1 \gamma_2} V \begin{pmatrix} T_1 & T_1 & \Gamma \\ \gamma_1 & \gamma_2 & \gamma^+ \end{pmatrix} \mu_{\gamma_1}^{T_1} \mu_{\gamma_2}^{T_1}, \quad (3.28)$$

donde $\Gamma = A_1, E, T_1, T_2$. Para obtener (3.28) hemos usado que

$$\langle \Gamma_1 \gamma_1 \Gamma_2 \gamma_2 | \Gamma \gamma \rangle = (-1)^{2\Gamma_2} \lambda(\Gamma)^{1/2} (-1)^{\Gamma+\gamma^+} V \begin{pmatrix} \Gamma_1 & \Gamma_2 & \Gamma \\ \gamma_1 & \gamma_2 & \gamma^+ \end{pmatrix}, \quad (3.29)$$

con $(-1)^{2T_1} = 1$.

Reemplazando los valores de los coeficientes V y los factores de fase apropiados [28], se obtienen las expresiones para los operadores electrónicos O_λ^Γ que se muestran en la Tabla 8.

TABLA 1. Operadores O_γ^Γ en coordenadas esféricas.

$$\begin{aligned}
O_a^{A_1} &= \frac{1}{\sqrt{3}}(\mu_{+1}\mu_{-1} - \mu_0\mu_0 + \mu_{-1}\mu_{+1}) \\
O_\theta^E &= \frac{1}{\sqrt{6}}(\mu_{+1}\mu_{-1} + 2\mu_0\mu_0 + \mu_{-1}\mu_{+1}) \\
O_\varepsilon^E &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\mu_{+1}\mu_{+1} + \mu_{-1}\mu_{-1}) \\
O_{+1}^{T_1} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\mu_{+1}\mu_0 - \mu_0\mu_{+1}) \\
O_0^{T_1} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\mu_{+1}\mu_0 - \mu_0\mu_{+1}) \\
O_{-1}^{T_1} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\mu_0\mu_{-1} - \mu_{-1}\mu_0) \\
O_{+1}^{T_2} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\mu_0\mu_{-1} + \mu_{-1}\mu_0) \\
O_0^{T_2} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\mu_{+1}\mu_{+1} - \mu_{-1}\mu_{-1}) \\
O_{-1}^{T_2} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\mu_{+1}\mu_{-1} + \mu_{-1}\mu_{+1})
\end{aligned}$$

En experimentos de dos fotones y dos colores, cada factor del producto $\mu_i\mu_j$ corresponde a un momento dipolar asociado a la interacción con uno de los dos fotones. Se considera que los momentos dipolares actúan sobre espacios distintos de modo que un producto del tipo

$$\mu_i(1)\mu_j(2) - \mu_j(1)\mu_i(2)$$

no es necesariamente nulo.

Podemos detenernos un momento para señalar un punto importante respecto a las reglas de selección. Supongamos que en un experimento de doble haz queremos provocar la transición ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$. Si la aproximación de clausura es válida, para que haya transición es necesario que la integral electrónica (ecuación 3.24)

$$\langle {}^4T_{2g} | \hat{T} | {}^4A_{2g} \rangle,$$

no se anule. La tabla de productos directos en el grupo octaédrico (Apéndice IX) nos dice que el tensor electrónico \hat{T} debe tener simetría T_{1g} . Sin embargo, si los dos fotones son distinguibles, el resultado de la Tabla 11 nos muestra que el tensor electrónico es idénticamente cero. Esto significa que, según la teoría de segundo orden, no se observaría la transición ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$.

Para finalizar el desarrollo podemos expresar los operadores O_γ^Γ en coordenadas cartesianas usando las ecuaciones de transformación

$$\begin{aligned} |\Gamma_x\rangle &= \frac{i}{\sqrt{2}}(|\Gamma_{+1}\rangle - |\Gamma_{-1}\rangle) \\ |\Gamma_y\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|\Gamma_{+1}\rangle + |\Gamma_{-1}\rangle) \\ |\Gamma_z\rangle &= -i|\Gamma_0\rangle \end{aligned} \quad (3.30)$$

En la Tabla 9 se muestran los operadores electrónicos O_γ^Γ en coordenadas cartesianas.

TABLA 2. Operadores O_γ^Γ en coordenadas cartesianas.

$$\begin{aligned} O_a^{A_1} &= \frac{1}{\sqrt{3}}(\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2) \\ O_\theta^E &= \frac{1}{\sqrt{6}}(\mu_x^2 + \mu_y^2 - 2\mu_z^2) \\ O_\epsilon^E &= \frac{1}{\sqrt{2}}(-\mu_x^2 + \mu_y^2) \\ O_x^{T_1} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(-\mu_y\mu_z + \mu_z\mu_y) \\ O_y^{T_1} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\mu_x\mu_z - \mu_z\mu_x) \\ O_z^{T_1} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(-\mu_x\mu_y + \mu_y\mu_x) \\ O_x^{T_2} &= -\frac{1}{\sqrt{2}}(\mu_y\mu_z + \mu_z\mu_y) \\ O_y^{T_2} &= -\frac{1}{\sqrt{2}}(\mu_x\mu_z + \mu_z\mu_x) \\ O_z^{T_2} &= -\frac{1}{\sqrt{2}}(\mu_x\mu_y + \mu_y\mu_x) \end{aligned}$$

Para finalizar esta sección, reescribiremos la ecuación (3.24) en una forma más apropiada para el cálculo de M_{TPA} .

Usando la representación acoplada de los momentos dipolares eléctricos, dada por el operador O_γ^Γ , podemos escribir la ecuación (3.24) como

$$\begin{aligned} M_{TPA} &= \langle \mathcal{E}_f | \sum_{\Gamma, \gamma} \hat{e}(\Gamma, \gamma) O_\gamma^\Gamma | \mathcal{E}_i \rangle \\ &= \sum_{\Gamma, \gamma} \langle R(\mathcal{E}_f) | \hat{e}(\Gamma, \gamma) | R(\mathcal{E}_i) \rangle \langle \mathcal{E}_f | O_\gamma^\Gamma | \mathcal{E}_i \rangle, \end{aligned} \quad (3.30)$$

donde $|R\rangle$ representa estados propios del campo de radiación, que son acoplados por los operadores de campo eléctrico \hat{e} , que aquí se expresan en una forma adaptada por simetría $\hat{e}(\Gamma, \gamma)$.

Para una transición particular $|\Gamma_1\gamma_1\rangle \rightarrow |\Gamma_2\gamma_2\rangle$ en experimentos de un haz de luz monocromático, la ecuación (3.30) queda

$$\begin{aligned} M_{TPA} &= \sum_{\Gamma,\gamma} \langle R(1) | \hat{e}(\Gamma,\gamma) | R(2) \rangle \langle \Gamma_1\gamma_1 | O_\gamma^\Gamma | \Gamma_2\gamma_2 \rangle \\ &= \sum_{\Gamma,\gamma} (-1)^{\Gamma_1+\gamma_1} V \begin{pmatrix} \Gamma_1 & \Gamma_2 & \Gamma \\ \gamma_1 & \gamma_2 & \gamma^+ \end{pmatrix} \langle \Gamma_1 || O_\gamma^\Gamma || \Gamma_2 \rangle \langle R(1) | \hat{e}(\Gamma,\gamma) | R(2) \rangle \end{aligned} \quad (3.31)$$

En la segunda igualdad hemos usado el Teorema de Wigner-Eckart simetrizado. Este separa el elemento de matriz de un tensor cualquiera en el producto de una componente geométrica, dada por el símbolo V , y de una componente dinámica que depende sólo de las representaciones irreducibles de los estados terminales, dada por el elemento de matriz reducido $\langle \Gamma_1 || O_\gamma^\Gamma || \Gamma_2 \rangle$, independiente de las componentes de cada representación.

En el Apéndice XII se desarrolla con mayor detalle la teoría de segundo orden para un experimento de dos fotones indistinguibles. Estos experimentos mono-haz son los que presentan menor dificultad experimental y por eso es recomendable estudiarlos con más detención.

APLICACIONES PARA LA TRANSICIÓN ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ EN EL COMPLEJO MnF_6^{2-} .

Es espectro electrónico de iones metálicos de transición en ambientes simétricos son complejos debido a los numerosos falsos orígenes causados por acoplamiento vibrónico. Las transiciones $d \rightarrow d$ están prohibidas para procesos de un fotón porque son *par* \rightarrow *par*. Sin embargo, las transiciones de dos fotones están permitidas y los falsos orígenes causados por modos de vibración impar no están presentes en el espectro. En este sentido, los espectros de uno y dos fotones son complementarios en el mismo sentido que los son la espectroscopía infrarroja con la espectroscopía Raman.

Analicemos el espectro de dos fotones del compuesto $Cs_2GeF_6 : Mn^{4+}$, comparándolo con el espectro de un fotón [27]. En este sistema, el ion manganeso IV (d^3) ocupa los sitios del ion germanio (IV) (d^{10}) y es coordinado octaédricamente por los iones fluoruro, como se muestra en la Figura 5. El espectro visible y ultravioleta cercano del ion Mn(IV) consiste por completo de transiciones $d \rightarrow d$. Una forma simple de intentar la comprensión de estos sistemas consiste considerar que las vibraciones internas del grupo MnF_6^{2-} estén desacopladas de las vibraciones de la red. Sin embargo, un estudio detallado de los espectros de uno y dos fotones demuestra que esta aproximación no es completamente válida.

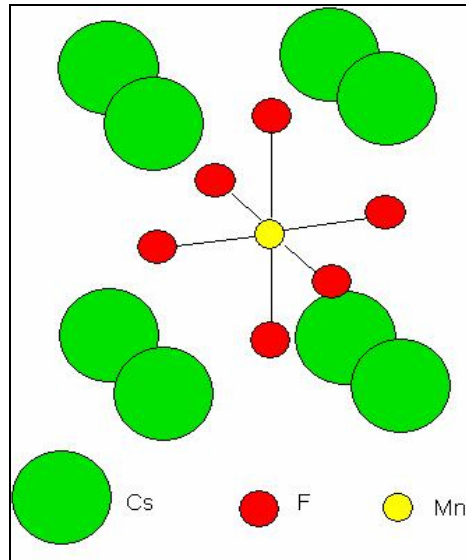


FIGURA 2. Diagrama de la red cúbica $Cs_2GeF_6 : Mn^{4+}$. (Radio $Mn^{4+} = 0.67 \text{ \AA}$)

El diagrama de niveles de energías para el ion MnF_6^{2-} en el cristal, se muestra en la Figura 6. Para interpretar el espectro se realiza un cálculo completo de campo cristalino con contribución espín-órbita [27]. Los parámetros utilizados en el cálculo fueron: $\Delta = 21.850 \text{ cm}^{-1}$, $B = 500 \text{ cm}^{-1}$, $C = 4.042 \text{ cm}^{-1}$ y $\xi = 80 \text{ cm}^{-1}$.

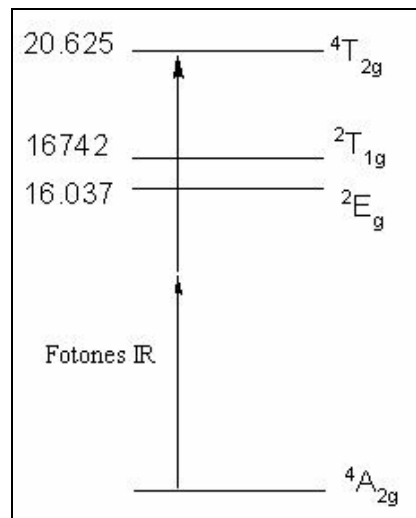


FIGURA 3. Diagrama de energía del ion MnF_6^{2-} en el cristal.

El espectro de dos fotones es de hecho un espectro de excitación que se obtiene al registrar la fluorescencia del ion MnF_6^{2-} [27], que se distribuye sobre el rango de energías entre los 16.037 cm^{-1} a los 16.900 cm^{-1} . El máximo de intensidad está entre los 16.260 y los 16.380 cm^{-1} . Los fotones que interactúan con el sistema, que tienen la mitad de la energía de excitación, están entre los 8.000 y los 15.000 cm^{-1} . Por lo tanto, se necesita una fuente intensa de fotones en el infrarrojo cercano para observar una transición en el ultravioleta. Los espectros fueron tomados a una temperatura del cristal de 10 K .

En la Figura 7 se muestran los primeros 800 cm^{-1} de la transición ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$. El origen de la transición se encuentra alrededor de los 20.625 cm^{-1} , y está seguida por una serie de bandas correspondientes a modos de vibración par.

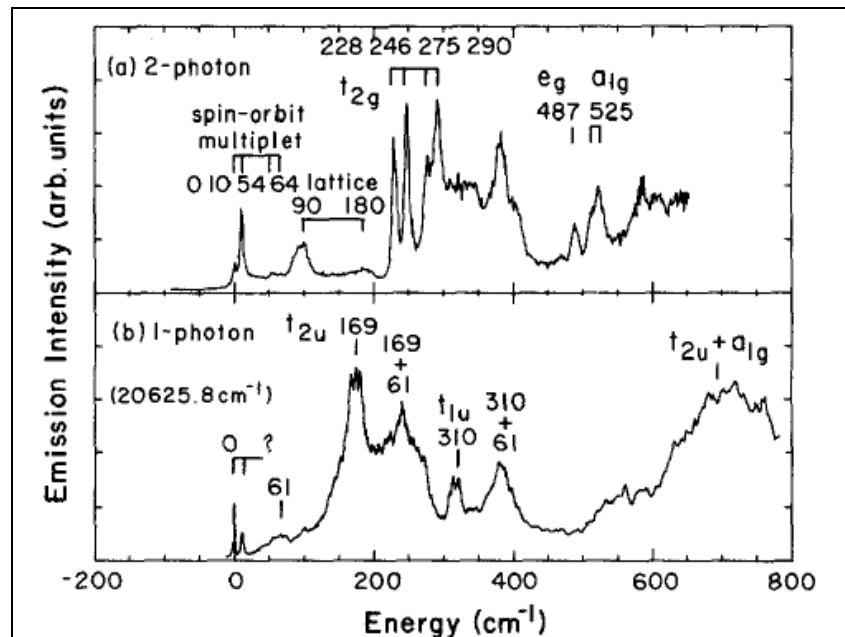


FIGURA 4. Los primeros 800 cm^{-1} del espectro de $Cs_2GeF_6 : Mn^{4+}$ mostrando el multiplete en el origen, el multiplete vibracional t_{2g} , la vibración e_g y la vibración a_{1g} .

Inmediatamente después del cuarteto en el origen de la transición se aprecian dos bandas pequeñas que son asignadas a vibraciones de red. Posteriormente se evidencia un intenso multiplete que aparece en la zona esperada para una vibración t_{2g} . La estructura de multiplete se debería a la interacción vibrónica entre el multiplete ${}^4T_{2g}$ con el modo t_{2g} . Finalmente a los 487 y 525 cm^{-1} se observan las vibraciones e_g y a_{1g} , respectivamente.

Al comparar con el espectro de un fotón, vemos una relativa simplificación en el espectro de dos fotones. El espectro de un fotón es complicado por las vibraciones impares del complejo octaédrico, que se acoplan con las vibraciones impares del contra-ion Cs^{+1} .

Se puede demostrar [20] que la descomposición de los modos normales de vibración del complejo octaédrico se reduce a las representaciones irreducibles

$$\Gamma_{vib} = a_{1g}(v_1) + e_g(v_2) + t_{1u}(v_3) + t_{1u}(v_4) + t_{2g}(v_5) + t_{2u}(v_6).$$

En el espectro de un fotón se observan las bandas asociadas con los modos impares de vibración, y en el espectro de dos fotones las vibraciones pares. La mutua exclusión de los modos pares e impares puede verse claramente en la transición al primer estado excitado (${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2E_g$), que se muestra en la Figura 8.

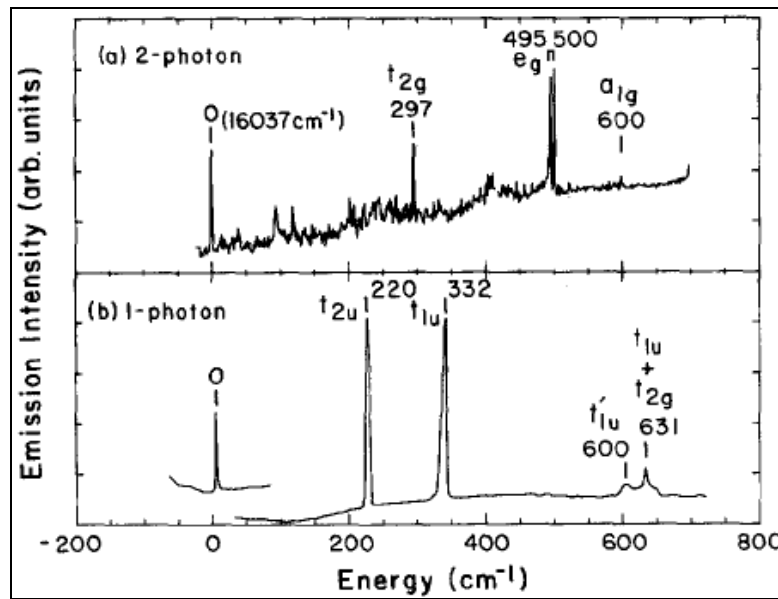


FIGURA 5. Comparación entre el espectro de 2-F. y de 1-F. para la transición ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2E_g$ en el sistema $Cs_2GeF_6 : Mn^{4+}$

REGLAS DE SELECCIÓN

Será de gran utilidad comparar los mecanismos para la transición ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ en espectroscopía de uno y dos fotones. En las transiciones de un fotón tenemos que las vibraciones t_{1u} y t_{2u} actúan como promotores de una transición electrónica prohibida entre estados de la misma paridad. Si en el Hamiltoniano se considera, además del término de interacción radiación-materia, una perturbación debida al término de acoplamiento vibrónico, la teoría de perturbación de segundo orden predice que los elementos de matriz relevantes tienen la forma

$$\langle A_{2g} | \bar{\mu} | m \rangle \langle m | \left(\frac{\partial H_0}{\partial Q_{t_{1u}}} \right) | T_{2g} \rangle Q_{t_{1u}},$$

donde m puede ser un estado intermediario T_{2u} y $Q_{t_{1u}}$ representa la coordenada normal asociada al modo normal de simetría t_{1u} .

Hay nueve componentes del producto de los operadores, que pueden ser escritos como xV_y , yV_x , etc., de manera análoga al producto desarrollado anteriormente para el operador \hat{T} . Representamos por x a una componente del vector momento dipolar eléctrico y por V_y a la componente del operador vibrónico $(\partial H_0 / \partial Q_y) Q_y$. En la aproximación de clausura los estados $|m\rangle\langle m|$ se omiten. De manera que para que la transición ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ ocurra, el operador de transición debe tener simetría $A_{2g} \times T_{2g} = T_{1g}$. El operador vibrónico adaptado por simetría que se transforma como T_{1g} tiene tres componentes del tipo

$$T_{1g}^z = xV_y - yV_x,$$

Estas componentes tensoriales evidentemente pueden ser distintas de cero, lo que permite la transición señalada.

En espectros de dos fotones, la teoría de segundo orden predice que la probabilidad de transición es proporcional a integrales del tipo

$$\langle A_{2g} | \bar{\mu}_1 | m \rangle \langle m | \bar{\mu}_2 | T_{2g} \rangle.$$

Según se discutió anteriormente, en experimentos mono-haz (dos fotones indistinguibles) no existe una componente de simetría T_{1g} . Por lo tanto, en segundo orden, la transición

estaría formalmente prohibida. No obstante, la transición ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ sí estaría permitida cuando se utilizan dos haces que están polarizados a lo largo de los diferentes ejes del cristal.

Sin embargo, la Figura 7 muestra una transición de dos fotones directa en un experimento mono-haz. De hecho se observan cuatro componentes de multiplete, cuyo origen se puede explicar por procesos de acoplamiento espín-órbita.

Si consideramos que los estados terminales se desdoblan por efectos del acoplamiento espín-órbita (ver Capítulo II), tenemos que la transición ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ se convierte en $U' \rightarrow E', E'', U', U'$. Dichas transiciones están formalmente permitidas por los operadores electrónicos O_γ^Γ de simetrías A_{1g}, E_g, T_{2g} , los cuales se muestran en Tabla 13 del capítulo II.

La estructura vibracional del espectro de dos fotones muestra como la transición prohibida se vuelve permitida: el modo vibracional t_{2g} es muy fuerte comparado con el cuarteto de origen, por lo que claramente es el mayor origen espectral. El modo t_{2g} provee la simetría necesaria en las integrales de tercer orden de perturbación

$$\langle A_{2g} | \bar{\mu}_1 | m \rangle \langle m | \left(\frac{\partial H_0}{\partial Q_{i_{1u}}} \right) | n \rangle \langle n | \bar{\mu}_2 | T_{2g} \rangle.$$

En el primer elemento de matriz $m = T_{2u}$ es un estado intermediario virtual. Si hacemos los productos directos para cada uno de los tres elementos de matriz, veremos que el producto de las tres integrales es distinto de cero siempre que j tenga una de las simetrías del producto directo $T_{2u} \times T_{2g} = A_{2u} + E_u + T_{1u} + T_{2u}$.

Si construimos el triple producto tensorial de los operadores de momento dipolar de simetría T_1 con el operador de acoplamiento vibrónico

$$V_i = \left(\frac{\partial H_0}{\partial Q_i} \right) Q_i.$$

Aquí V_i pertenece a la misma componente de T_2 que la coordenada Q_i , donde Q_i es la componente i -ésima del modo vibracional t_{2g} y $(\partial H_0 / \partial Q_i)$ es el término de acoplamiento electrónico-vibracional. En la aproximación de clausura, podemos ver que tanto las componentes E_g como T_{2g} del operador electrónico acoplado O_γ^Γ se pueden

acoplar con el operador V_i para formar un operador compuesto T_{1g} , y permitir una transición.

Este análisis muestra cómo los operadores de transición acoplados permiten explicar la presencia de la banda lateral vibrónica asociada al modo t_{2g} , pero no explica su intensidad relativa al cuarteto del origen. Experimentalmente la contribución vibrónica a la intensidad es hasta 10 veces mayor que la contribución espín-órbita. Además se ha demostrado que el estado excitado ${}^4T_{1g}$ interactúa con el estado ${}^4T_{2g}$ por medio de la interacción espín-órbita y la perturbación vibrónica, ya que proviene de la misma configuración (t^2e) que el estado ${}^4T_{2g}$. Esto genera una mezcla de las funciones de onda, que podría explicar las intensidades relativas de las bandas.

BIBLIOGRAFÍA

- [1]. M. Göppert-Mayer., Ann. Phys. (Leipzig) (5) **9**, 273, (1931)
- [2]. S. H Lin, Y. Fujimura, H.J. Neusser, E.W. Schlag, Multiphoton Spectroscopy of Molecules. Academic Press, Inc. (1984)
- [3]. P. Lambropoulos, C. Kikuchi, R.K. Osborn., Phys. Rev., **144**, 4, 1081, (1966).
- [4]. P.M. Johnson et al., J. Chem. Phys. **62**, 2500, 4562, (1975).
- [5]. R. B. Berstein., J. Phys. Chem. **86**, 1178, (1982).
- [6]. C. Campochiaro, D. S. McClure, P. Rabinowitz, S. Douglas. En “Vibronic Processes in Inorganic Chemistry”. Editor: C. D. Flint. Series C. Mathematical and Physical. Sciences, Kluwer Academic Publishers. **288**. pgs:255-165, (1989).
- [7]. H. A. Bethe, Ann. Physik (5), **3**, 133 (1929).
- [8]. J.H.Van Vleck, Phys. Rev. **41**, 208, (1932).
- [9]. L. E. Orgel, J. Chem. Phys. **23**, 1004, 1819, 1824 (1955).
- [10]. Y. Tanabe, S. Sugano, J. Phys. Soc. (Japan) **9**, 753, 766 (1954).
- [11]. C.K. Jorgensen, Kgl. Danske Videnskab. Selskab Mat.-fys. Medd. **30**, No. 22 (1956).
- [12]. C.J. Ballhausen, Kgl. Danske Videnskab. Selskab Mat.-fys. Medd. **29**, No. 8 (1955).
- [13]. J. Owen, Proc. Roy. Soc. (London) **A227**, 183 (1955).
- [14]. B.C. Carlson, J.S. Rushbrooke, Proc. Cambridge Phil. Soc., **46**, 662, (1950).
- [15]. R.H. Garstang, Proc. Cambridge Phil Soc **53** , 214 (1957).
- [16]. Griffith, J. S., The Theory of Transition – Metal Ions, Cambridge, London, (1971).
- [17]. Bleaney, B. y Stevens, K. W. H., Repts. Progr. in Phys. **16**, 108 (1953)
- [18]. L. Pauling y E. B. Wilson Jr., Introduction to Quantum Mechanics, Mc.Graw-Hill. (1935). p. 67.
- [19]. R. Acevedo, <http://cabierta.uchile.cl/revista/27/articulos/pdf/libro8.pdf>
- [20]. R. Acevedo, S.O. Vázquez, Passman, M. An. Quím., **90** (3,4), 237, (1994)
- [21]. W. Kaiser, C. G. B. Garret., Phys. Rev. Lett, **7**, 229, (1961).
- [22]. J. D .Axe.Jr, Phys. Rev, **136**, A 42, (1964).
- [23]. T. R. Bader, A. Gold., Phys. Rev, **171** (3), 171, (1968).
- [24]. B. R. Judd, D. R. Pooler. J. Phys. Chem, **15**, 591, (1982).
- [25]. M. C. Downer, A. Bivas. Phys. Rev B, **28**, 3677, (1983).
- [26]. M. F. Reid, F. S. Richardson. Phys. Rev. B, **22**, 2830, (1984).
- [27]. Chien, R-L., Berg, J.M., McClure, D. S., J. Chem. Phys. **84** (8), 4168, (1986).
- [28]. Paul A. Dobosh. Physical Review A, **5**, 6, , 2376-2386, (1972).

APÉNDICES

APÉNDICE I
MOMENTO ANGULAR

El objetivo de este Apéndice es recordar al lector los elementos básicos de la teoría del momento angular, que son utilizados a lo largo de este trabajo. Existe una gran cantidad de obras dedicadas a discutir la utilidad de los operadores de momento angular en mecánica cuántica*, por lo que en este Apéndice los resultados se entregan sin demostración.

OPERADORES DE MOMENTO ANGULAR

Denotemos como \vec{j} a un operador de momento angular general. Un vector \vec{j} cumple

$$\vec{j} \times \vec{j} = i \vec{j}, \quad (\text{I.1})$$

lo que significa que

$$[j_x, j_y] = ij_z, \quad [j_y, j_z] = ij_x, \quad [j_z, j_x] = ij_y. \quad (\text{I.2})$$

El cuadrado del momento angular está definido por

$$\vec{j}^2 = \vec{j} \cdot \vec{j} = j_x^2 + j_y^2 + j_z^2, \quad (\text{I.3})$$

y cumple con las reglas de conmutación

$$[\vec{j}^2, j_x] = [\vec{j}^2, j_y] = [\vec{j}^2, j_z] = 0. \quad (\text{I.4})$$

Los estados sobre los cuales actúan los operadores de momento angular, se construyen haciendo uso del hecho que \vec{j}^2 y j_z conmutan. Debido a que conmutan, se pueden hacer mediciones simultáneas de estos observables. Por lo tanto, describimos un estado cuántico $|\psi\rangle$ en términos de los valores propios de \vec{j}^2 y j_z . Denotamos un ket de este tipo como $|jm\rangle$,

* Zare, Richard N. Angular Momentum, Wiley, (1988).

Pauling, L, Wilson E.B. Introduction to Quantum Mechanics. McGraw-Hill, (1935).

Varshalovich D. A., Moskalev, A. N., Kheronskii, V. K. Quantum Theory of Angular Momentum. World Scientific Publishing Co., 1988.

R. Acevedo, Elementos Introductorios en Espectroscopía Atómica y Molecular, U. Diego Portales, 2000

I. MOMENTO ANGULAR

donde j es un número cuántico asociado al valor propio de \vec{j}^2 y m está asociado al valor propio de j_z . Un ket $|jm\rangle$ satisface las ecuaciones propias

$$\vec{j}^2|jm\rangle = j(j+1)|jm\rangle, \quad j_z|jm\rangle = m|jm\rangle, \quad (\text{I.5})$$

donde $m = -j, -j+1, \dots, +j$.

Se introducen además los operadores no-hermíticos j_+ y j_- , conocidos como operadores escalera, definidos por

$$j_+ = j_x + ij_y, \quad j_- = j_x - ij_y. \quad (\text{I.6})$$

La acción de los operadores escalera sobre un estado $|jm\rangle$ está dada por

$$j_{\pm}|jm\rangle = [(j \mp m)(j \pm m + 1)]^{1/2}|j(m \pm 1)\rangle. \quad (\text{I.7})$$

Usando la definición de operadores escalera, escribimos el operador \vec{j}^2 como

$$\vec{j}^2 = j_z^2 + \frac{1}{2}(j_+j_- + j_-j_+), \quad (\text{I.8})$$

o equivalentemente

$$\vec{j}^2 = j_z^2 - j_z + j_+j_-. \quad (\text{I.9})$$

FUNCIONES PROPIAS DE MOMENTO ANGULAR

Las componentes del momento angular orbital l_x , l_y y l_z están descritas por las ecuaciones

$$\begin{aligned} l_x &= i \left(\sin \phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \cot \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \\ l_y &= i \left(-\cos \phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \cot \theta \sin \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \\ l_z &= -i \frac{\partial}{\partial \phi} \end{aligned} \quad (\text{I.10})$$

Estas expresiones permiten escribir las ecuaciones de valor propio (I.5) en términos de las ecuaciones diferenciales

$$\bar{l}^2 |lm\rangle = l(l+1) |lm\rangle \Rightarrow - \left[\frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \right] |lm\rangle = l(l+1) |lm\rangle \quad (\text{I.11})$$

$$l_z |lm\rangle = m |lm\rangle \Rightarrow -i \frac{\partial}{\partial \phi} |lm\rangle = m |lm\rangle \quad (\text{I.12})$$

válidas para $l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$

Asociamos los ket $|lm\rangle$ con las funciones continuas llamadas Armónicas Esféricas, que son solución de (I.9) y (I.10). Las funciones Armónicas Esféricas están definidas como

$$|lm\rangle \equiv Y_{lm}(\theta, \phi) = (-1)^m \left[\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!} \right]^{\frac{1}{2}} P_l^m(\cos \theta) e^{im\phi}. \quad (\text{I.13})$$

Las funciones asociados de Legendre $P_l^m(\cos \theta)$ están definidas por

$$P_l^m(\cos \theta) = \frac{1}{2^l l!} \sin^m \theta \left[\frac{d}{d(\cos \theta)} \right]^{l+m} (\cos^2 \theta - 1)^l. \quad (\text{I.14})$$

Las funciones $Y_{lm}(\theta, \phi)$ satisfacen la relación de ortonormalidad

$$\langle lm | l'm' \rangle = \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi Y_{lm}^*(\theta, \phi) Y_{l'm'}(\theta, \phi) \sin \theta d\theta = \delta_{ll'} \delta_{mm'} \quad (\text{I.15})$$

Además satisfacen la relación de conjugación

$$Y_{lm}^*(\theta, \phi) = (-1)^m Y_{l,-m}(\theta, \phi). \quad (\text{I.16})$$

Para valores semi-enteros del número cuántico j , no es posible definir asociar una función continua al ket $|jm\rangle$. Podemos construir el ket $|jm\rangle$ a partir de las funciones propias para $j = \frac{1}{2}$, denotadas por

$$|\alpha\rangle = \left| \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{y} \quad |\beta\rangle = \left| \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \right\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (\text{I.17}),$$

que satisfacen

$$\begin{aligned} j_z |\alpha\rangle &= \frac{1}{2} |\alpha\rangle & j_z |\beta\rangle &= -\frac{1}{2} |\beta\rangle \\ j_+ |\alpha\rangle &= 0 & j_+ |\beta\rangle &= |\alpha\rangle \\ j_- |\alpha\rangle &= |\beta\rangle & j_- |\beta\rangle &= 0 \\ \bar{j}^2 |\alpha\rangle &= \frac{3}{4} |\alpha\rangle & \bar{j}^2 |\beta\rangle &= \frac{3}{4} |\beta\rangle. \end{aligned} \quad (\text{I.18})$$

Se puede demostrar que un estado $|jm\rangle$ con $j = \pm\frac{1}{2}, \pm\frac{3}{2}, \pm\frac{5}{2}, \dots$, construido a partir de los estados $|\alpha\rangle$ y $|\beta\rangle$ está dado por

$$|jm\rangle = \frac{|\alpha\rangle^{j+m} |\beta\rangle^{j-m}}{[(j+m)!(j-m)!]^{\frac{1}{2}}} \quad (\text{I.19})$$

ELEMENTOS DE MATRIZ DE OPERADORES

Para un operador de momento angular general \vec{j} sea el número cuántico j entero o semi-entero, los elementos de matriz de los operadores son

$$\begin{aligned} \langle jm|\vec{j}^2|j'm'\rangle &= j(j+1)\delta_{jj'}\delta_{mm'} \\ \langle jm|j_z|j'm'\rangle &= m'\delta_{jj'}\delta_{mm'} \\ \langle jm|j_{\pm}|j'm'\rangle &= [(j\mp m)(j\pm m+1)]^{\frac{1}{2}}\delta_{jj'}\delta_{m,m'+\pm 1} \\ \langle jm|j_x|j'm'\rangle &= \frac{1}{2}[(j\mp m)(j\pm m+1)]^{\frac{1}{2}}\delta_{jj'}\delta_{m,m'+\pm 1} \\ \langle jm|j_y|j'm'\rangle &= \mp\frac{1}{2}i[(j\mp m)(j\pm m+1)]^{\frac{1}{2}}\delta_{jj'}\delta_{m,m'+\pm 1} \end{aligned} \quad (\text{I.20})$$

ADICIÓN DE MOMENTO ANGULAR

Sean \vec{j}_1, \vec{j}_2 los momentos angulares de los estados cuánticos 1 y 2 respectivamente.

Se define el momento angular del estado compuesto por 1 y 2 como \vec{J} , con

$$\vec{J} = \vec{j}_1 + \vec{j}_2. \quad (\text{I.21})$$

El espacio vectorial generado por el producto tensorial

$$|j_1j_2m_1m_2\rangle \equiv |j_1m_1\rangle|j_2m_2\rangle, \quad (\text{I.22})$$

tiene dimensión $(2j_1+1)(2j_2+1)$. Cada uno de los vectores base $|j_1m_1\rangle|j_2m_2\rangle$ se transforma por medio de un operador unitario en un vector

$$|(j_1j_2)JM\rangle. \quad (\text{I.23})$$

Los vectores $|(j_1j_2)JM\rangle$ son funciones propias de los operadores $\{\vec{j}_1^2, \vec{j}_2^2, \vec{J}^2, J_z\}$ y los vectores $|j_1m_1\rangle|j_2m_2\rangle$ son funciones propias de los operadores $\{\vec{j}_1^2, \vec{j}_2^2, j_{1z}, j_{2z}\}$. Sin

embargo, ambos conjuntos generan el mismo subespacio vectorial, por lo que son dos representaciones del mismo espacio. Los números cuánticos $\{J, M\}$ describen la representación acoplada, y los números cuánticos $\{j_1, j_2, m_1, m_2\}$ la representación desacoplada.

La transformación unitaria que relaciona ambas representaciones es

$$|JM\rangle = \sum_{m_1, m_2} \langle j_1 j_2 m_1 m_2 | JM \rangle |j_1 m_1\rangle |j_2 m_2\rangle, \quad (\text{I.24})$$

donde los elementos de la matriz unitaria $\langle j_1 j_2 m_1 m_2 | JM \rangle$ son los llamados Coeficientes de Clebsh-Gordan.

Los coeficientes de Clebsh-Gordan están relacionados con los coeficientes 3j definidos como

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & J \\ m_1 & m_2 & -M \end{pmatrix} = \frac{(-1)^{j_1 - j_2 + J}}{\sqrt{2J + 1}} \langle j_1 j_2 m_1 m_2 | JM \rangle. \quad (\text{I.25})$$

Tanto los coeficientes de Clebsh-Gordan como los coeficientes 3j son definidos como números reales.

Los coeficientes 3j satisfacen las siguientes propiedades de simetría:

1. Son nulos a menos que $m_1 + m_2 = M$.
2. Son nulos a menos que $|j_1 - j_2| \leq J \leq j_1 + j_2$ (Desigualdad triangular).
3. Una permutación par de las columnas deja el signo invariante.
4. Deben multiplicarse por $(-1)^{j_1 + j_2 + J}$ ante una permutación impar.
5. Deben multiplicarse por $(-1)^{j_1 + j_2 + J}$ cuando se cambian simultáneamente los signos de m_1 , m_2 y M .

Los coeficientes 3j satisfacen las relaciones de ortogonalidad

$$\begin{aligned} \sum_{m_1, m_2} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & J \\ m_1 & m_2 & M \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & J' \\ m_1 & m_2 & M' \end{pmatrix} &= \frac{1}{(2J + 1)} \delta_{JJ'} \delta_{MM'} \\ \sum_{J, M} (2J + 1) \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & J \\ m_1 & m_2 & M \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & J \\ m'_1 & m'_2 & M \end{pmatrix} &= \delta_{m_1 m'_1} \delta_{m_2 m'_2}. \end{aligned} \quad (\text{I.26})$$

La relación que hay entre las funciones Armónicas Esféricas y los coeficientes 3j es muy útil en aplicaciones de la teoría de momento angular. Mencionemos por ejemplo la relación de composición para armónicas esféricas

$$Y_{l_1 m_1}(\Omega) Y_{l_2 m_2}(\Omega) = \sum_{L=|l_1-l_2|}^{l_1+l_2} \sum_{M=-L}^L (-1)^M \left[\frac{(2l_1+1)(2l_2+1)(2L+1)}{4\pi} \right]^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & L \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & L \\ m_1 & m_2 & M \end{pmatrix} Y_{L,-M}(\Omega) \quad (\text{I.27})$$

Esta relación es útil para calcular integrales sobre tres armónicas esféricas

$$\int Y_{l_1 m_1}(\Omega) Y_{l_2 m_2}(\Omega) Y_{l_3 m_3}(\Omega) d\Omega = \left[\frac{(2l_1+1)(2l_2+1)(2l_3+1)}{4\pi} \right]^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l_3 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix}, \quad (\text{I.28})$$

que es una relación muy útil al evaluar elementos de matriz de los operadores bielectrónicas de interacción coulombica sobre determinantes de Slater.

Se pueden definir transformaciones unitarias para relacionar funciones asociadas con el acoplamiento de más de dos momentos angulares, pero dicho tratamiento está fuera del alcance de este trabajo.

II. DETERMINANTES DE SLATER PARA LA CONFIGURACIÓN d^3

APÉNDICE II

DETERMINANTES DE SLATER PARA LA CONFIGURACIÓN d^3

	M_L	M_S		M_L	M_S		M_L	M_S
$A_1 = 2\bar{2}1 $	5	1/2	$A_{30} = 2\bar{2}-\bar{2} $	2	-1/2	$A_{59} = 2-1-\bar{1} $	0	1/2
$A_2 = 2\bar{2}\bar{1} $	5	-1/2	$A_{31} = 20-1 $	1	3/2	$A_{60} = \bar{2}-1-\bar{1} $	0	-1/2
$A_3 = 2\bar{2}0 $	4	1/2	$A_{32} = 20-\bar{1} $	1	1/2	$A_{61} = 1\bar{1}-2 $	0	1/2
$A_4 = 2\bar{2}\bar{0} $	4	-1/2	$A_{33} = 2\bar{0}-1 $	1	1/2	$A_{62} = 1\bar{1}-\bar{2} $	0	-1/2
$A_5 = 21\bar{1} $	4	1/2	$A_{34} = \bar{2}0-1 $	1	1/2	$A_{63} = 10-1 $	0	3/2
$A_6 = \bar{2}1\bar{1} $	4	-1/2	$A_{35} = \bar{2}\bar{0}-1 $	1	-1/2	$A_{64} = 10-\bar{1} $	0	1/2
$A_7 = 210 $	3	3/2	$A_{36} = \bar{2}0-\bar{1} $	1	-1/2	$A_{65} = 1\bar{0}-1 $	0	1/2
$A_8 = 21\bar{0} $	3	1/2	$A_{37} = 2\bar{0}-\bar{1} $	1	-1/2	$A_{66} = \bar{1}0-1 $	0	1/2
$A_9 = 2\bar{1}0 $	3	1/2	$A_{38} = \bar{2}0-\bar{1} $	1	-3/2	$A_{67} = \bar{1}\bar{0}-1 $	0	-1/2
$A_{10} = \bar{2}10 $	3	1/2	$A_{39} = 10\bar{0} $	1	1/2	$A_{68} = \bar{1}0-\bar{1} $	0	-1/2
$A_{11} = \bar{2}\bar{1}0 $	3	-1/2	$A_{40} = \bar{1}0\bar{0} $	1	-1/2	$A_{69} = 1\bar{0}-\bar{1} $	0	-1/2
$A_{12} = \bar{2}1\bar{0} $	3	-1/2	$A_{41} = 1\bar{1}-1 $	1	1/2	$A_{70} = \bar{1}\bar{0}-\bar{1} $	0	-3/2
$A_{13} = 2\bar{1}\bar{0} $	3	-1/2	$A_{42} = 1\bar{1}-\bar{1} $	1	-1/2	$A_{71} = -201 $	-1	3/2
$A_{14} = \bar{2}\bar{1}\bar{0} $	3	-3/2	$A_{43} = 21-2 $	1	3/2	$A_{72} = -20\bar{1} $	-1	1/2
$A_{15} = 2\bar{2}-1 $	3	1/2	$A_{44} = 21-\bar{2} $	1	1/2	$A_{73} = -2\bar{0}1 $	-1	1/2
$A_{16} = 2\bar{2}-\bar{1} $	3	-1/2	$A_{45} = 2\bar{1}-2 $	1	1/2	$A_{74} = -201 $	-1	1/2
$A_{17} = 21-1 $	2	3/2	$A_{46} = \bar{2}1-2 $	1	1/2	$A_{75} = -2\bar{0}1 $	-1	-1/2
$A_{18} = 21-\bar{1} $	2	1/2	$A_{47} = \bar{2}\bar{1}-2 $	1	-1/2	$A_{76} = -2\bar{0}\bar{1} $	-1	-1/2
$A_{19} = 2\bar{1}-1 $	2	1/2	$A_{48} = \bar{2}1-\bar{2} $	1	-1/2	$A_{77} = -2\bar{0}\bar{1} $	-1	-1/2
$A_{20} = \bar{2}1-1 $	2	1/2	$A_{49} = 2\bar{1}-\bar{2} $	1	-1/2	$A_{78} = -2\bar{0}\bar{1} $	-1	-3/2
$A_{21} = \bar{2}\bar{1}-1 $	2	-1/2	$A_{50} = \bar{2}\bar{1}-\bar{2} $	1	-3/2	$A_{79} = -10\bar{0} $	-1	1/2
$A_{22} = \bar{2}1-\bar{1} $	2	-1/2	$A_{51} = 20-2 $	0	3/2	$A_{80} = -10\bar{0} $	-1	-1/2
$A_{23} = 2\bar{1}-\bar{1} $	2	-1/2	$A_{52} = 20-\bar{2} $	0	1/2	$A_{81} = -1-\bar{1}1 $	-1	1/2
$A_{24} = \bar{2}\bar{1}-\bar{1} $	2	-3/2	$A_{53} = 2\bar{0}-2 $	0	1/2	$A_{82} = -1-\bar{1}\bar{1} $	-1	-1/2
$A_{25} = 1\bar{1}0 $	2	1/2	$A_{54} = \bar{2}0-2 $	0	1/2	$A_{83} = -2-1\bar{2} $	-1	3/2
$A_{26} = 1\bar{1}\bar{0} $	2	-1/2	$A_{55} = \bar{2}\bar{0}-2 $	0	-1/2	$A_{84} = -2-1\bar{2} $	-1	1/2
$A_{27} = 20\bar{0} $	2	1/2	$A_{56} = \bar{2}0-\bar{2} $	0	-1/2	$A_{85} = -2-\bar{1}2 $	-1	1/2
$A_{28} = \bar{2}0\bar{0} $	2	-1/2	$A_{57} = 2\bar{0}-\bar{2} $	0	-1/2	$A_{86} = -\bar{2}-12 $	-1	1/2
$A_{29} = 2\bar{2}-2 $	2	1/2	$A_{58} = \bar{2}\bar{0}-\bar{2} $	0	-3/2	$A_{87} = -\bar{2}-\bar{1}2 $	-1	-1/2

II. DETERMINANTES DE SLATER PARA LA CONFIGURACIÓN d^3

	M_L	M_S		M_L	M_S		M_L	M_S
$A_{88} = -\bar{2} - \bar{1}\bar{2} $	-1	-1/2	$A_{100} = -\bar{1} - \bar{1}\bar{0} $	-2	-1/2	$A_{112} = -\bar{2} - \bar{1}\bar{0} $	-3	-3/2
$A_{89} = -\bar{2} - \bar{1}\bar{2} $	-1	-1/2	$A_{101} = -\bar{2}0\bar{0} $	-2	1/2	$A_{113} = -\bar{2} - \bar{2}\bar{1} $	-3	1/2
$A_{90} = -\bar{2} - \bar{1}\bar{2} $	-1	-3/2	$A_{102} = -\bar{2}0\bar{0} $	-2	-1/2	$A_{114} = -\bar{2} - \bar{2}\bar{1} $	-3	-1/2
$A_{91} = -\bar{2} - \bar{1}\bar{1} $	-2	3/2	$A_{103} = -\bar{2} - \bar{2}\bar{2} $	-2	1/2	$A_{115} = -\bar{2} - \bar{2}\bar{0} $	-4	1/2
$A_{92} = -\bar{2} - \bar{1}\bar{1} $	-2	1/2	$A_{104} = -\bar{2} - \bar{2}\bar{2} $	-2	-1/2	$A_{116} = -\bar{2} - \bar{2}\bar{0} $	-4	-1/2
$A_{93} = -\bar{2} - \bar{1}\bar{1} $	-2	1/2	$A_{105} = -\bar{2} - \bar{1}\bar{0} $	-3	3/2	$A_{117} = -\bar{2} - \bar{1} - \bar{1} $	-4	1/2
$A_{94} = -\bar{2} - \bar{1}\bar{1} $	-2	1/2	$A_{106} = -\bar{2} - \bar{1}\bar{0} $	-3	1/2	$A_{118} = -\bar{2} - \bar{1} - \bar{1} $	-4	-1/2
$A_{95} = -\bar{2} - \bar{1}\bar{1} $	-2	-1/2	$A_{107} = -\bar{2} - \bar{1}\bar{0} $	-3	1/2	$A_{119} = -\bar{2} - \bar{2} - \bar{1} $	-5	-1/2
$A_{96} = -\bar{2} - \bar{1}\bar{1} $	-2	-1/2	$A_{108} = -\bar{2} - \bar{1}\bar{0} $	-3	1/2	$A_{120} = -\bar{2} - \bar{2} - \bar{1} $	-5	-1/2
$A_{97} = -\bar{2} - \bar{1}\bar{1} $	-2	-1/2	$A_{109} = -\bar{2} - \bar{1}\bar{0} $	-3	-1/2			
$A_{98} = -\bar{2} - \bar{1}\bar{1} $	-2	-3/2	$A_{110} = -\bar{2} - \bar{1}\bar{0} $	-3	-1/2			
$A_{99} = -\bar{1} - \bar{1}\bar{0} $	-2	1/2	$A_{111} = -\bar{2} - \bar{1}\bar{0} $	-3	-1/2			

APÉNDICE III

ACCIÓN DEL OPERADOR \hat{S}^2 SOBRE LAS FUNCIONES A_i

$\hat{S}^2 A_1 = \frac{3}{4} A_1$	$\hat{S}^2 A_{28} = \frac{3}{4} A_{28}$	$\hat{S}^2 A_{55} = \frac{7}{4} A_{55} + A_{56} + A_{57}$
$\hat{S}^2 A_2 = \frac{3}{4} A_2$	$\hat{S}^2 A_{29} = \frac{3}{4} A_{29}$	$\hat{S}^2 A_{56} = \frac{7}{4} A_{56} + A_{55} + A_{57}$
$\hat{S}^2 A_3 = \frac{3}{4} A_3$	$\hat{S}^2 A_{30} = \frac{3}{4} A_{30}$	$\hat{S}^2 A_{57} = \frac{7}{4} A_{57} + A_{55} + A_{56}$
$\hat{S}^2 A_4 = \frac{3}{4} A_4$	$\hat{S}^2 A_{31} = \frac{15}{4} A_{31}$	$\hat{S}^2 A_{58} = \frac{15}{4} A_{58}$
$\hat{S}^2 A_5 = \frac{3}{4} A_5$	$\hat{S}^2 A_{32} = \frac{7}{4} A_{32} + A_{33} + A_{34}$	$\hat{S}^2 A_{59} = \frac{3}{4} A_{59}$
$\hat{S}^2 A_6 = \frac{3}{4} A_6$	$\hat{S}^2 A_{33} = \frac{7}{4} A_{33} + A_{32} + A_{34}$	$\hat{S}^2 A_{60} = \frac{3}{4} A_{60}$
$\hat{S}^2 A_7 = \frac{15}{4} A_7$	$\hat{S}^2 A_{34} = \frac{7}{4} A_{34} + A_{32} + A_{33}$	$\hat{S}^2 A_{61} = \frac{3}{4} A_{61}$
$\hat{S}^2 A_8 = \frac{7}{4} A_8 + A_9 + A_{10}$	$\hat{S}^2 A_{35} = \frac{7}{4} A_{35} + A_{36} + A_{37}$	$\hat{S}^2 A_{62} = \frac{3}{4} A_{62}$
$\hat{S}^2 A_9 = \frac{7}{4} A_9 + A_8 + A_{10}$	$\hat{S}^2 A_{36} = \frac{7}{4} A_{36} + A_{35} + A_{37}$	$\hat{S}^2 A_{63} = \frac{15}{4} A_{63}$
$\hat{S}^2 A_{10} = \frac{7}{4} A_{10} + A_8 + A_9$	$\hat{S}^2 A_{37} = \frac{7}{4} A_{37} + A_{35} + A_{36}$	$\hat{S}^2 A_{64} = \frac{7}{4} A_{64} + A_{65} + A_{66}$
$\hat{S}^2 A_{11} = \frac{7}{4} A_{11} + A_{12} + A_{13}$	$\hat{S}^2 A_{38} = \frac{15}{4} A_{38}$	$\hat{S}^2 A_{65} = \frac{7}{4} A_{65} + A_{64} + A_{66}$
$\hat{S}^2 A_{12} = \frac{7}{4} A_{12} + A_{11} + A_{13}$	$\hat{S}^2 A_{39} = \frac{3}{4} A_{39}$	$\hat{S}^2 A_{66} = \frac{7}{4} A_{66} + A_{64} + A_{65}$
$\hat{S}^2 A_{13} = \frac{7}{4} A_{13} + A_{11} + A_{12}$	$\hat{S}^2 A_{40} = \frac{3}{4} A_{40}$	$\hat{S}^2 A_{67} = \frac{7}{4} A_{67} + A_{68} + A_{69}$
$\hat{S}^2 A_{14} = \frac{15}{4} A_{14}$	$\hat{S}^2 A_{41} = \frac{3}{4} A_{41}$	$\hat{S}^2 A_{68} = \frac{7}{4} A_{68} + A_{67} + A_{69}$
$\hat{S}^2 A_{15} = \frac{3}{4} A_{15}$	$\hat{S}^2 A_{42} = \frac{3}{4} A_{42}$	$\hat{S}^2 A_{69} = \frac{7}{4} A_{69} + A_{67} + A_{68}$
$\hat{S}^2 A_{16} = \frac{3}{4} A_{16}$	$\hat{S}^2 A_{43} = \frac{15}{4} A_{43}$	$\hat{S}^2 A_{70} = \frac{15}{4} A_{70}$
$\hat{S}^2 A_{17} = \frac{15}{4} A_{17}$	$\hat{S}^2 A_{44} = \frac{7}{4} A_{44} + A_{45} + A_{46}$	$\hat{S}^2 A_{71} = \frac{15}{4} A_{71}$
$\hat{S}^2 A_{18} = \frac{7}{4} A_{18} + A_{19} + A_{20}$	$\hat{S}^2 A_{45} = \frac{7}{4} A_{45} + A_{44} + A_{46}$	$\hat{S}^2 A_{72} = \frac{7}{4} A_{72} + A_{73} + A_{74}$
$\hat{S}^2 A_{19} = \frac{7}{4} A_{19} + A_{18} + A_{20}$	$\hat{S}^2 A_{46} = \frac{7}{4} A_{46} + A_{44} + A_{45}$	$\hat{S}^2 A_{73} = \frac{7}{4} A_{73} + A_{72} + A_{74}$
$\hat{S}^2 A_{20} = \frac{7}{4} A_{20} + A_{18} + A_{19}$	$\hat{S}^2 A_{47} = \frac{7}{4} A_{47} + A_{48} + A_{49}$	$\hat{S}^2 A_{74} = \frac{7}{4} A_{74} + A_{72} + A_{73}$
$\hat{S}^2 A_{21} = \frac{7}{4} A_{21} + A_{22} + A_{23}$	$\hat{S}^2 A_{48} = \frac{7}{4} A_{48} + A_{47} + A_{49}$	$\hat{S}^2 A_{75} = \frac{7}{4} A_{75} + A_{76} + A_{77}$
$\hat{S}^2 A_{22} = \frac{7}{4} A_{22} + A_{21} + A_{23}$	$\hat{S}^2 A_{49} = \frac{7}{4} A_{49} + A_{47} + A_{48}$	$\hat{S}^2 A_{76} = \frac{7}{4} A_{76} + A_{75} + A_{77}$
$\hat{S}^2 A_{23} = \frac{7}{4} A_{23} + A_{21} + A_{22}$	$\hat{S}^2 A_{50} = \frac{15}{4} A_{50}$	$\hat{S}^2 A_{77} = \frac{7}{4} A_{77} + A_{75} + A_{76}$
$\hat{S}^2 A_{24} = \frac{15}{4} A_{24}$	$\hat{S}^2 A_{51} = \frac{15}{4} A_{51}$	$\hat{S}^2 A_{78} = \frac{15}{4} A_{78}$
$\hat{S}^2 A_{25} = \frac{3}{4} A_{25}$	$\hat{S}^2 A_{52} = \frac{7}{4} A_{52} + A_{53} + A_{54}$	$\hat{S}^2 A_{79} = \frac{3}{4} A_{79}$
$\hat{S}^2 A_{26} = \frac{3}{4} A_{26}$	$\hat{S}^2 A_{53} = \frac{7}{4} A_{53} + A_{52} + A_{54}$	$\hat{S}^2 A_{80} = \frac{3}{4} A_{80}$
$\hat{S}^2 A_{27} = \frac{3}{4} A_{27}$	$\hat{S}^2 A_{54} = \frac{7}{4} A_{54} + A_{52} + A_{53}$	$\hat{S}^2 A_{81} = \frac{3}{4} A_{81}$

II. DETERMINANTES DE SLATER PARA LA CONFIGURACIÓN d^3

$\hat{S}^2 A_{82} = \frac{3}{4} A_{82}$	$\hat{S}^2 A_{95} = \frac{7}{4} A_{95} + A_{96} + A_{97}$	$\hat{S}^2 A_{108} = \frac{7}{4} A_{108} + A_{106} + A_{107}$
$\hat{S}^2 A_{83} = \frac{15}{4} A_{83}$	$\hat{S}^2 A_{96} = \frac{7}{4} A_{96} + A_{95} + A_{97}$	$\hat{S}^2 A_{109} = \frac{7}{4} A_{109} + A_{110} + A_{111}$
$\hat{S}^2 A_{84} = \frac{7}{4} A_{84} + A_{85} + A_{86}$	$\hat{S}^2 A_{97} = \frac{7}{4} A_{97} + A_{95} + A_{96}$	$\hat{S}^2 A_{110} = \frac{7}{4} A_{110} + A_{109} + A_{111}$
$\hat{S}^2 A_{85} = \frac{7}{4} A_{85} + A_{84} + A_{86}$	$\hat{S}^2 A_{98} = \frac{15}{4} A_{98}$	$\hat{S}^2 A_{111} = \frac{7}{4} A_{111} + A_{109} + A_{110}$
$\hat{S}^2 A_{86} = \frac{7}{4} A_{86} + A_{84} + A_{85}$	$\hat{S}^2 A_{99} = \frac{3}{4} A_{99}$	$\hat{S}^2 A_{112} = \frac{15}{4} A_{112}$
$\hat{S}^2 A_{87} = \frac{7}{4} A_{87} + A_{88} + A_{89}$	$\hat{S}^2 A_{100} = \frac{3}{4} A_{100}$	$\hat{S}^2 A_{113} = \frac{3}{4} A_{113}$
$\hat{S}^2 A_{88} = \frac{7}{4} A_{88} + A_{87} + A_{89}$	$\hat{S}^2 A_{101} = \frac{3}{4} A_{101}$	$\hat{S}^2 A_{114} = \frac{3}{4} A_{114}$
$\hat{S}^2 A_{89} = \frac{7}{4} A_{89} + A_{87} + A_{88}$	$\hat{S}^2 A_{102} = \frac{3}{4} A_{102}$	$\hat{S}^2 A_{115} = \frac{3}{4} A_{115}$
$\hat{S}^2 A_{90} = \frac{15}{4} A_{90}$	$\hat{S}^2 A_{103} = \frac{3}{4} A_{103}$	$\hat{S}^2 A_{116} = \frac{3}{4} A_{116}$
$\hat{S}^2 A_{91} = \frac{15}{4} A_{91}$	$\hat{S}^2 A_{104} = \frac{3}{4} A_{104}$	$\hat{S}^2 A_{117} = \frac{3}{4} A_{117}$
$\hat{S}^2 A_{92} = \frac{7}{4} A_{92} + A_{93} + A_{94}$	$\hat{S}^2 A_{105} = \frac{15}{4} A_{105}$	$\hat{S}^2 A_{118} = \frac{3}{4} A_{118}$
$\hat{S}^2 A_{93} = \frac{7}{4} A_{93} + A_{92} + A_{94}$	$\hat{S}^2 A_{106} = \frac{7}{4} A_{106} + A_{107} + A_{108}$	$\hat{S}^2 A_{119} = \frac{3}{4} A_{119}$
$\hat{S}^2 A_{94} = \frac{7}{4} A_{94} + A_{92} + A_{93}$	$\hat{S}^2 A_{107} = \frac{7}{4} A_{107} + A_{106} + A_{108}$	$\hat{S}^2 A_{120} = \frac{3}{4} A_{120}$

APÉNDICE IV
 FUNCIONES PROPIAS DE LOS OPERADORES \hat{S}^2 y \hat{S}_z

DOBLETES $S = 1/2$						
		M_L	M_S			
1.	A_1	5	1/2	$1/\sqrt{6}(A_{35} - 2A_{36} + A_{37})$	1 -1/2	
	A_2	5	-1/2	$1/\sqrt{2}(A_{36} - A_{37})$	1 -1/2	
2.	A_3	4	1/2	A_{40}	1 -1/2	
	A_5	4	1/2	A_{42}	1 -1/2	
	A_4	4	-1/2	$1/\sqrt{6}(A_{47} - 2A_{48} + A_{49})$	1 -1/2	
	A_6	4	-1/2	$1/\sqrt{2}(A_{47} - A_{49})$	1 -1/2	
	$1/\sqrt{6}(A_8 - 2A_9 + A_{10})$	3	1/2	6. $1/\sqrt{6}(A_{52} - 2A_{53} + A_{54})$	0 1/2	
$1/\sqrt{2}(A_8 - A_{10})$	3	1/2	$1/\sqrt{2}(A_{52} - A_{54})$		0 1/2	
A_{15}	3	1/2	A_{59}		0 1/2	
$1/\sqrt{6}(A_{11} - 2A_{12} + A_{13})$	3	-1/2	A_{61}		0 1/2	
$1/\sqrt{2}(A_{11} - A_{13})$	3	-1/2	$1/\sqrt{6}(A_{64} - 2A_{65} + A_{66})$		0 1/2	
4.	A_{16}	3	-1/2	$1/\sqrt{2}(A_{64} - A_{66})$	0 1/2	
	$1/\sqrt{6}(A_{18} - 2A_{19} + A_{20})$	2	1/2	$1/\sqrt{6}(A_{55} - 2A_{56} + A_{57})$	0 -1/2	
	$1/\sqrt{2}(A_{18} - A_{20})$	2	1/2	$1/\sqrt{2}(A_{55} - A_{57})$	0 -1/2	
	A_{25}	2	1/2	A_{60}	0 -1/2	
	A_{27}	2	1/2	A_{62}	0 -1/2	
	A_{29}	2	1/2	$1/\sqrt{6}(A_{67} - 2A_{68} + A_{69})$	0 -1/2	
	$1/\sqrt{6}(A_{21} - 2A_{22} + A_{23})$	2	-1/2	$1/\sqrt{2}(A_{67} - A_{69})$	0 -1/2	
	$1/\sqrt{2}(A_{21} - A_{23})$	2	-1/2	7. $1/\sqrt{6}(A_{72} - 2A_{73} + A_{74})$	-1 1/2	
	A_{26}	2	-1/2		$1/\sqrt{2}(A_{72} - A_{74})$	-1 1/2
	A_{28}	2	-1/2		A_{79}	-1 1/2
	A_{30}	2	-1/2		A_{81}	-1 1/2
5.	$1/\sqrt{6}(A_{32} - 2A_{33} + A_{34})$	1	1/2		$1/\sqrt{6}(A_{84} - 2A_{85} + A_{86})$	-1 1/2
	$1/\sqrt{2}(A_{32} - A_{34})$	1	1/2	$1/\sqrt{2}(A_{84} - A_{86})$	-1 1/2	
	A_{39}	1	1/2	$1/\sqrt{6}(A_{75} - 2A_{76} + A_{77})$	-1 -1/2	
	A_{41}	1	1/2	$1/\sqrt{2}(A_{75} - A_{77})$	-1 -1/2	
	$1/\sqrt{6}(A_{44} + 2A_{45} + A_{46})$	1	1/2	A_{80}	-1 -1/2	
	$1/\sqrt{2}(A_{44} - A_{46})$	1	1/2	A_{82}	-1 -1/2	

IV. FUNCIONES PROPIAS DE LOS OPERADORES \hat{S}^2 y \hat{S}_z .

DOBLETES $S = 1/2$		
		M_L M_S
	$1/\sqrt{6}(A_{87} - 2A_{88} + A_{89})$	-1 -1/2
	$1/\sqrt{2}(A_{87} - A_{89})$	-1 -1/2
8.	$1/\sqrt{6}(A_{92} - 2A_{93} + A_{94})$	-2 1/2
	$1/\sqrt{2}(A_{92} - A_{94})$	-2 1/2
	A_{99}	-2 1/2
	A_{101}	-2 1/2
	A_{103}	-2 1/2
	$1/\sqrt{6}(A_{95} - 2A_{96} + A_{97})$	-2 -1/2
	$1/\sqrt{2}(A_{95} - A_{97})$	-2 -1/2
	A_{100}	-2 -1/2
	A_{102}	-2 -1/2
	A_{104}	-2 -1/2
9.	$1/\sqrt{6}(A_{106} - 2A_{107} + A_{108})$	-3 1/2
	$1/\sqrt{2}(A_{106} - A_{108})$	-3 1/2
	A_{113}	-3 1/2
	$1/\sqrt{6}(A_{109} - 2A_{110} + A_{111})$	-3 -1/2
	$1/\sqrt{2}(A_{109} - A_{111})$	-3 -1/2
	A_{114}	-3 -1/2
10.	A_{115}	-4 1/2
	A_{117}	-4 1/2
	A_{116}	-4 -1/2
	A_{118}	-4 -1/2
11.	A_{119}	-5 1/2
	A_{120}	-5 -1/2

IV. FUNCIONES PROPIAS DE LOS OPERADORES \hat{S}^2 y \hat{S}_z .

CUADRUPLITES $S = 3/2$					
		M_L	M_S		
				M_L	M_S
1.	A_7	3	3/2	A_{78}	-1 -3/2
	$1/\sqrt{3}(A_8 + A_9 + A_{10})$	3	1/2	A_{90}	-1 -3/2
	$1/\sqrt{3}(A_{11} + A_{12} + A_{13})$	3	-1/2	6.	A_{91}
A_{14}	3	-3/2	$1/\sqrt{3}(A_{92} + A_{93} + A_{94})$		-2 1/2
2.	A_{17}	2	3/2	$1/\sqrt{3}(A_{95} + A_{96} + A_{97})$	-2 -1/2
	$1/\sqrt{3}(A_{18} + A_{19} + A_{20})$	2	1/2	A_{98}	-2 -3/2
	$1/\sqrt{3}(A_{21} + A_{22} + A_{23})$	2	-1/2	7.	A_{105}
A_{24}	2	-3/2	$1/\sqrt{3}(A_{106} + A_{107} + A_{108})$		-3 1/2
3.	A_{31}	1	3/2		$1/\sqrt{3}(A_{109} + A_{110} + A_{111})$
	A_{43}	1	3/2	A_{112}	-3 -3/2
	$1/\sqrt{3}(A_{32} + A_{33} + A_{34})$	1	1/2		
	$1/\sqrt{3}(A_{44} + A_{45} + A_{46})$	1	1/2		
	$1/\sqrt{3}(A_{35} + A_{36} + A_{37})$	1	-1/2		
	$1/\sqrt{3}(A_{47} + A_{48} + A_{49})$	1	-1/2		
	A_{38}	1	-3/2		
	A_{50}	1	-3/2		
4	A_{51}	0	3/2		
	A_{63}	0	3/2		
	$1/\sqrt{3}(A_{52} + A_{54} + A_{53})$	0	1/2		
	$1/\sqrt{3}(A_{64} + A_{65} + A_{66})$	0	1/2		
	$1/\sqrt{3}(A_{55} + A_{56} + A_{57})$	0	-1/2		
	$1/\sqrt{3}(A_{67} + A_{68} + A_{69})$	0	-1/2		
	A_{58}	0	-3/2		
	A_{70}	0	-3/2		
5.	A_{71}	-1	3/2		
	A_{83}	-1	3/2		
	$1/\sqrt{3}(A_{72} + A_{73} + A_{74})$	-1	1/2		
	$1/\sqrt{3}(A_{84} + A_{85} + A_{86})$	-1	1/2		
	$1/\sqrt{3}(A_{75} + A_{76} + A_{77})$	-1	-1/2		
	$1/\sqrt{3}(A_{87} + A_{88} + A_{89})$	-1	-1/2		

APÉNDICE V

FUNCIONES PROPIAS DE RUSSELL-SAUNDERS $|L, M_L, S, M_S\rangle$.

TÉRMINO 4F		
Γ_1	$ 33 \frac{3}{2} \frac{3}{2}\rangle$	A_7
Γ_2	$ 32 \frac{3}{2} \frac{3}{2}\rangle$	A_{17}
Γ_3	$ 31 \frac{3}{2} \frac{3}{2}\rangle$	$1/\sqrt{15}(3A_{31} + \sqrt{6}A_{43})$
Γ_4	$ 30 \frac{3}{2} \frac{3}{2}\rangle$	$1/\sqrt{5}(A_{63} + 2A_{61})$
Γ_5	$ 3 - 1 \frac{3}{2} \frac{3}{2}\rangle$	$1/\sqrt{15}(3A_{71} + \sqrt{6}A_{83})$
Γ_6	$ 3 - 2 \frac{3}{2} \frac{3}{2}\rangle$	A_{91}
Γ_7	$ 3 - 3 \frac{3}{2} \frac{3}{2}\rangle$	A_{105}
Γ_8	$ 33 \frac{3}{2} \frac{1}{2}\rangle$	$1/\sqrt{3}(A_8 + A_9 + A_{10})$
Γ_9	$ 32 \frac{3}{2} \frac{1}{2}\rangle$	$1/\sqrt{3}(A_{18} + A_{19} + A_{20})$
Γ_{10}	$ 31 \frac{3}{2} \frac{1}{2}\rangle$	$1/\sqrt{45}(3A_{32} + 3A_{33} + 3A_{34} + \sqrt{6}A_{44} + \sqrt{6}A_{45} + \sqrt{6}A_{46})$
Γ_{11}	$ 30 \frac{3}{2} \frac{1}{2}\rangle$	$1/\sqrt{15}(A_{64} + A_{65} + A_{66} + 2A_{52} + 2A_{53} + 2A_{54})$
Γ_{12}	$ 3 - 1 \frac{3}{2} \frac{1}{2}\rangle$	$1/\sqrt{45}(3A_{72} + 3A_{73} + 3A_{74} + \sqrt{6}A_{84} + \sqrt{6}A_{85} + \sqrt{6}A_{86})$
Γ_{13}	$ 3 - 2 \frac{3}{2} \frac{1}{2}\rangle$	$1/\sqrt{3}(A_{92} + A_{93} + A_{94})$
Γ_{14}	$ 3 - 3 \frac{3}{2} \frac{1}{2}\rangle$	$1/\sqrt{3}(A_{106} + A_{107} + A_{108})$
Γ_{15}	$ 33 \frac{3}{2} - \frac{1}{2}\rangle$	$1/\sqrt{3}(A_{11} + A_{12} + A_{13})$
Γ_{16}	$ 32 \frac{3}{2} - \frac{1}{2}\rangle$	$1/\sqrt{3}(A_{21} + A_{22} + A_{23})$
Γ_{17}	$ 31 \frac{3}{2} - \frac{1}{2}\rangle$	$1/\sqrt{45}(3A_{35} + 3A_{36} + 3A_{37} + \sqrt{6}A_{47} + \sqrt{6}A_{48} + \sqrt{6}A_{49})$
Γ_{18}	$ 30 \frac{3}{2} - \frac{1}{2}\rangle$	$1/\sqrt{15}(A_{67} + A_{68} + A_{69} + 2A_{55} + 2A_{56} + 2A_{57})$
Γ_{19}	$ 3 - 1 \frac{3}{2} - \frac{1}{2}\rangle$	$1/\sqrt{45}(3A_{75} + 3A_{76} + 3A_{77} + \sqrt{6}A_{87} + \sqrt{6}A_{88} + \sqrt{6}A_{89})$
Γ_{20}	$ 3 - 2 \frac{3}{2} - \frac{1}{2}\rangle$	$1/\sqrt{3}(A_{95} + A_{96} + A_{97})$
Γ_{21}	$ 3 - 3 \frac{3}{2} - \frac{1}{2}\rangle$	$1/\sqrt{3}(A_{109} + A_{110} + A_{111})$
Γ_{22}	$ 33 \frac{3}{2} - \frac{3}{2}\rangle$	A_{14}
Γ_{23}	$ 32 \frac{3}{2} - \frac{3}{2}\rangle$	A_{24}
Γ_{24}	$ 31 \frac{3}{2} - \frac{3}{2}\rangle$	$1/\sqrt{15}(3A_{38} + \sqrt{6}A_{50})$
Γ_{25}	$ 30 \frac{3}{2} - \frac{3}{2}\rangle$	$1/\sqrt{5}(A_{70} + 2A_{58})$
Γ_{26}	$ 3 - 1 \frac{3}{2} - \frac{3}{2}\rangle$	$1/\sqrt{15}(3A_{78} + \sqrt{6}A_{90})$

TÉRMINO 4F		
Γ_{27}	$ 3 - 2\frac{3}{2} - \frac{3}{2}\rangle$	A_{98}
Γ_{28}	$ 3 - 3\frac{3}{2} - \frac{3}{2}\rangle$	A_{112}

TÉRMINO 4P		
Γ_1	$ 11 \frac{3}{2} \frac{3}{2}\rangle$	$1/\sqrt{10}(2A_{31} - \sqrt{6}A_{43})$
Γ_2	$ 10 \frac{3}{2} \frac{3}{2}\rangle$	$1/\sqrt{5}(2A_{63} - A_{51})$
Γ_3	$ 1 - 1\frac{3}{2} \frac{3}{2}\rangle$	$1/\sqrt{10}(2A_{71} - \sqrt{6}A_{83})$
Γ_4	$ 11 \frac{3}{2} \frac{1}{2}\rangle$	$1/\sqrt{45}(3A_{75} + 3A_{76} + 3A_{77} + \sqrt{6}A_{87} + \sqrt{6}A_{88} + \sqrt{6}A_{89})$
Γ_5	$ 10 \frac{3}{2} \frac{1}{2}\rangle$	$1/\sqrt{15}(2A_{64} + 2A_{65} + 2A_{66} - A_{52} - A_{53} - A_{54})$
Γ_6	$ 1 - 1\frac{3}{2} \frac{1}{2}\rangle$	$1/\sqrt{30}(2A_{72} + 2A_{73} + 2A_{74} - \sqrt{6}A_{84} - \sqrt{6}A_{85} - \sqrt{6}A_{86})$
Γ_7	$ 11 \frac{3}{2} - \frac{1}{2}\rangle$	$1/\sqrt{30}(2A_{35} + 2A_{36} + 2A_{37} - \sqrt{6}A_{47} - \sqrt{6}A_{48} - \sqrt{6}A_{49})$
Γ_8	$ 10 \frac{3}{2} - \frac{1}{2}\rangle$	$1/\sqrt{15}(2A_{67} + 2A_{68} + 2A_{69} - A_{55} - A_{56} - A_{57})$
Γ_9	$ 1 - 1\frac{3}{2} - \frac{1}{2}\rangle$	$1/\sqrt{30}(2A_{75} + 2A_{76} + 2A_{77} - \sqrt{6}A_{87} - \sqrt{6}A_{88} - \sqrt{6}A_{89})$
Γ_{10}	$ 11 \frac{3}{2} - \frac{3}{2}\rangle$	$1/\sqrt{10}(2A_{38} - \sqrt{6}A_{50})$
Γ_{11}	$ 10 \frac{3}{2} - \frac{3}{2}\rangle$	$1/\sqrt{5}(2A_{70} - A_{58})$
Γ_{12}	$ 1 - 1\frac{3}{2} - \frac{3}{2}\rangle$	$1/\sqrt{10}(2A_{78} - \sqrt{6}A_{90})$

TÉRMINO 2H		
Γ_1	$ 55 \frac{1}{2} \frac{1}{2}\rangle$	A_1
Γ_2	$ 54 \frac{1}{2} \frac{1}{2}\rangle$	$1/\sqrt{10}(\sqrt{6}A_3 - 2A_5)$
Γ_3	$ 53 \frac{1}{2} \frac{1}{2}\rangle$	$1/\sqrt{30}(-2A_8 + 4A_9 - 2A_{10} + \sqrt{6}A_{15})$
Γ_4	$ 52 \frac{1}{2} \frac{1}{2}\rangle$	$1/\sqrt{30}(A_{18} + 3A_{19} - 2A_{20} + \sqrt{6}A_{25} - 3A_{27} - A_{29})$
Γ_5	$ 51 \frac{1}{2} \frac{1}{2}\rangle$	$1/\sqrt{210}(-2\sqrt{6}A_{32} + 3\sqrt{6}A_{33} - \sqrt{6}A_{34} - 6A_{39} + 8A_{41} - A_{44} - 4A_{45} - 3A_{46})$
Γ_6	$ 50 \frac{1}{2} \frac{1}{2}\rangle$	$1/\sqrt{42}(-A_{52} - 2A_{53} - A_{54} - \sqrt{6}A_{59} + \sqrt{6}A_{61} - 2A_{64} + 4A_{65} - 2A_{66})$
Γ_7	$ 55 \frac{1}{2} - \frac{1}{2}\rangle$	A_2
Γ_8	$ 54 \frac{1}{2} - \frac{1}{2}\rangle$	$1/\sqrt{10}(\sqrt{6}A_4 - 2A_6)$
Γ_9	$ 53 \frac{1}{2} - \frac{1}{2}\rangle$	$1/\sqrt{30}(2A_{11} - 4A_{12} + 2A_{13} + \sqrt{6}A_{16})$
Γ_{10}	$ 52 \frac{1}{2} - \frac{1}{2}\rangle$	$1/\sqrt{30}(A_{21} - 3A_{22} + 2A_{23} + \sqrt{6}A_{26} - 3A_{28} + A_{30})$
Γ_{11}	$ 51 \frac{1}{2} - \frac{1}{2}\rangle$	$1/\sqrt{210}(2\sqrt{6}A_{35} - 3\sqrt{6}A_{36} + \sqrt{6}A_{37} - 6A_{40} + 8A_{42} + A_{47} - 4A_{48} + 3A_{49})$

TÉRMINO 2H		
Γ_{12}	$ 50 \frac{1}{2} - \frac{1}{2}\rangle$	$1/\sqrt{42}(A_{55} - 2A_{56} + A_{57} - \sqrt{6}A_{60} + \sqrt{6}A_{62} + 2A_{67} - 4A_{68} + 2A_{69})$
Γ_{13}	$ 5 - 5 \frac{1}{2} \frac{1}{2}\rangle$	A_{119}
Γ_{14}	$ 5 - 4 \frac{1}{2} \frac{1}{2}\rangle$	$1/\sqrt{10}(\sqrt{6}A_{115} - 2A_{117})$
Γ_{15}	$ 5 - 3 \frac{1}{2} \frac{1}{2}\rangle$	$1/\sqrt{30}(-2A_{106} + 4A_{107} - 2A_{108} + \sqrt{6}A_{113})$
Γ_{16}	$ 5 - 2 \frac{1}{2} \frac{1}{2}\rangle$	$1/\sqrt{30}(-A_{92} + 3A_{93} - 2A_{94} + \sqrt{6}A_{99} - 3A_{101} + A_{103})$
Γ_{17}	$ 5 - 1 \frac{1}{2} \frac{1}{2}\rangle$	$1/\sqrt{210}(-2\sqrt{6}A_{72} + 3\sqrt{6}A_{73} - \sqrt{6}A_{74} - 6A_{79} + 8A_{81} - A_{84} - 4A_{85} - 3A_{86})$
Γ_{18}	$ 5 - 5 \frac{1}{2} - \frac{1}{2}\rangle$	A_{120}
Γ_{19}	$ 5 - 4 \frac{1}{2} - \frac{1}{2}\rangle$	$1/\sqrt{10}(\sqrt{6}A_{116} - 2A_{118})$
Γ_{20}	$ 5 - 3 \frac{1}{2} - \frac{1}{2}\rangle$	$1/\sqrt{30}(2A_{109} - 4A_{110} + 2A_{111} + \sqrt{6}A_{114})$
Γ_{21}	$ 5 - 2 \frac{1}{2} - \frac{1}{2}\rangle$	$1/\sqrt{30}(A_{95} - 3A_{96} + 2A_{97} + \sqrt{6}A_{100} - 3A_{102} + A_{104})$
Γ_{22}	$ 5 - 1 \frac{1}{2} - \frac{1}{2}\rangle$	$1/\sqrt{210}(2\sqrt{6}A_{75} - 3\sqrt{6}A_{76} + \sqrt{6}A_{77} - 6A_{80} + 8A_{82} + A_{87} - 4A_{88} + 3A_{89})$

TÉRMINO 2G		
Γ_1	$ 44 \frac{1}{2} \frac{1}{2}\rangle$	$1/\sqrt{10}(2A_3 + \sqrt{6}A_5)$
Γ_2	$ 43 \frac{1}{2} \frac{1}{2}\rangle$	$1/\sqrt{20}(3A_8 - A_9 - 2A_{10} + \sqrt{6}A_{15})$
Γ_3	$ 42 \frac{1}{2} \frac{1}{2}\rangle$	$1/\sqrt{280}(3\sqrt{6}A_{18} + \sqrt{6}A_{19} - 4\sqrt{6}A_{20} + 2A_{25} + 4\sqrt{6}A_{27} + 2\sqrt{6}A_{29})$
Γ_4	$ 41 \frac{1}{2} \frac{1}{2}\rangle$	$1/\sqrt{140}(7A_{32} - 3A_{33} - 4A_{34} + \sqrt{6}A_{39} + 2\sqrt{6}A_{41} + \sqrt{6}A_{44} + \sqrt{6}A_{45} - 2\sqrt{6}A_{46})$
Γ_5	$ 40 \frac{1}{2} \frac{1}{2}\rangle$	$1/\sqrt{28}(2A_{52} - 2A_{54} + \sqrt{6}A_{59} + \sqrt{6}A_{61} + 2A_{64} - 2A_{66})$
Γ_6	$ 44 \frac{1}{2} - \frac{1}{2}\rangle$	$1/\sqrt{10}(2A_4 + \sqrt{6}A_6)$
Γ_7	$ 43 \frac{1}{2} - \frac{1}{2}\rangle$	$1/\sqrt{20}(-3A_{11} + A_{12} + 2A_{13} + \sqrt{6}A_{16})$
Γ_8	$ 42 \frac{1}{2} - \frac{1}{2}\rangle$	$1/\sqrt{280}(-3\sqrt{6}A_{21} - \sqrt{6}A_{22} + 4\sqrt{6}A_{23} + 2A_{26} + 4\sqrt{6}A_{28} + 2\sqrt{6}A_{30})$
Γ_9	$ 41 \frac{1}{2} - \frac{1}{2}\rangle$	$1/\sqrt{140}(-7A_{35} + 3A_{36} + 4A_{37} + \sqrt{6}A_{40} + 2\sqrt{6}A_{42} - \sqrt{6}A_{47} - \sqrt{6}A_{48} + 2\sqrt{6}A_{49})$
Γ_{10}	$ 40 \frac{1}{2} - \frac{1}{2}\rangle$	$1/\sqrt{28}(-2A_{55} + 2A_{57} + \sqrt{6}A_{60} + \sqrt{6}A_{62} - 2A_{67} + 2A_{69})$
Γ_{11}	$ 4 - 4 \frac{1}{2} \frac{1}{2}\rangle$	$1/\sqrt{10}(2A_{115} + \sqrt{6}A_{117})$
Γ_{12}	$ 4 - 3 \frac{1}{2} \frac{1}{2}\rangle$	$1/\sqrt{20}(3A_{106} - A_{107} - 2A_{108} + \sqrt{6}A_{113})$
Γ_{13}	$ 4 - 2 \frac{1}{2} \frac{1}{2}\rangle$	$1/\sqrt{280}(3\sqrt{6}A_{92} + \sqrt{6}A_{93} - 4\sqrt{6}A_{94} + 2A_{99} + 4\sqrt{6}A_{101} + 2\sqrt{6}A_{103})$
Γ_{14}	$ 4 - 1 \frac{1}{2} \frac{1}{2}\rangle$	$1/\sqrt{140}(7A_{72} - 3A_{73} - 4A_{74} + \sqrt{6}A_{79} + 2\sqrt{6}A_{81} + \sqrt{6}A_{84} + \sqrt{6}A_{85} - 2\sqrt{6}A_{86})$
Γ_{15}	$ 4 - 4 \frac{1}{2} - \frac{1}{2}\rangle$	$1/\sqrt{10}(2A_{116} + \sqrt{6}A_{118})$

TÉRMINO 2G		
Γ_{16}	$ 4 - 3\frac{1}{2} - \frac{1}{2}\rangle$	$1/\sqrt{20}(-3A_{109} + A_{110} + 2A_{111} + \sqrt{6}A_{114})$
Γ_{17}	$ 4 - 2\frac{1}{2} - \frac{1}{2}\rangle$	$1/\sqrt{280}(-3\sqrt{6}A_{95} - \sqrt{6}A_{96} + 4\sqrt{6}A_{97} + 2A_{100} + 4\sqrt{6}A_{102} + 2\sqrt{6}A_{104})$
Γ_{18}	$ 4 - 1\frac{1}{2} - \frac{1}{2}\rangle$	$1/\sqrt{140}(-7A_{75} + 3A_{76} + 4A_{77} + \sqrt{6}A_{80} + 2\sqrt{6}A_{82} - \sqrt{6}A_{87} - \sqrt{6}A_{88} + 2\sqrt{6}A_{89})$

TÉRMINO 2F		
Γ_1	$ 33 \frac{1}{2} \frac{1}{2}\rangle$	$1/\sqrt{12}(A_8 + A_9 - 2A_{10} - \sqrt{6}A_{15})$
Γ_2	$ 32 \frac{1}{2} \frac{1}{2}\rangle$	$1/\sqrt{12}(A_{18} - A_{19} + \sqrt{6}A_{25} - 2A_{29})$
Γ_3	$ 31 \frac{1}{2} \frac{1}{2}\rangle$	$1/\sqrt{120}(\sqrt{6}A_{32} - \sqrt{6}A_{33} - 6A_{39} + 4A_{41} + 2A_{44} - 6A_{45} + 4A_{46})$
Γ_4	$ 30 \frac{1}{2} \frac{1}{2}\rangle$	$1/\sqrt{90}(\sqrt{6}A_{52} - 2\sqrt{6}A_{53} + \sqrt{6}A_{54} + 3A_{59} - 3A_{61} - \sqrt{6}A_{64} + 2\sqrt{6}A_{65} - \sqrt{6}A_{66})$
Γ_5	$ 33 \frac{1}{2} - \frac{1}{2}\rangle$	$1/\sqrt{12}(-A_{11} - A_{12} + 2A_{13} - \sqrt{6}A_{16})$
Γ_6	$ 32 \frac{1}{2} - \frac{1}{2}\rangle$	$1/\sqrt{12}(-A_{21} + A_{22} + \sqrt{6}A_{26} - 2A_{30})$
Γ_7	$ 31 \frac{1}{2} - \frac{1}{2}\rangle$	$1/\sqrt{120}(-\sqrt{6}A_{35} + \sqrt{6}A_{36} - 6A_{40} + 4A_{42} - 2A_{47} + 6A_{48} - 4A_{49})$
Γ_8	$ 30 \frac{1}{2} - \frac{1}{2}\rangle$	$1/\sqrt{90}(-\sqrt{6}A_{55} + 2\sqrt{6}A_{56} - \sqrt{6}A_{57} + 3A_{60} - 3A_{62} + \sqrt{6}A_{67} - 2\sqrt{6}A_{68} + \sqrt{6}A_{69})$
Γ_9	$ 3 - 3\frac{1}{2} \frac{1}{2}\rangle$	$1/\sqrt{12}(A_{106} + A_{107} - 2A_{108} - \sqrt{6}A_{113})$
Γ_{10}	$ 3 - 2\frac{1}{2} \frac{1}{2}\rangle$	$1/\sqrt{12}(A_{92} - A_{93} + \sqrt{6}A_{99} - 2A_{103})$
Γ_{11}	$ 3 - 1\frac{1}{2} \frac{1}{2}\rangle$	$1/\sqrt{120}(\sqrt{6}A_{72} - \sqrt{6}A_{73} - 6A_{79} + 4A_{81} + 2A_{84} - 6A_{85} + 4A_{86})$
Γ_{12}	$ 3 - 3\frac{1}{2} - \frac{1}{2}\rangle$	$1/\sqrt{12}(-A_{109} - A_{110} + 2A_{111} - \sqrt{6}A_{114})$
Γ_{13}	$ 3 - 2\frac{1}{2} - \frac{1}{2}\rangle$	$1/\sqrt{12}(-A_{95} + A_{96} + \sqrt{6}A_{100} - 2A_{104})$
Γ_{14}	$ 3 - 1\frac{1}{2} - \frac{1}{2}\rangle$	$1/\sqrt{120}(-\sqrt{6}A_{75} + \sqrt{6}A_{76} - 6A_{80} + 4A_{82} - 2A_{87} + 6A_{88} - 4A_{89})$

TÉRMINO 2P		
Γ_1	$ 11 \frac{1}{2} \frac{1}{2}\rangle$	$1/\sqrt{630}(-4\sqrt{6}A_{32} - \sqrt{6}A_{33} + 5\sqrt{6}A_{34} + 9A_{39} + 9A_{41} + 12A_{44} - 6A_{65} - 6A_{46})$
Γ_2	$ 11 \frac{1}{2} - \frac{1}{2}\rangle$	$1/\sqrt{630}(4\sqrt{6}A_{35} + \sqrt{6}A_{36} - 5\sqrt{6}A_{37} + 9A_{40} + 9A_{42} - 12A_{47} + 6A_{48} + 6A_{49})$
Γ_3	$ 10 \frac{1}{2} \frac{1}{2}\rangle$	$1/\sqrt{210}(4A_{52} - 8A_{53} + 4A_{54} - 3\sqrt{6}A_{59} + 3\sqrt{6}A_{61} + A_{64} - 2A_{65} - A_{66})$
Γ_4	$ 10 \frac{1}{2} - \frac{1}{2}\rangle$	$1/\sqrt{210}(-4A_{55} + 8A_{56} - 4A_{57} - 3\sqrt{6}A_{60} + 3\sqrt{6}A_{62} - A_{67} + 2A_{68} - A_{69})$
Γ_5	$ 1 - 1\frac{1}{2} \frac{1}{2}\rangle$	$1/\sqrt{630}(-4\sqrt{6}A_{72} - \sqrt{6}A_{73} + 5\sqrt{6}A_{74} + 9A_{79} + 9A_{81} + 12A_{84} - 6A_{85} - 6A_{86})$
Γ_6	$ 1 - 1\frac{1}{2} - \frac{1}{2}\rangle$	$1/\sqrt{630}(4\sqrt{6}A_{75} + \sqrt{6}A_{76} - 5\sqrt{6}A_{77} + 9A_{80} + 9A_{82} - 12A_{87} + 6A_{88} + 6A_{89})$

TÉRMINO 2D_1		
Γ_1	$ 22 \frac{1}{2} \frac{1}{2}\rangle$	$1/\sqrt{70}(-5A_{18} + 3A_{19} + 2A_{20} + \sqrt{6}A_{25} + 5A_{27} - A_{29})$
Γ_2	$ 22 \frac{1}{2} - \frac{1}{2}\rangle$	$1/\sqrt{70}(5A_{21} - 3A_{22} - 2A_{23} + \sqrt{6}A_{26} + 5A_{28} - A_{30})$
Γ_3	$ 21 \frac{1}{2} \frac{1}{2}\rangle$	$1/\sqrt{70}(-\sqrt{6}A_{33} + \sqrt{6}A_{34} + 2A_{39} + 4A_{41} - 5A_{44} + 2A_{45} + 3A_{46})$
Γ_4	$ 21 \frac{1}{2} - \frac{1}{2}\rangle$	$1/\sqrt{70}(\sqrt{6}A_{36} - \sqrt{6}A_{37} + 2A_{40} + 4A_{42} + 5A_{47} - 2A_{48} - 3A_{49})$
Γ_5	$ 20 \frac{1}{2} \frac{1}{2}\rangle$	$1/\sqrt{70}(-5A_{52} + 5A_{54} + \sqrt{6}A_{59} + \sqrt{6}A_{61} + 2A_{64} - 2A_{66})$
Γ_6	$ 20 \frac{1}{2} - \frac{1}{2}\rangle$	$1/\sqrt{70}(5A_{55} - 5A_{57} + \sqrt{6}A_{60} + \sqrt{6}A_{62} - 2A_{67} + 2A_{69})$
Γ_7	$ 2 - 1 \frac{1}{2} \frac{1}{2}\rangle$	$1/\sqrt{70}(-\sqrt{6}A_{73} + \sqrt{6}A_{74} + 2A_{79} + 4A_{81} - 5A_{84} + 2A_{85} + 3A_{86})$
Γ_8	$ 2 - 1 \frac{1}{2} - \frac{1}{2}\rangle$	$1/\sqrt{70}(\sqrt{6}A_{76} - \sqrt{6}A_{77} + 2A_{80} + 4A_{82} + 5A_{87} - 2A_{88} - 3A_{89})$
Γ_9	$ 2 - 2 \frac{1}{2} \frac{1}{2}\rangle$	$1/\sqrt{70}(-5A_{92} + 3A_{93} + 2A_{94} + \sqrt{6}A_{99} + 5A_{101} - A_{103})$
Γ_{10}	$ 2 - 2 \frac{1}{2} - \frac{1}{2}\rangle$	$1/\sqrt{70}(5A_{95} - 3A_{96} - 2A_{97} + \sqrt{6}A_{100} + 5A_{102} - A_{104})$

TÉRMINO 2D_2		
Γ_1	$ 22 \frac{1}{2} \frac{1}{2}\rangle$	$1/\sqrt{84}(3A_{18} - A_{19} + 4A_{20} + 2\sqrt{6}A_{25} + 3A_{27} + 5A_{29})$
Γ_2	$ 22 \frac{1}{2} - \frac{1}{2}\rangle$	$1/\sqrt{84}(-3A_{21} + A_{22} - 4A_{23} + 2\sqrt{6}A_{26} + 3A_{28} + 5A_{30})$
Γ_3	$ 21 \frac{1}{2} \frac{1}{2}\rangle$	$1/\sqrt{84}(-2\sqrt{6}A_{33} + 2\sqrt{6}A_{34} - 3A_{39} + A_{41} - 3A_{44} + 4A_{45} - A_{46})$
Γ_4	$ 21 \frac{1}{2} - \frac{1}{2}\rangle$	$1/\sqrt{84}(-2\sqrt{6}A_{36} + 2\sqrt{6}A_{37} - 3A_{40} + A_{42} + 3A_{47} - 4A_{48} + A_{49})$
Γ_5	$ 20 \frac{1}{2} \frac{1}{2}\rangle$	$1/\sqrt{84}(-\sqrt{6}A_{52} + \sqrt{6}A_{54} + 4A_{59} + 4A_{61} - \sqrt{6}A_{64} + \sqrt{6}A_{66})$
Γ_6	$ 20 \frac{1}{2} - \frac{1}{2}\rangle$	$1/\sqrt{84}(\sqrt{6}A_{55} - \sqrt{6}A_{57} + 4A_{60} + 4A_{62} + \sqrt{6}A_{67} - 6A_{69})$
Γ_7	$ 2 - 1 \frac{1}{2} \frac{1}{2}\rangle$	$1/\sqrt{84}(-2\sqrt{6}A_{73} + 2\sqrt{6}A_{74} - 3A_{79} + A_{81} - 3A_{84} + 4A_{85} - A_{86})$
Γ_8	$ 2 - 1 \frac{1}{2} - \frac{1}{2}\rangle$	$1/\sqrt{84}(-2\sqrt{6}A_{76} + 2\sqrt{6}A_{77} - 3A_{80} + A_{82} + 3A_{87} - 4A_{88} + A_{89})$
Γ_9	$ 2 - 2 \frac{1}{2} \frac{1}{2}\rangle$	$1/\sqrt{84}(-3A_{92} - A_{93} + 4A_{94} + 2\sqrt{6}A_{99} + 3A_{101} + 5A_{103})$
Γ_{10}	$ 2 - 2 \frac{1}{2} - \frac{1}{2}\rangle$	$1/\sqrt{84}(-3A_{95} + A_{96} - 4A_{97} + 2\sqrt{6}A_{100} + 3A_{102} + 5A_{104})$

APÉNDICE VI
SEPARACIÓN DE LOS TÉRMINOS 2_1D Y 2_2D

En este Apéndice calcularemos la energía de los términos 2_1D y 2_2D . En el subíndice inferior izquierdo se denota el Número de Señoridad, que distingue términos cuyos conjuntos de funciones propias poseen el mismo valor de L y S , pero son mutuamente ortogonales.

Las funciones de onda asociadas a los términos 2_1D y 2_2D serán

$$\psi({}^2_1D) = \frac{1}{2} [A_{55} - A_{57} - A_{67} + A_{69}] \quad ,$$

$$\psi({}^2_2D) = \frac{1}{\sqrt{84}} [-3A_{55} + 3A_{57} - 2\sqrt{6}A_{60} - 2\sqrt{6}A_{62} - 3A_{67} + 3A_{69}].$$

Debemos notar que ambas funciones tienen el mismo valor de M_L y M_S , y que $\psi({}^2_1D)$ ha sido simplificada con respecto a lo señalado en el Apéndice VI.

Para simplificar el cálculo podemos renombrar las funciones determinantes como

$$B_1 = A_{55}, B_2 = A_{57}, B_3 = A_{60}, B_4 = A_{62}, B_5 = A_{67} \text{ y } B_6 = A_{69}.$$

Con esto calculamos las integrales bielectrónicas diagonales y no-diagonales involucradas en la resolución de los elementos de matriz $\langle \psi({}^2_1D) | \hat{H} | \psi({}^2_1D) \rangle$ y $\langle \psi({}^2_2D) | \hat{H} | \psi({}^2_2D) \rangle$. Las integrales monoeléctricas no son consideradas en el valor de la energía del término.

Las integrales bielectrónicas son del tipo $V_{ij} = \langle B_i | \hat{V} | B_j \rangle$, donde $\hat{V} = e^2/r_{kl}$. En la Tabla 5 se muestran los elementos de matriz diagonales y no-diagonales para este operador en la base de funciones B_i , con $i = 1, 2, \dots, 6$.

TABLA VII.1. Integrales bielectrónicas V_{ij} asociadas a los términos 2_1D y 2_2D .

Elementos Diagonales		
$V_{11} = 3A - 8B + 3C$	$V_{22} = 3A - 8B + 3C$	$V_{33} = 3A - 3B + 3C$
$V_{44} = 3A - 3B + 3C$	$V_{55} = 3A + 4B + 3C$	$V_{66} = 3A + 4B + 3C$

Elementos No-Diagonales		
$V_{12} = -2C$	$V_{13} = -\sqrt{6}F_2 + 5\sqrt{6}F_4$	$V_{14} = 0$
$V_{15} = -6B - C$	$V_{16} = C$	$V_{23} = 0$
$V_{24} = \sqrt{6}F_2 - 5\sqrt{6}F_4$	$V_{25} = C$	$V_{26} = -6B - C$
$V_{34} = 0$	$V_{35} = 3\sqrt{6}F_2 - 15\sqrt{6}F_4$	$V_{36} = -2\sqrt{6}F_2 + 10\sqrt{6}F_4$
$V_{45} = 2\sqrt{6}F_2 - 10\sqrt{6}F_4$	$V_{46} = -3\sqrt{6}F_2 + 15\sqrt{6}F_4$	$V_{56} = -6B - 2C$

Usando los resultados de la Tabla VII.1, podemos calcular el elemento de matriz $\langle \psi({}_1^2D) | \hat{H} | \psi({}_1^2D) \rangle$. Despreciando las contribuciones monoeléctricas, este elemento de matriz está dado por

$$\left\langle \frac{1}{2}[D_1 - D_2 - D_5 + D_7] | \hat{H} | \frac{1}{2}[D_1 - D_2 - D_5 + D_7] \right\rangle \approx \left\langle \frac{1}{2}[D_1 - D_2 - D_5 + D_7] | \hat{V} | \frac{1}{2}[D_1 - D_2 - D_5 + D_7] \right\rangle$$

.Luego calculamos los términos diagonales y no-diagonales, usando los resultados de la Tabla 3. De esta forma obtenemos que

$$\langle \psi({}_1^2D) | \hat{H} | \psi({}_1^2D) \rangle = 3A + 7B + 7C.$$

De manera análoga podemos calcular el elemento de matriz $\langle \psi({}_2^2D) | \hat{H} | \psi({}_2^2D) \rangle$ y obtener como resultado que

$$\langle \psi({}_2^2D) | \hat{H} | \psi({}_2^2D) \rangle = 3A + 3B + 3C.$$

Las energía recién calculadas para los términos ${}_1^2D$ y ${}_2^2D$, no son las energías reales. Esto ocurre ya que al tener ambos términos el mismo valor de L y S , las funciones propias de términos distintos, pero con igual valor de M_L y M_S forman un bloque de 2×2 y no una diagonal pura. Este es el caso de las funciones $\psi({}_1^2D)$ y $\psi({}_2^2D)$, que interactúan a través del operador \hat{H} . Es necesario diagonalizar la matriz cuadrada de orden dos

$$\begin{pmatrix} \langle \psi({}_1^2D) | \hat{H} | \psi({}_1^2D) \rangle & \langle \psi({}_1^2D) | \hat{H} | \psi({}_2^2D) \rangle \\ \langle \psi({}_2^2D) | \hat{H} | \psi({}_1^2D) \rangle & \langle \psi({}_2^2D) | \hat{H} | \psi({}_2^2D) \rangle \end{pmatrix},$$

y para esto resolvemos el determinante secular

$$\begin{vmatrix} \langle \psi({}_1^2D) | \hat{H} | \psi({}_1^2D) \rangle - E & \langle \psi({}_1^2D) | \hat{H} | \psi({}_2^2D) \rangle \\ \langle \psi({}_2^2D) | \hat{H} | \psi({}_1^2D) \rangle & \langle \psi({}_2^2D) | \hat{H} | \psi({}_2^2D) \rangle - E \end{vmatrix} = 0.$$

El elemento de matriz no-diagonal se calcula usando las expresiones para las funciones $\psi\left(\begin{smallmatrix} 2 \\ 1 \end{smallmatrix} D\right)$ y $\psi\left(\begin{smallmatrix} 2 \\ 2 \end{smallmatrix} D\right)$, junto con los resultados de la Tabla 5. Así se tiene que

$$\left\langle \psi\left(\begin{smallmatrix} 2 \\ 1 \end{smallmatrix} D\right) \hat{H} \left| \psi\left(\begin{smallmatrix} 2 \\ 2 \end{smallmatrix} D\right) \right\rangle = \left\langle \psi\left(\begin{smallmatrix} 2 \\ 2 \end{smallmatrix} D\right) \hat{H} \left| \psi\left(\begin{smallmatrix} 2 \\ 1 \end{smallmatrix} D\right) \right\rangle^* = 3\sqrt{21}B.$$

El determinante resultante es

$$\begin{vmatrix} (3A + 7B + 7C) - E & 3\sqrt{21}B \\ 3\sqrt{21}B & (3A + 3B + 7C) - E \end{vmatrix} = 0,$$

y las soluciones de la ecuación de segundo grado en E son

$$E_1 = 3A + 5B + 5C + \sqrt{193B^2 + 4C^2 + 8BC} \text{ y}$$

$$E_2 = 3A + 5B + 5C - \sqrt{193B^2 + 4C^2 + 8BC}.$$

APÉNDICE VII

FUNCIONES PROPIAS ACOPLADAS $|J, M_J\rangle^*$

TÉRMINO ${}^4F_{9/2}$	
$ \frac{9}{2} \frac{9}{2}\rangle$	Γ_1
$ \frac{9}{2} \frac{7}{2}\rangle$	$1/3(\sqrt{6}\Gamma_2 + \sqrt{3}\Gamma_8)$
$ \frac{9}{2} \frac{5}{2}\rangle$	$1/\sqrt{144}(2\sqrt{15}\Gamma_3 + 6\sqrt{2}\Gamma_9 + 2\sqrt{3}\Gamma_{15})$
$ \frac{9}{2} \frac{3}{2}\rangle$	$1/2\sqrt{21}(2\sqrt{5}\Gamma_4 + 3\sqrt{5}\Gamma_{10} + 3\sqrt{2}\Gamma_{16} + \Gamma_{22})$
$ \frac{9}{2} \frac{1}{2}\rangle$	$1/\sqrt{126}(\sqrt{15}\Gamma_5 + 2\sqrt{15}\Gamma_{11} + 3\sqrt{5}\Gamma_{17} + \sqrt{6}\Gamma_{23})$
$ \frac{9}{2} - \frac{1}{2}\rangle$	$1/\sqrt{126}(\sqrt{6}\Gamma_6 + 3\sqrt{5}\Gamma_{12} + 2\sqrt{15}\Gamma_{18} + \sqrt{15}\Gamma_{24})$
$ \frac{9}{2} - \frac{3}{2}\rangle$	$1/\sqrt{84}(\Gamma_7 + 3\sqrt{2}\Gamma_{13} + 3\sqrt{5}\Gamma_{19} + 2\sqrt{5}\Gamma_{25})$
$ \frac{9}{2} - \frac{5}{2}\rangle$	$1/\sqrt{36}(\sqrt{3}\Gamma_{14} + 3\sqrt{2}\Gamma_{20} + \sqrt{15}\Gamma_{26})$
$ \frac{9}{2} - \frac{7}{2}\rangle$	$1/3(\sqrt{3}\Gamma_{21} + \sqrt{6}\Gamma_{27})$
$ \frac{9}{2} - \frac{9}{2}\rangle$	Γ_{28}

TÉRMINO ${}^4F_{7/2}$	
$ \frac{7}{2} \frac{7}{2}\rangle$	$1/3(-\sqrt{3}\Gamma_2 + \sqrt{6}\Gamma_8)$
$ \frac{7}{2} \frac{5}{2}\rangle$	$1/\sqrt{63}(-\sqrt{30}\Gamma_3 + 3\Gamma_9 + 2\sqrt{6}\Gamma_{15})$
$ \frac{7}{2} \frac{3}{2}\rangle$	$1/\sqrt{756}(2\sqrt{90}\Gamma_4 + 18\Gamma_{16} + 2\sqrt{18}\Gamma_{22})$
$ \frac{7}{2} \frac{1}{2}\rangle$	$1/\sqrt{315}(-2\sqrt{30}\Gamma_5 - \sqrt{30}\Gamma_{11} + 3\sqrt{10}\Gamma_{17} + 5\sqrt{3}\Gamma_{23})$
$ \frac{7}{2} - \frac{1}{2}\rangle$	$1/\sqrt{315}(-5\sqrt{3}\Gamma_6 - 3\sqrt{10}\Gamma_{12} + \sqrt{30}\Gamma_{18} + 2\sqrt{30}\Gamma_{24})$
$ \frac{7}{2} - \frac{3}{2}\rangle$	$1/\sqrt{21}(-\sqrt{2}\Gamma_7 - 3\Gamma_{13} + \sqrt{10}\Gamma_{25})$
$ \frac{7}{2} - \frac{5}{2}\rangle$	$1/\sqrt{63}(-2\sqrt{6}\Gamma_{14} - 3\Gamma_{20} + \sqrt{30}\Gamma_{26})$
$ \frac{7}{2} - \frac{7}{2}\rangle$	$1/3(-\sqrt{6}\Gamma_{21} + \sqrt{3}\Gamma_{27})$

*En este Apéndice, Γ_i indica la función de Russell-Saunders $|L, M_L, S, M_S\rangle$ asociada al término ${}^{2S+1}L$ del cual deriva cada término acoplado ${}^{2S+1}L_J$. El número correlativo i se reinicia con cada término ${}^{2S+1}L$ (Ver Anexo V).

VII. FUNCIONES PROPIAS ACOPLADAS $|J, M_J\rangle$

<i>TÉRMINO</i> ${}^4F_{5/2}$	
$ \frac{5}{2}, \frac{5}{2}\rangle$	$1/\sqrt{28}(\sqrt{3}\Gamma_3 - \sqrt{10}\Gamma_9 + \sqrt{15}\Gamma_{15})$
$ \frac{5}{2}, \frac{3}{2}\rangle$	$1/\sqrt{140}(6\Gamma_4 - 7\Gamma_{10} + \sqrt{10}\Gamma_{16} + 3\sqrt{5}\Gamma_{22})$
$ \frac{5}{2}, \frac{1}{2}\rangle$	$1/\sqrt{70}(3\sqrt{3}\Gamma_5 - 2\sqrt{3}\Gamma_{11} - \Gamma_{17} + \sqrt{30}\Gamma_{23})$
$ \frac{5}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$	$1/\sqrt{70}(\sqrt{30}\Gamma_6 - \Gamma_{12} - 2\sqrt{3}\Gamma_{18} + 3\sqrt{3}\Gamma_{24})$
$ \frac{5}{2}, -\frac{3}{2}\rangle$	$1/\sqrt{140}(3\sqrt{5}\Gamma_7 + \sqrt{10}\Gamma_{13} - 7\Gamma_{19} + 6\Gamma_{25})$
$ \frac{5}{2}, -\frac{5}{2}\rangle$	$1/\sqrt{28}(\sqrt{15}\Gamma_{14} - \sqrt{10}\Gamma_{20} + \sqrt{3}\Gamma_{26})$

<i>TÉRMINO</i> ${}^4F_{3/2}$	
$ \frac{3}{2}, \frac{3}{2}\rangle$	$1/\sqrt{35}(\Gamma_4 - 2\Gamma_{10} + \sqrt{10}\Gamma_{16} - 2\sqrt{5}\Gamma_{22})$
$ \frac{3}{2}, \frac{1}{2}\rangle$	$1/\sqrt{105}(2\sqrt{3}\Gamma_5 - 3\sqrt{3}\Gamma_{11} + 6\Gamma_{17} - \sqrt{30}\Gamma_{23})$
$ \frac{3}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$	$1/\sqrt{105}(\sqrt{30}\Gamma_6 - 6\Gamma_{12} + 3\sqrt{3}\Gamma_{18} - 2\sqrt{3}\Gamma_{24})$
$ \frac{3}{2}, -\frac{3}{2}\rangle$	$1/\sqrt{35}(2\sqrt{5}\Gamma_7 - \sqrt{10}\Gamma_{13} + 2\Gamma_{19} + \Gamma_{25})$

<i>TÉRMINO</i> ${}^4P_{5/2}$	
$ \frac{5}{2}, \frac{5}{2}\rangle$	Γ_1
$ \frac{5}{2}, \frac{3}{2}\rangle$	$1/\sqrt{5}(\sqrt{2}\Gamma_2 + \sqrt{3}\Gamma_4)$
$ \frac{5}{2}, \frac{1}{2}\rangle$	$1/\sqrt{10}(\Gamma_3 + \sqrt{6}\Gamma_5 + \sqrt{3}\Gamma_7)$
$ \frac{5}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$	$1/\sqrt{10}(\sqrt{3}\Gamma_6 + \sqrt{6}\Gamma_8 + \Gamma_{10})$
$ \frac{5}{2}, -\frac{3}{2}\rangle$	$1/\sqrt{5}(\sqrt{3}\Gamma_9 + \sqrt{2}\Gamma_{11})$
$ \frac{5}{2}, -\frac{5}{2}\rangle$	Γ_{12}

<i>TÉRMINO</i> ${}^4P_{3/2}$	
$ \frac{3}{2}, \frac{3}{2}\rangle$	$1/\sqrt{5}(\sqrt{2}\Gamma_4 - \sqrt{3}\Gamma_2)$
$ \frac{3}{2}, \frac{1}{2}\rangle$	$1/\sqrt{15}(2\sqrt{2}\Gamma_7 - \Gamma_5 - \sqrt{6}\Gamma_3)$
$ \frac{3}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$	$1/\sqrt{15}(\sqrt{6}\Gamma_{10} + \Gamma_8 - 2\sqrt{2}\Gamma_6)$
$ \frac{3}{2}, -\frac{3}{2}\rangle$	$1/\sqrt{5}(\sqrt{3}\Gamma_{11} - \sqrt{2}\Gamma_9)$

<i>TÉRMINO</i> ${}^4P_{1/2}$	
$ \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle$	$1/\sqrt{6}(\Gamma_7 - \sqrt{2}\Gamma_5 + \sqrt{3}\Gamma_3)$
$ \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$	$1/\sqrt{6}(-\sqrt{2}\Gamma_8 + \Gamma_6 + \sqrt{3}\Gamma_{10})$

VII. FUNCIONES PROPIAS ACOPLADAS $|J, M_J\rangle$

<i>TÉRMINO</i> ${}^2H_{1/2}$	
$ \frac{11}{2} \frac{11}{2}\rangle$	Γ_1
$ \frac{11}{2} \frac{9}{2}\rangle$	$1/\sqrt{11}(\Gamma_7 + \sqrt{10}\Gamma_2)$
$ \frac{11}{2} \frac{7}{2}\rangle$	$1/\sqrt{11}(\sqrt{2}\Gamma_8 + 3\Gamma_3)$
$ \frac{11}{2} \frac{5}{2}\rangle$	$1/\sqrt{33}(3\Gamma_9 + 2\sqrt{6}\Gamma_4)$
$ \frac{11}{2} \frac{3}{2}\rangle$	$1/\sqrt{33}(2\sqrt{3}\Gamma_{10} + \sqrt{21}\Gamma_5)$
$ \frac{11}{2} \frac{1}{2}\rangle$	$1/\sqrt{55}(5\Gamma_{11} + \sqrt{30}\Gamma_6)$
$ \frac{11}{2} - \frac{1}{2}\rangle$	$1/\sqrt{55}(\sqrt{30}\Gamma_{12} + 5\Gamma_{17})$
$ \frac{11}{2} - \frac{3}{2}\rangle$	$1/\sqrt{77}(7\Gamma_{22} + 2\sqrt{7}\Gamma_{16})$
$ \frac{11}{2} - \frac{5}{2}\rangle$	$1/\sqrt{154}(4\sqrt{7}\Gamma_{21} + \sqrt{42}\Gamma_{15})$
$ \frac{11}{2} - \frac{7}{2}\rangle$	$1/\sqrt{462}(3\sqrt{42}\Gamma_{20} + 2\sqrt{21}\Gamma_{14})$
$ \frac{11}{2} - \frac{9}{2}\rangle$	$1/\sqrt{2310}(10\sqrt{21}\Gamma_{19} + \sqrt{210}\Gamma_{13})$
$ \frac{11}{2} - \frac{11}{2}\rangle$	Γ_{22}

<i>TÉRMINO</i> ${}^2H_{9/2}$	
$ \frac{9}{2} \frac{9}{2}\rangle$	$1/\sqrt{11}(\sqrt{10}\Gamma_7 - \Gamma_2)$
$ \frac{9}{2} \frac{7}{2}\rangle$	$1/\sqrt{11}(3\Gamma_8 - \sqrt{2}\Gamma_3)$
$ \frac{9}{2} \frac{5}{2}\rangle$	$1/\sqrt{11}(2\sqrt{2}\Gamma_9 - \sqrt{3}\Gamma_4)$
$ \frac{9}{2} \frac{3}{2}\rangle$	$1/\sqrt{231}(7\sqrt{3}\Gamma_{10} - 2\sqrt{21}\Gamma_5)$
$ \frac{9}{2} \frac{1}{2}\rangle$	$1/\sqrt{154}(2\sqrt{21}\Gamma_{11} - \sqrt{70}\Gamma_6)$
$ \frac{9}{2} - \frac{1}{2}\rangle$	$1/\sqrt{154}(\sqrt{70}\Gamma_{12} - 2\sqrt{21}\Gamma_{17})$
$ \frac{9}{2} - \frac{3}{2}\rangle$	$1/\sqrt{231}(2\sqrt{21}\Gamma_{22} - 7\sqrt{3}\Gamma_{16})$
$ \frac{9}{2} - \frac{5}{2}\rangle$	$1/\sqrt{11}(\sqrt{3}\Gamma_{21} - 2\sqrt{2}\Gamma_{15})$
$ \frac{9}{2} - \frac{7}{2}\rangle$	$1/\sqrt{11}(\sqrt{2}\Gamma_{20} - 3\Gamma_{14})$
$ \frac{9}{2} - \frac{9}{2}\rangle$	$1/\sqrt{11}(\Gamma_{19} - \sqrt{10}\Gamma_{13})$

<i>TÉRMINO</i> ${}^2G_{9/2}$	
$ \frac{9}{2} \frac{9}{2}\rangle$	Γ_1
$ \frac{9}{2} \frac{7}{2}\rangle$	$1/3(\Gamma_6 + 2\sqrt{2}\Gamma_2)$
$ \frac{9}{2} \frac{5}{2}\rangle$	$1/3(\sqrt{2}\Gamma_7 + \sqrt{7}\Gamma_3)$
$ \frac{9}{2} \frac{3}{2}\rangle$	$1/\sqrt{3}(\Gamma_8 + \sqrt{2}\Gamma_4)$
$ \frac{9}{2} \frac{1}{2}\rangle$	$1/3(2\Gamma_9 + \sqrt{5}\Gamma_5)$
$ \frac{9}{2} - \frac{1}{2}\rangle$	$1/3(\sqrt{5}\Gamma_{10} + 2\Gamma_{14})$
$ \frac{9}{2} - \frac{3}{2}\rangle$	$1/\sqrt{6}(2\Gamma_{18} + \sqrt{2}\Gamma_{13})$
$ \frac{9}{2} - \frac{5}{2}\rangle$	$1/\sqrt{126}(7\sqrt{2}\Gamma_{17} + 2\sqrt{7}\Gamma_{12})$
$ \frac{9}{2} - \frac{7}{2}\rangle$	$1/\sqrt{18}(4\Gamma_{16} + \sqrt{2}\Gamma_{11})$
$ \frac{9}{2} - \frac{9}{2}\rangle$	Γ_{15}

<i>TÉRMINO</i> ${}^2G_{7/2}$	
$ \frac{7}{2} \frac{7}{2}\rangle$	$1/3(2\sqrt{2}\Gamma_6 - \Gamma_2)$
$ \frac{7}{2} \frac{5}{2}\rangle$	$1/3(\sqrt{7}\Gamma_7 - \sqrt{2}\Gamma_3)$
$ \frac{7}{2} \frac{3}{2}\rangle$	$1/\sqrt{3}(\sqrt{2}\Gamma_8 - \Gamma_4)$
$ \frac{7}{2} \frac{1}{2}\rangle$	$1/3(\sqrt{5}\Gamma_9 - 2\Gamma_5)$
$ \frac{7}{2} - \frac{1}{2}\rangle$	$1/3(2\Gamma_{10} - \sqrt{5}\Gamma_{14})$
$ \frac{7}{2} - \frac{3}{2}\rangle$	$1/\sqrt{6}(\sqrt{2}\Gamma_{18} - 2\Gamma_{13})$
$ \frac{7}{2} - \frac{5}{2}\rangle$	$1/3(\sqrt{2}\Gamma_{17} - \sqrt{7}\Gamma_{12})$
$ \frac{7}{2} - \frac{7}{2}\rangle$	$1/3(\Gamma_{16} - 2\sqrt{2}\Gamma_{11})$

VII. FUNCIONES PROPIAS ACOPLADAS $|J, M_J\rangle$

TÉRMINO ${}^2F_{7/2}$	
$ \frac{7}{2} \frac{7}{2}\rangle$	Γ_1
$ \frac{7}{2} \frac{5}{2}\rangle$	$1/\sqrt{7}(\sqrt{6}\Gamma_2 + \Gamma_5)$
$ \frac{7}{2} \frac{3}{2}\rangle$	$1/\sqrt{7}(\sqrt{5}\Gamma_3 + \sqrt{2}\Gamma_6)$
$ \frac{7}{2} \frac{1}{2}\rangle$	$1/\sqrt{7}(2\Gamma_4 + \sqrt{3}\Gamma_7)$
$ \frac{7}{2} - \frac{1}{2}\rangle$	$1/\sqrt{7}(\sqrt{3}\Gamma_{11} + 2\Gamma_8)$
$ \frac{7}{2} - \frac{3}{2}\rangle$	$1/\sqrt{7}(\sqrt{2}\Gamma_{10} + \sqrt{5}\Gamma_{14})$
$ \frac{7}{2} - \frac{5}{2}\rangle$	$1/\sqrt{7}(\Gamma_9 + \sqrt{6}\Gamma_{13})$
$ \frac{7}{2} - \frac{7}{2}\rangle$	Γ_{12}

TÉRMINO ${}^2F_{5/2}$	
$ \frac{5}{2} \frac{5}{2}\rangle$	$1/\sqrt{7}(\Gamma_2 - \sqrt{6}\Gamma_5)$
$ \frac{5}{2} \frac{3}{2}\rangle$	$1/\sqrt{7}(\sqrt{2}\Gamma_3 - \sqrt{5}\Gamma_6)$
$ \frac{5}{2} \frac{1}{2}\rangle$	$1/\sqrt{7}(\sqrt{3}\Gamma_4 - 2\Gamma_7)$
$ \frac{5}{2} - \frac{1}{2}\rangle$	$1/\sqrt{7}(2\Gamma_{11} - \sqrt{3}\Gamma_8)$
$ \frac{5}{2} - \frac{3}{2}\rangle$	$1/\sqrt{7}(\sqrt{5}\Gamma_{10} - \sqrt{2}\Gamma_{14})$
$ \frac{5}{2} - \frac{5}{2}\rangle$	$1/\sqrt{7}(\sqrt{6}\Gamma_9 - \Gamma_{13})$

TÉRMINO ${}^2P_{3/2}$	
$ \frac{3}{2} \frac{3}{2}\rangle$	Γ_1
$ \frac{3}{2} \frac{1}{2}\rangle$	$1/\sqrt{3}(\sqrt{2}\Gamma_3 + \Gamma_2)$
$ \frac{3}{2} - \frac{1}{2}\rangle$	$1/\sqrt{3}(\Gamma_5 + \sqrt{2}\Gamma_4)$
$ \frac{3}{2} - \frac{3}{2}\rangle$	Γ_6

TÉRMINO ${}^2P_{1/2}$	
$ \frac{1}{2} \frac{1}{2}\rangle$	$1/\sqrt{3}(\sqrt{2}\Gamma_2 - \Gamma_3)$
$ \frac{1}{2} - \frac{1}{2}\rangle$	$1/\sqrt{3}(\sqrt{2}\Gamma_5 - \Gamma_4)$

TÉRMINO ${}^2D_{5/2}$	
$ \frac{5}{2} \frac{5}{2}\rangle$	Γ_1
$ \frac{5}{2} \frac{3}{2}\rangle$	$1/\sqrt{5}(2\Gamma_3 + \Gamma_2)$
$ \frac{5}{2} \frac{1}{2}\rangle$	$1/\sqrt{5}(\sqrt{3}\Gamma_5 + \sqrt{2}\Gamma_4)$
$ \frac{5}{2} - \frac{1}{2}\rangle$	$1/\sqrt{5}(\sqrt{2}\Gamma_7 + \sqrt{3}\Gamma_6)$
$ \frac{5}{2} - \frac{3}{2}\rangle$	$1/\sqrt{5}(\Gamma_9 + 2\Gamma_8)$
$ \frac{5}{2} - \frac{5}{2}\rangle$	Γ_{10}

TÉRMINO ${}^2D_{3/2}$	
$ \frac{3}{2} \frac{3}{2}\rangle$	$1/\sqrt{5}(\Gamma_3 - 2\Gamma_2)$
$ \frac{3}{2} \frac{1}{2}\rangle$	$1/\sqrt{5}(\sqrt{2}\Gamma_5 - \sqrt{3}\Gamma_4)$
$ \frac{3}{2} - \frac{1}{2}\rangle$	$1/\sqrt{5}(\sqrt{3}\Gamma_7 - \sqrt{2}\Gamma_6)$
$ \frac{3}{2} - \frac{3}{2}\rangle$	$1/\sqrt{5}(2\Gamma_9 - \Gamma_8)$

VIII. TABLAS PARA EL GRUPO OCTAÉDRICO

APÉNDICE VIII

TABLAS PARA EL GRUPO OCTAÉDRICO

O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	(R_x, R_y, R_z)	$x^2 + y^2 + z^2$
A_{2g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	1	-1		$(2z^2 - x^2 - y^2,$ $x^2 - y^2)$
E_g	2	-1	0	0	2	2	0	-1	2	0		(xz, yz, xy)
T_{1g}	3	0	-1	1	-1	3	1	0	-1	-1		
T_{2g}	3	0	1	-1	-2	3	-1	0	-1	1		
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	(x, y, z)	
A_{2u}	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	1		
E_u	2	-1	0	0	2	-2	0	1	-2	0		
T_{1u}	3	0	-1	1	-1	-3	-1	0	1	1		
T_{2u}	3	0	1	-1	-1	-3	1	0	1	-1		

O^*	E	R	$8C_3$	$8C_3R$	$6C_2$	$12C_2'$	$6C_4$	$6C_4R$
$E'(\Gamma_6)$	2	-2	1	-1	0	0	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$
$E''(\Gamma_7)$	2	-2	1	-1	0	0	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$
$U'(\Gamma_8)$	4	-4	-1	1	0	0	0	0

O	A_1	A_2	E	T_1	T_2	E'	E''	U'
A_1	A_1	A_2	E	T_1	T_2	E'	E''	U'
A_2	A_2	A_1	E	T_2	T_1	E''	E'	U'
E	E	E	A_1+A_2+E	T_1+T_2	T_1+T_2	U'	U'	$E'+E''+U'$
T_1	T_1	T_2	T_1+T_2	$A_1+E+T_1+T_2$	$A_2+E+T_1+T_2$	$E'+U'$	$E''+U'$	$E'+E''+2U'$
T_2	T_2	T_1	T_1+T_2	$A_2+E+T_1+T_2$	$A_1+E+T_1+T_2$	$E''+U'$	$E'+U'$	$E'+E''+2U'$
E'	E'	E''	U'	$E'+U'$	$E''+U'$	A_1+T_1	A_2+T_2	$E+T_1+T_2$
E''	E''	E'	U'	$E''+U'$	$E'+U'$	A_2+T_2	A_1+T_1	$E+T_1+T_2$
U'	U'	U'	$E'+E''+U'$	$E'+E''+2U'$	$E'+E''+2U'$	$E+T_1+T_2$	$E+T_1+T_2$	$A_1+A_2+E+2T_1+2T_2$

APÉNDICE IX

TEORÍA DE PERTURBACIONES DEPENDIENTE DEL TIEMPO

Comúnmente se utilizan tres niveles de descripción de la interacción radiación-materia. Uno de los primeros tratamientos fue realizado por Einstein en 1917 quien describió la interacción mediante coeficientes de absorción, y de emisión espontánea e inducida. Otra forma es describir clásicamente el campo de radiación por medio de las ecuaciones de Maxwell y cuantizar el las variables moleculares. En un tercer nivel de profundidad conceptual, tanto las variables del campo de radiación como del sistema molecular están cuantizadas, de manera que el Hamiltoniano de interacción está compuesto por operadores de creación y aniquilación de fotones. Los tres enfoques están coherentemente relacionados, de modo que la elección de uno en particular depende sólo del sistema que está en estudio. En este caso, consideraremos los aspectos básicos del campo de radiación cuantizado para describir su interacción con un sistema molecular. Comenzaremos obteniendo una expresión para la probabilidad de transición de un sistema cuántico desde un estado inicial $|k\rangle$ a un estado final $|m\rangle$, debida a la interacción entre dos subsistemas cuánticos. Para lograr esto, haremos uso del método de perturbaciones dependiente del tiempo, donde la perturbación representa la interacción entre los subsistemas.

En un sistema cuántico descrito por un conjunto completo de kets $|\psi_n\rangle$, cada uno de los kets es vector propio del Hamiltoniano no-perturbado \hat{H}_0 , es decir,

$$\hat{H}_0|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle \quad (\text{IX.1})$$

Cuando el Hamiltoniano tiene un término adicional dependiente del tiempo, llamado perturbación λV , es necesario resolver la ecuación de de Schrödinger completa

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(\vec{r}, t)}{\partial t}, \quad (\text{IX.2})$$

siendo

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda V. \quad (\text{IX.3})$$

Para resolver esta ecuación, el estado cuántico se puede representar por una combinación lineal dependiente del tiempo de los vectores propios del Hamiltoniano no-perturbado.

La función de onda global $\Psi(\vec{r}, t)$, dada por

$$\Psi(\vec{r}, t) = \sum_n c_n(t) |\Psi_n\rangle = \sum_n c_n(t) |\psi_n\rangle e^{-iE_n t/\hbar}. \quad (\text{IX.4})$$

Al introducir esta función en la ecuación de Schrödinger (IX.2), se obtiene la igualdad

$$i\hbar \sum_n |\psi_n\rangle e^{-iE_n t/\hbar} \frac{\partial c_n(t)}{\partial t} = \sum_n \lambda V c_n(t) |\psi_n\rangle e^{-iE_n t/\hbar}. \quad (\text{IX.5})$$

Es necesario usar las propiedades de ortonormalidad de los kets $|\psi_n\rangle$, y así obtener una expresión para la razón de cambio de los coeficientes de la combinación lineal. Multiplicando la expresión anterior por el bra $\langle\psi_m| e^{iE_m t/\hbar}$, se tiene que

$$i\hbar \frac{dc_m(t)}{dt} = \sum_n \lambda \langle\psi_m| V |\Psi_n\rangle c_n(t). \quad (\text{IX.6})$$

La diferencial es total porque el producto interno es un escalar que depende sólo del tiempo.

Para resolver este sistema de ecuaciones diferenciales acopladas, se parte considerando que los coeficientes se pueden expandir en la serie de potencias del parámetro λ

$$c_j = c_j^{(0)} + \lambda c_j^{(1)} + \lambda^2 c_j^{(2)} + \dots \quad (\text{IX.7})$$

De esta forma se puede reemplazar esta serie en la ecuación (VIII.6) y se obtiene a cada lado de la igualdad un polinomio en λ . Igualando los coeficientes de los polinomios se obtienen los resultados para los distintos órdenes de perturbación.

$$\text{Para orden cero} \quad i\hbar \frac{dc_m^{(0)}}{dt} = 0, \quad (\text{IX.8})$$

$$\text{Para orden uno} \quad i\hbar \frac{dc_m^{(1)}}{dt} = \sum_n \langle\psi_m| V |\Psi_n\rangle c_n^{(0)}, \quad (\text{IX.9})$$

$$\text{Para orden dos} \quad i\hbar \frac{dc_m^{(2)}}{dt} = \sum_n \langle\psi_m| V |\Psi_n\rangle c_n^{(1)}, \quad (\text{IX.10})$$

$$\text{Para orden n} \quad i\hbar \frac{dc_m^{(n)}}{dt} = \sum_k \langle\psi_m| V |\Psi_k\rangle c_k^{(n-1)}. \quad (\text{IX.11})$$

Ahora debemos integrar las ecuaciones para cada orden de perturbación, y así obtener la dependencia temporal de los coeficientes de expansión de la función de onda del sistema. Consideremos las condiciones iniciales

$$\begin{aligned} c_k^{(0)}(t=0) &= 1 \\ c_n^{(0)}(t=0) &= 0, \text{ para } n \neq k \end{aligned} \quad , \quad (\text{IX.12})$$

de manera que el estado global $\Psi(\vec{r}, t)$ consista en su totalidad del estado $|\Psi_k\rangle$.

Reemplazando las condiciones iniciales en la ecuación de orden cero (IX.8) se obtiene que

$$c_m^{(0)} = \delta_{m,k} . \quad (\text{IX.13})$$

En orden uno tenemos que

$$i\hbar \frac{dc_m^{(1)}}{dt} = \sum_n \langle \Psi_m | V | \Psi_n \rangle c_n^{(0)} = \langle \Psi_m | V | \Psi_k \rangle = e^{i\omega_{m,k}t} V_{m,k} . \quad (\text{IX.14})$$

La notación introducida para el factor de frecuencia y el elemento de matriz de interacción independiente del tiempo es la siguiente,

$$\omega_{m,k} = \frac{E_m - E_k}{\hbar} \quad \text{y} \quad V_{m,k} = \langle \Psi_m | V | \Psi_k \rangle . \quad (\text{IX.15})$$

Integrando la expresión (IX.14) con respecto al tiempo, se obtiene que

$$c_m^{(1)}(t) = -\frac{i}{\hbar} V_{m,k} \int_0^t e^{i\omega_{m,k}t} dt = \frac{V_{m,k}}{E_m - E_k} (1 - e^{i\omega_{m,k}t}) . \quad (\text{IX.16})$$

Para obtener la probabilidad de que el estado cuántico se encuentre en $|m\rangle$ después de una medición de cualquier tipo, evaluamos $|c_m^{(1)}|^2$ usando la expresión (IX.16). Tenemos que

$$\begin{aligned} |c_m^{(1)}(t)|^2 &= c_m^{(1)*} c_m^{(1)} = \frac{|V_{m,k}|^2}{|E_m - E_k|^2} (2 - 2 \cos i\omega_{m,k}t) \\ &= \frac{4|V_{m,k}|^2}{|E_m - E_k|^2} \sin^2 \left[\frac{(E_m - E_k)t}{2\hbar} \right] \end{aligned} . \quad (\text{IX.17})$$

Definiendo $\omega = (E_m - E_k)/\hbar$, y considerando que la perturbación constante V actúa sobre el estado $|\Psi\rangle$ por un tiempo relativamente largo, la expresión para $|c_m^{(1)}|^2$ se reescribe como

$$|c_m^{(1)}|^2 = \left(\frac{2\pi}{\hbar} \right) |V_{mk}|^2(t) \delta(E_m - E_k), \quad (\text{IX.18})$$

dato que

$$\lim_{\alpha \rightarrow 0} \frac{1}{\pi} \frac{\sin^2 \alpha x}{\alpha x^2} = \delta(x).$$

Podemos concluir dos cosas a partir de la ecuación (IX.18). Como intuitivamente se puede deducir, la probabilidad de obtener el estado $|m\rangle$ luego de la acción de una perturbación sobre estado $|k\rangle$ es directamente proporcional al tiempo que dura la perturbación. Segundo, vemos que la probabilidad es despreciable si la diferencia de energía entre los estados inicial y final es considerablemente alta.

La velocidad de transición $W_{k \rightarrow m}^{(1)}$, se define como la probabilidad de transición por unidad de tiempo. Esto se conoce como la Regla de Oro de Fermi y se expresa como

$$W_{k \rightarrow m}^{(1)} = \frac{|c_m^{(1)}|^2}{t} \quad (\text{IX.19})$$

$$W_{k \rightarrow m}^{(1)} = \left(\frac{2\pi}{\hbar} \right) |V_{mk}|^2 \delta(E_m - E_k)$$

Para evaluar la probabilidad de transición en segundo orden, se debe obtener el coeficiente $c_m^{(2)}$. Para esto reemplazamos el valor obtenido de $c_m^{(1)}$ dado por (IX.16) en la ecuación diferencial (VIII.10), y se procede de manera análoga al caso anterior.

El valor de $c_m^{(2)}$ es

$$c_m^{(2)} = \left(-\frac{i}{\hbar} \right)^2 \sum_n V_{mn} V_{nk} \int_0^t e^{i\omega_{mn}t'} dt' \int_0^{t'} e^{i\omega_{nk}t''} dt''$$

$$= \left(\frac{i}{\hbar} \right) \sum_n \frac{V_{mn} V_{nk}}{E_n - E_k} \int_0^t (e^{i\omega_{nk}t'} - e^{i\omega_{mn}t'}) dt' \quad (\text{IX.20})$$

El primer término de la integral tiene la misma dependencia temporal que $c_m^{(1)}$. Sin embargo el segundo término da origen a una rápida oscilación si E_m difiere de E_n , y por lo tanto no da origen a una contribución a la probabilidad que aumente linealmente con t . De esta manera la velocidad de transición en segundo orden es

$$W_{k \rightarrow m}^{(2)} = \left(\frac{2\pi}{\hbar} \right) \left| \sum_n \frac{V_{mn} V_{nk}}{E_n - E_k} \right|^2 \delta(E_m - E_k). \quad (\text{IX.21})$$

Si consideramos la probabilidad de transición *hasta* segundo orden tenemos finalmente que

$$W_{k \rightarrow m} = \left(\frac{2\pi}{\hbar} \right) \left| V_{mk} + \sum_n \frac{V_{mn} V_{nk}}{E_n - E_k} \right|^2 \delta(E_m - E_k). \quad (\text{IX.22})$$

APÉNDICE X

INTERACCIÓN ENTRE UNA MOLÉCULA Y EL CAMPO DE RADIACIÓN

Es necesario que definamos la forma del Hamiltoniano de interacción entre un sistema molecular y el campo de radiación. De esta manera se pueden obtener expresiones para la probabilidad de transición molecular en procesos de uno y dos fotones. Comenzaremos dando una pequeña derivación de la expresión del Hamiltoniano clásico para la interacción entre el campo de radiación y una partícula cargada y finalmente introduciremos conceptos de cuantización del campo de radiación para obtener la forma final del Hamiltoniano de interacción.

La dinámica de una partícula de masa m y carga e , y de los campos eléctrico $\vec{E}(\vec{r}, t)$ y magnético $\vec{B}(\vec{r}, t)$ de la luz está determinada por las ecuaciones de Maxwell

$$\nabla \cdot \vec{E}(\vec{r}, t) = \frac{1}{\epsilon_0} \rho(\vec{r}, t), \quad (\text{X.1})$$

$$\nabla \cdot \vec{B}(\vec{r}, t) = 0, \quad (\text{X.2})$$

$$\nabla \times \vec{E}(\vec{r}, t) = -\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \vec{B}(\vec{r}, t), \quad (\text{X.3})$$

$$\nabla \times \vec{B}(\vec{r}, t) = \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \vec{E}(\vec{r}, t) + \frac{1}{\epsilon_0 c} \vec{j}(\vec{r}, t), \quad (\text{X.4})$$

y la ecuación de Lorentz

$$m \frac{d\vec{v}}{dt} = \vec{F}(\vec{r}, t) = e \left(\vec{E}(\vec{r}, t) + \frac{\vec{v}}{c} \times \vec{B}(\vec{r}, t) \right) \quad (\text{X.5})$$

Para simplificar la resolución de un sistema de cuatro ecuaciones diferenciales parciales acopladas, es conveniente introducir un potencial vectorial $\vec{A}(\vec{r}, t)$ y un potencial escalar $\phi(\vec{r}, t)$, que se relacionan con los campos $\vec{E}(\vec{r}, t)$ y $\vec{B}(\vec{r}, t)$ de la siguiente manera

$$\vec{B}(\vec{r}, t) = \nabla \times \vec{A}(\vec{r}, t), \quad \text{y} \quad \vec{E}(\vec{r}, t) = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}(\vec{r}, t)}{\partial t} - \nabla \phi(\vec{r}, t) \quad (\text{X.6})$$

De esta forma, la ecuación de movimiento en la coordenada x es

$$\begin{aligned} m\ddot{x} &= m \frac{d^2x}{dt^2} = -e \frac{\partial \phi}{\partial x} - \frac{e}{c} \frac{\partial A_x}{\partial t} + \frac{e}{c} (\dot{y}B_z - \dot{z}B_y) \\ &= -e \frac{\partial \phi}{\partial x} - \frac{e}{c} \frac{\partial A_x}{\partial t} + \frac{e}{c} \left[\dot{y} \left(\frac{\partial A_y}{\partial x} - \frac{\partial A_x}{\partial y} \right) + \dot{z} \left(\frac{\partial A_z}{\partial x} - \frac{\partial A_x}{\partial z} \right) \right], \end{aligned} \quad (\text{X.7})$$

donde se ha introducido la definición de $\vec{A}(\vec{r}, t)$ y $\phi(\vec{r}, t)$. Las correspondientes expresiones para las coordenadas z e y son similares.

En mecánica clásica, las ecuaciones de movimiento se pueden expresar de una forma más general. Para esto se define una función dependiente de la velocidad y la posición de las partículas, la función Lagrangiana L , como la diferencia entre la energía cinética y la energía potencial del sistema. Para un sistema de una partícula en coordenadas cartesianas, la función Lagrangiana es

$$L(\dot{x}, \dot{y}, \dot{z}, x, y, z) = T - V \quad (\text{X.8})$$

siendo T la energía cinética y V la energía potencial.

La función Lagrangiana L , permite reescribir las ecuaciones de movimiento en la forma de Lagrange. Esta ecuación es válida para cualquier sistema de coordenadas.

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}} - \frac{\partial L}{\partial q} = 0 \quad (\text{X.9})$$

donde q es una coordenada espacial generalizada, y \dot{q} es su primera derivada temporal.

Para estudiar la interacción de una partícula cargada con el campo de radiación, la función Lagrangiana L en coordenadas cartesianas es

$$L = \frac{1}{2} m (\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2) + \frac{e}{c} (\vec{v} \cdot \vec{A}) - e\phi(x, y, z) \quad (\text{X.10})$$

Se deja al lector la tarea de obtener las ecuaciones de movimiento para las coordenadas x, y, z , usando la función L descrita y la ecuación diferencial de Lagrange.

A partir de la función L , se define el momento generalizado de una partícula como

$$p_i = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i}, \quad (\text{X.11})$$

donde $i = x, y, z$ para el caso de coordenadas cartesianas.

En nuestro caso se tiene que

$$p_x = m\dot{x} + \left(\frac{e}{c}\right)A_x, \quad p_y = m\dot{y} + \left(\frac{e}{c}\right)A_y, \quad p_z = m\dot{z} + \left(\frac{e}{c}\right)A_z \quad (\text{X.12})$$

En este punto es preciso introducir la función Hamiltoniana clásica H para una partícula en coordenadas cartesianas, como

$$H = p_x\dot{x} + p_y\dot{y} + p_z\dot{z} - L(\dot{x}, \dot{y}, \dot{z}, x, y, z) \quad (\text{X.13})$$

Reemplazando el valor de L para el caso que estamos tratando, se obtiene que

$$H = \frac{1}{2}m(\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2) + e\phi \quad (\text{X.14})$$

Finalmente reemplazamos la expresión para $\dot{x}, \dot{y}, \dot{z}$ en términos de los momenta relacionados.

$$H = \frac{1}{2m} \left[\left(p_x - \frac{e}{c}A_x \right)^2 + \left(p_y - \frac{e}{c}A_y \right)^2 + \left(p_z - \frac{e}{c}A_z \right)^2 \right] + e\phi \quad (\text{X.15})$$

Ahora podemos utilizar el principio de correspondencia para obtener el Hamiltoniano cuántico. Para hacer esto reemplazamos la función momento p_i por el operador $-i\hbar \frac{\partial}{\partial q_i}$, y desarrollamos los cuadrados para obtener

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} \left(-\hbar^2 \nabla^2 + \frac{ie\hbar}{c} \nabla \cdot \vec{A} + \frac{ie\hbar}{c} \vec{A} \cdot \nabla + \left(\frac{e}{c}\right)^2 |\vec{A}|^2 \right) + e\phi \quad (\text{X.16})$$

Pero esta forma del Hamiltoniano se puede reducir aún más usando las condiciones

$$\nabla \cdot \vec{A} = 0 \quad \text{y} \quad \phi = 0, \quad (\text{X.17})$$

que son válidas para el campo electromagnético asociado con una onda de luz. Por lo tanto para un sistema de partículas cargadas con energía potencial interna V_0 , que interactúa con el campo de radiación descrito por \vec{A} y ϕ , el operador Hamiltoniano es

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V} \quad (\text{X.18})$$

con

$$\hat{H}_0 = -\sum_j \frac{\hbar^2}{2m_j} \nabla_j^2 + V_0 \quad \text{y} \quad \hat{V} = -\sum_j \frac{e_j}{m_j c} \vec{A}_j \cdot \vec{p}_j + \sum_j \frac{e_j^2}{2m_j c^2} |\vec{A}_j|^2. \quad (\text{X.19})$$

donde se suma sobre las partículas cargadas del sistema molecular.

Ahora es necesario introducir algunos elementos del tratamiento cuántico de la radiación. En este esquema el campo de radiación es considerado como un conjunto de modos no interactuantes. Cada modo está descrito por una función de onda caracterizada por el número de fotones, la energía de cada fotón, la polarización y una dirección de propagación del haz.

Sea entonces, un modo k –ésimo del campo de radiación, con n_k fotones de energía $\hbar\omega_k$ cada uno. La dirección de propagación está dada por el vector \vec{k}_k , y la polarización del modo por el vector unitario \hat{e}_k . La magnitud del vector de propagación es

$$|\vec{k}_k| = \frac{\omega_k}{c}, \quad (\text{X.20})$$

donde $\omega_k = 2\pi\nu_k$. La dirección de propagación es perpendicular al vector de polarización \hat{e}_k , es decir, $\vec{k}_k \cdot \hat{e}_k = 0$.

El potencial vectorial \vec{A}_k asociado con el modo k –ésimo tiene divergencia nula y satisface la ecuación de ondas, es decir,

$$\nabla \cdot \vec{A}_k = 0 \quad \text{y} \quad \nabla^2 \vec{A}_k = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{A}_k}{\partial t^2}. \quad (\text{X.21})$$

Además satisface la condición de normalización

$$\langle \vec{A}_k | \vec{A}_l \rangle = \left(\frac{4\pi c^2}{L^3} \right) \delta_{kl}. \quad (\text{X.22})$$

Por lo tanto, una solución aceptable es

$$\vec{A}_k = \left(\frac{4\pi c^2}{L^3} \right)^{1/2} \vec{e}_k \exp(i\vec{k}_k \cdot \vec{r}), \quad (\text{X.23})$$

donde \vec{r} es la posición de medición del potencial. Note que la función exponencial compleja representa un movimiento oscilatorio.

Para obtener una solución general a la ecuación de ondas es necesaria una combinación lineal de todos los modos de campo. Así, sumando sobre las funciones \vec{A}_k y sus complejos conjugados \vec{A}_k^* , obtenemos una expresión para el potencial vectorial asociado al campo de radiación

$$\vec{A} = \sum_k (q_k \vec{A}_k + q_k^* \vec{A}_k^*), \quad (\text{X.24})$$

o equivalentemente

$$\vec{A} = \left(\frac{4\pi c^2}{L^3} \right)^{1/2} \sum_k \vec{e}_k (q_k \exp(i\vec{k}_k \cdot \vec{r}) + q_k^* \exp(-i\vec{k}_k \cdot \vec{r})), \quad (\text{X.25})$$

donde los coeficientes q_k y q_k^* representan amplitudes complejas para cada modo k –ésimo.

Si consideramos el campo de radiación como un conjunto de estados cuánticos asociados a cada modo de campo, el operador Hamiltoniano asociado al campo de radiación libre se escribe como

$$\hat{H}_{rad} = \sum_k \hat{H}_k, \quad (\text{X.26})$$

donde

$$\hat{H}_k = 2\omega_k^2 \hat{q}_k \hat{q}_k^*. \quad (\text{X.27})$$

Las amplitudes complejas dependientes del tiempo q_k y q_k^* , se transforman en los operadores \hat{q}_k y \hat{q}_k^* por principio de correspondencia. Estos operadores, a su vez, se pueden expresar en términos de los operadores de creación de fotones y de aniquilación de fotones, \hat{a}_k^+ y \hat{a}_k respectivamente, que son

$$\hat{a} = \left(\frac{2\omega}{\hbar} \right)^{1/2} \hat{q} \quad \text{y} \quad \hat{a}^+ = \left(\frac{2\omega}{\hbar} \right)^{1/2} \hat{q}^*. \quad (\text{X.28})$$

En este esquema, el ket propio del Hamiltoniano \hat{H}_{rad} esta dado por el producto directo de los ket propios de cada modo de campo

$$|\Psi_{rad}\rangle = |n_1, \hbar\omega_1\rangle |n_2, \hbar\omega_2\rangle \cdots |n_k, \hbar\omega_k\rangle \cdots \quad (\text{X.29})$$

donde el modo k –ésimo, posee n_k de energía $\hbar\omega_k$, polarización \hat{e}_k , y propagación $\pm \vec{k}_k$. Cada ket asociado a un modo de campo satisface la ecuación de valores propios

$$\hat{H}_k |n_k, \hbar\omega_k\rangle = n_k \hbar\omega_k |n_k, \hbar\omega_k\rangle \quad (\text{X.30})$$

por lo tanto la energía total del campo de radiación es

$$E_{rad} = \sum_k n_k \hbar\omega_k \quad (\text{X.31})$$

Los operadores \hat{a}_k^+ y \hat{a}_k quedan entonces definidos por su acción sobre los ket $|n_k, \hbar\omega_k\rangle$, como

$$\hat{a}|n_k, \hbar\omega_k\rangle = \sqrt{n_k}|(n_k - 1), \hbar\omega_k\rangle \text{ y } \hat{a}^+|n_k, \hbar\omega_k\rangle = \sqrt{n_k + 1}|(n_k + 1), \hbar\omega_k\rangle \quad (\text{X.32})$$

Finalmente usamos los operadores de creación y aniquilación para expresar el potencial vectorial \vec{A} como el operador

$$\hat{A} = \sum_k \left(\frac{2\pi c^2 \hbar}{\omega_k L^3} \right)^{1/2} \vec{e}_k \left(\hat{a}_k \exp(i\vec{k}_k \cdot \vec{r}) + \hat{a}_k^+ \exp(-i\vec{k}_k \cdot \vec{r}) \right) \quad (\text{X.33})$$

Hasta ahora hemos descrito muy operacionalmente la naturaleza cuántica del campo de radiación. No cabe duda que la profundidad de los conceptos asociados con este tema amerita un estudio detallado, pero ese no es el objetivo de esta memoria.

No obstante, para describir la interacción del campo de radiación con el sistema molecular, usamos la expresión antes descrita para el potencial de interacción radiación-materia

$$V = -\sum_j \frac{e_j}{m_j c} \vec{A}_j \cdot \vec{p}_j + \sum_j \frac{e_j^2}{2m_j c^2} |\vec{A}_j|^2, \quad (\text{X.34})$$

en el cual se debe reemplazar el valor del operador \hat{A} , y hacer las siguientes consideraciones:

1. El término con $|\vec{A}_j|^2$ no contribuyen en los procesos de absorción de dos o más fotones.
2. La suma se realiza sólo sobre los electrones y no sobre los núcleos.
3. La función $\exp(\pm i\vec{k} \cdot \vec{r})$ puede ser aproximada por el primer término de su serie de Taylor (Aproximación de dipolo eléctrico), es decir,

$$\exp(\pm i\vec{k} \cdot \vec{r}) = 1 + (\pm i\vec{k} \cdot \vec{r}) + \frac{(\pm i\vec{k} \cdot \vec{r})^2}{2!} + \dots \approx 1$$

De esta forma se tiene que el potencial de interacción es

$$V = -\sum_k (\vec{e}_k \cdot \vec{P}) \frac{e}{m} \left(\frac{2\pi\hbar}{\omega_k L^3} \right) (\hat{a}_k + \hat{a}_k^+) \quad (\text{X.35}),$$

donde $\vec{P} = \sum_j \vec{p}_j$, es el operador de momento lineal total de los electrones.

APÉNDICE XI

TEORÍA DE ABSORCIÓN DE DOS FOTONES PARA EXPERIMENTOS DE UN COLOR

El modelo presentado para describir los procesos de absorción de dos fotones puede ser llevado al caso particular de los experimentos realizados con sólo un haz de luz monocromático de alta intensidad. En esta sección se explora en esta dirección.

Consideremos un haz de luz de alta intensidad formado por fotones indistinguibles cuya energía característica $\hbar\omega$ equivale a la mitad de la diferencia de energía entre los estados terminales de la transición $|\Gamma_1\gamma_1\rangle \rightarrow |\Gamma_2\gamma_2\rangle$, que se desea estudiar. El vector unitario de polarización de un fotón característico es $\hat{e} = (l, m, n)$ y su dirección de propagación es \vec{k} .

Para el caso de dos fotones indistinguibles, la probabilidad de absorción es proporcional a

$$|M_{TPA}|^2 = \left| \sum_m \frac{\langle \varepsilon_f | (\hat{e} \cdot \bar{\mu}_M) \varepsilon_m \rangle \langle \varepsilon_m | (\hat{e} \cdot \bar{\mu}_M) \varepsilon_i \rangle}{E_m - E_i - \hbar\omega} \right|^2. \quad (XI.1)$$

Definimos la cantidad

$$\Lambda(\omega) = \sum_m \frac{|\varepsilon_m \rangle \langle \varepsilon_m|}{E_m - E_i - \hbar\omega} \quad (XI.2)$$

y reemplazamos en (XI.1) para obtener

$$\begin{aligned} M_{TPA} &= \langle \varepsilon_f | \hat{e} \cdot \bar{\mu}_M \Lambda(\omega) \hat{e} \cdot \bar{\mu}_M | \varepsilon_i \rangle = \langle \varepsilon_f | \hat{e} \cdot \bar{\mu}_M \Lambda(\omega) \bar{\mu}_M \cdot \hat{e} | \varepsilon_i \rangle \\ &= \langle \varepsilon_f | \hat{e} \cdot \hat{T} \cdot \hat{e} | \varepsilon_i \rangle \end{aligned} \quad (XI.3)$$

dado que $\bar{\mu}_M$ y \hat{e} conmutan.

La forma matricial del operador $\hat{e} \cdot \hat{T} \cdot \hat{e}$ es

$$\hat{e} \cdot \hat{T} \cdot \hat{e} = \begin{pmatrix} l & m & n \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \bar{\mu}_x \Lambda(\omega) \bar{\mu}_x & \bar{\mu}_x \Lambda(\omega) \bar{\mu}_y & \bar{\mu}_x \Lambda(\omega) \bar{\mu}_z \\ \bar{\mu}_y \Lambda(\omega) \bar{\mu}_x & \bar{\mu}_y \Lambda(\omega) \bar{\mu}_y & \bar{\mu}_y \Lambda(\omega) \bar{\mu}_z \\ \bar{\mu}_z \Lambda(\omega) \bar{\mu}_x & \bar{\mu}_z \Lambda(\omega) \bar{\mu}_y & \bar{\mu}_z \Lambda(\omega) \bar{\mu}_z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l \\ m \\ n \end{pmatrix}. \quad (XI.4)$$

El elemento a_{ij} de este triple producto matricial se escribe como

$$a_{ij} = \sum_{k,l} e_{ik} \alpha_{kl} e_{lj}, \quad (\text{XI.5})$$

donde

$$\alpha_{kl} = \mu_k \Lambda(\omega) \mu_l. \quad (\text{XI.6})$$

Como el resultado del producto es un escalar, el único elemento distinto de cero es a_{11} . Luego escribimos el operador de transición $\hat{e} \cdot \hat{T} \cdot \hat{e}$ como

$$\hat{e} \cdot \hat{T} \cdot \hat{e} = l^2 \alpha_{xx} + m^2 \alpha_{yy} + n^2 \alpha_{zz} + lm(\alpha_{xy} + \alpha_{yx}) + ln(\alpha_{xz} + \alpha_{zx}) + mn(\alpha_{yz} + \alpha_{zy}). \quad (\text{XI.7})$$

Al igual que en (9), definimos la cantidad A_{ij} como

$$A_{ij} = \frac{1}{2} (\alpha_{ij} + \alpha_{ji}) \quad i, j = x, y, z, \quad (\text{XI.8})$$

lo que deja el elemento de matriz M_{TPA} como

$$M_{TPA} = \langle \varepsilon_f | l^2 A_{xx} + m^2 A_{yy} + n^2 A_{zz} + 2lmA_{xy} + 2lnA_{xz} + 2mnA_{yz} | \varepsilon_i \rangle. \quad (\text{XI.9})$$

De esta manera obtenemos una representación matricial simétrica del operador de transición de dos fotones $\hat{e} \cdot \hat{T} \cdot \hat{e}$, que se escribe como

$$\hat{e} \cdot \hat{T} \cdot \hat{e} = \begin{pmatrix} l & m & n \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_{xx} & A_{xy} & A_{xz} \\ A_{xy} & A_{yy} & A_{yz} \\ A_{xz} & A_{yz} & A_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l \\ m \\ n \end{pmatrix}. \quad (\text{XI.10})$$

Mediante las definiciones (XI.8), (XI.6) y (XI.2), podemos expresar nuevamente las componentes del operador \hat{T} en términos de las componentes de los momentos dipolares μ_i , con $i = x, y, z$. Así por ejemplo, el elemento A_{xx} esta dado por

$$A_{xx} = \alpha_{xx} = \sum_m \frac{\mu_x | \varepsilon_m \rangle \langle \varepsilon_m | \mu_x}{E_m - E_i - \hbar \omega}. \quad (\text{XI.11})$$

Si utilizamos la aproximación de clausura sobre los estados intermedios $|\varepsilon_m\rangle$ y reemplazamos los denominadores por una diferencia de energía efectiva ΔE , el que se puede omitir por ser un factor común, el elemento A_{xx} se expresa en forma sencilla como

$$A_{xx} = \mu_x^2. \quad (\text{XI.12})$$

En este punto podemos utilizar el formalismo de operadores adaptados por simetría, y escribir el operador $\hat{e} \cdot \hat{T} \cdot \hat{e}$ como una suma de términos que se transforman cada uno de acuerdo a una de las representaciones irreducibles del producto directo $T_1 \times T_1$.

Tomemos como ejemplo el operador $A_{xx} = \mu_x^2$. Según se muestra en la Tabla 9, el operador μ_x^2 aparece asociado a los operadores acoplados $O_a^{A_1}$, O_θ^E y O_ε^E . Si resolvemos el sistema de ecuaciones

$$\left. \begin{aligned} \mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2 &= \sqrt{3}O_a^{A_1} \\ \mu_x^2 + \mu_y^2 - 2\mu_z^2 &= \sqrt{6}O_\theta^E \\ -\mu_x^2 + \mu_y^2 &= \sqrt{2}O_\varepsilon^E \end{aligned} \right\}, \quad (\text{XI.13})$$

obtenemos que

$$\mu_x^2 = \frac{1}{\sqrt{3}}O_a^{A_1} + \frac{1}{\sqrt{6}}O_\theta^E - \frac{1}{\sqrt{2}}O_\varepsilon^E, \quad (\text{XI.13})$$

con una expresión análoga para μ_y^2 y μ_z^2 . En la Tabla 10 se muestran los resultados para todos los valores de A_{ij} .

TABLA 14. Simetría de los operadores A_{ij}

$A_{xx} = \frac{1}{\sqrt{3}}O_a^{A_1} + \frac{1}{\sqrt{6}}O_\theta^E - \frac{1}{\sqrt{2}}O_\varepsilon^E$
$A_{yy} = \frac{1}{\sqrt{3}}O_a^{A_1} + \frac{1}{\sqrt{6}}O_\theta^E + \frac{1}{\sqrt{2}}O_\varepsilon^E$
$A_{zz} = \frac{1}{\sqrt{3}}O_a^{A_1} - \frac{2}{\sqrt{6}}O_\theta^E$
$A_{xy} = -\frac{1}{\sqrt{2}}O_z^{T_2}$
$A_{xz} = -\frac{1}{\sqrt{2}}O_y^{T_2}$
$A_{yz} = -\frac{1}{\sqrt{2}}O_x^{T_2}$

Es importante notar que no hay contribución de operadores electrónicos acoplados de simetría T_1 . Esta es una característica de los experimentos de un color.

Si reemplazamos los resultados mostrados en la Tabla 14 en la ecuación para M_{TPA} dado por (XI.9), y agrupamos los términos de acuerdo a las representaciones irreducibles, obtenemos la ecuación

$$M_{TPA} = \langle \varepsilon_f | \frac{1}{\sqrt{3}}(l^2 + m^2 + n^2)O_a^{A_1} + \frac{1}{\sqrt{6}}(l^2 + m^2 - 2n^2)O_\theta^E + \frac{1}{\sqrt{2}}(-l^2 + m^2)O_\varepsilon^E - \sqrt{2}mnO_x^{T_2} - \sqrt{2}lnO_y^{T_2} - \sqrt{2}lmO_z^{T_2} | \varepsilon_i \rangle \quad (\text{XI.14})$$

Según la tabla de caracteres del grupo O_h (Ver Apéndice VIII), los factores que involucran las coordenadas del vector de polarización, se transforman de acuerdo a la misma representación

irreducible que operador electrónico que multiplican. Por lo tanto hemos llegado a una forma definitiva para M_{TPA} , que es

$$M_{TPA} = \langle \varepsilon_f | \hat{e}(A_1, a) O_a^A + \hat{e}(E, \theta) O_\theta^E + \hat{e}(E, \varepsilon) O_\varepsilon^E + \hat{e}(T_2, x) O_x^{T_2} + \hat{e}(T_2, y) O_y^{T_2} + \hat{e}(T_2, z) O_z^{T_2} | \varepsilon_i \rangle, \quad (\text{XI.15})$$

o en forma más general

$$M_{TPA} = \langle \varepsilon_f | \sum_{\Gamma, \gamma} \hat{e}(\Gamma, \gamma) O_\gamma^\Gamma | \varepsilon_i \rangle. \quad (\text{XI.16})$$

Esta ecuación nos indica claramente las reglas de selección que dominan el proceso de absorción de dos fotones, ya que $|M_{TPA}|^2$ es proporcional a la probabilidad de transición. El valor de M_{TPA} expresado de esta forma muestra cuales deben ser las simetrías de los estados $|\varepsilon_i\rangle$ y $|\varepsilon_f\rangle$ para que se produzca una transición, además de indicar la dependencia de la probabilidad de transición con la dirección de polarización de la luz.

En la Tabla 15 se ordenan los factores de polarización de acuerdo a la representación irreducible a la cual están asociados.

TABLA 1. Factores de polarización para grupo O

$\hat{e}(A_1, a) = \frac{1}{\sqrt{3}}(l^2 + m^2 + n^2)$
$\hat{e}(E, \theta) = \frac{1}{\sqrt{6}}(l^2 + m^2 - 2n^2)$
$\hat{e}(E, \varepsilon) = \frac{1}{\sqrt{2}}(-l^2 + m^2)$
$\hat{e}(T_2, x) = -\sqrt{2}mn$
$\hat{e}(T_2, y) = -\sqrt{2}ln$
$\hat{e}(T_2, z) = -\sqrt{2}lm$

Dado que la ecuación (XI.16) involucra una sumatoria de elementos de matriz en los que el operador es un producto de un operador de polarización $\hat{e}(\Gamma, \gamma)$ y un operador electrónico O_γ^Γ , es necesario contar con las formas de estos operadores para un grupo puntual determinado. Para el grupo octaédrico O_h , los factores de polarización que se transforman de acuerdo a una representación irreducible del producto directo $T_1 \times T_1$ están en la Tabla 11. Los operadores de momento dipolar eléctrico acoplado O_γ^Γ están escritos en la Tabla 8, en términos de las componentes esféricas de los tensores de momento dipolar eléctrico. Sin embargo podemos aumentar aún más la simplicidad de las expresiones de la Tabla 8, y escribir los operadores O_γ^Γ

en una forma más adecuada para la evaluación de los elementos de matriz sobre las funciones de onda molecular.

Tomaremos como ejemplo el operador $O_a^{A_1}$. Tenemos que

$$O_a^{A_1} = \frac{1}{\sqrt{3}}(\mu_{+1}\mu_{-1} - \mu_0\mu_0 + \mu_{-1}\mu_{+1}). \quad (\text{XI.17})$$

Consideremos además la definición del Operador de Garstang*

$$D_m^l(\theta, \phi) = -er^l C_m^l(\theta, \phi), \quad (\text{XI.18})$$

donde D_m^l para $l=1$ representa el operador de momento dipolar eléctrico μ_m^1 con $m = \pm 1, 0$.

Usando esta definición la ecuación (35) queda

$$O_a^{A_1} = \frac{1}{\sqrt{3}}(e^2 r^2)(C_{+1}^1 C_{-1}^1 - C_0^1 C_0^1 + C_{-1}^1 C_{+1}^1). \quad (\text{XI.19})$$

Para continuar con la simplificación de esta expresión, utilizaremos la igualdad

$$C_{m_1}^{l_1} C_{m_2}^{l_2} = \frac{1}{\sqrt{(2l_1+1)(2l_2+1)}} \sum_k (-1)^{m_2} (2k+1) c^k(l_1 m_1 | l_2 - m_2) C_{m_1+m_2}^k, \quad (\text{XI.20})$$

que se deriva de la Serie de Clebsh-Gordan. Esta ecuación involucra las integrales

$c^k(lm|l'm')$ definidas en el Capítulo 1. Necesitaremos el valor de las integrales para $l_1, l_2 = 1$,

por lo que se muestran en la Tabla 12.

TABLA 2. Integrales $c^k(lm|l'm')$.

m	m'	c^0	$5c^2$
± 1	± 1	1	-1
± 1	0	0	$\sqrt{3}$
0	0	1	2
± 1	∓ 1	0	$-\sqrt{6}$

Reemplazando los valores de $C_m^1 \cdot C_{m'}^1$ de la ecuación (XI.19) por las sumatorias de la ecuación (XI.20), y usando los valores de la Tabla 16 junto con las propiedades de las integrales $c^k(lm|l'm')$, se obtiene que

$$O_a^{A_1} = -\frac{(e^2 r^2)}{\sqrt{3}} C_0^0 = -\frac{(e^2 r^2)}{\sqrt{3}}. \quad (\text{XI.21})$$

El resto de los operadores O_γ^Γ en coordenadas esféricas y cartesianas se muestran en la Tabla 13. Así hemos simplificado la forma de los operadores electrónicos adaptados por simetría de una forma útil para operar sobre funciones de onda moleculares. Esto debido a que las funciones de onda moleculares son en definitiva combinaciones lineales de armónicas

* R.H.Garstang, Proc.Cambridge Phil Soc 53, 214 (1957)

esféricas $|jm_j\rangle = Y_{m_j}^j(\theta, \phi)$, ya que los factores radiales y los factores del campo de radiación de la función de onda total se convierten en parámetros semi-empíricos.

TABLA 3. Operadores O_γ^Γ en coordenadas esféricas.

$O_a^{A_1} = -\frac{(e^2 r^2)}{\sqrt{3}}$	
$O_\theta^E = -\frac{2(e^2 r^2)}{\sqrt{6}} C_0^2$	
$O_\varepsilon^E = \frac{(e^2 r^2)}{\sqrt{3}} [C_2^2 + C_{-2}^2]$	
$O_{+1}^{T_2} = \frac{2(e^2 r^2)}{\sqrt{6}} C_{-1}^2$	$O_x^{T_2} = \frac{i}{3}(e^2 r^2) [C_{+1}^2 + C_{-1}^2]$
$O_0^{T_2} = \frac{(e^2 r^2)}{\sqrt{3}} [C_2^2 - C_{-2}^2]$	$O_y^{T_2} = -\frac{1}{3}(e^2 r^2) [C_{+1}^2 - C_{-1}^2]$
$O_{-1}^{T_2} = -\frac{2(e^2 r^2)}{\sqrt{6}} C_{+1}^2$	$O_z^{T_2} = -\frac{i}{3}(e^2 r^2) [C_{+2}^2 - C_{-2}^2]$

Para finalizar esta sección, reescribiremos la ecuación (35) en una forma más expedita para el cálculo de M_{TPA} . En efecto, tenemos que

$$\begin{aligned}
 M_{TPA} &= \langle \varepsilon_f | \sum_{\Gamma, \gamma} \hat{e}(\Gamma, \gamma) O_\gamma^\Gamma | \varepsilon_i \rangle \\
 &= \sum_{\Gamma, \gamma} \langle R(\varepsilon_f) | \hat{e}(\Gamma, \gamma) | R(\varepsilon_i) \rangle \langle \varepsilon_f | O_\gamma^\Gamma | \varepsilon_i \rangle, \quad (XI.22)
 \end{aligned}$$

donde $|R\rangle$ representa un estado propio del campo de radiación.

Para una transición particular $|\Gamma_1 \gamma_1\rangle \rightarrow |\Gamma_2 \gamma_2\rangle$ en experimentos de un haz de luz monocromático, la ecuación (XI.22) queda

$$\begin{aligned}
 M_{TPA} &= \sum_{\Gamma, \gamma} \langle R(1) | \hat{e}(\Gamma, \gamma) | R(2) \rangle \langle \Gamma_1 \gamma_1 | O_\gamma^\Gamma | \Gamma_2 \gamma_2 \rangle \\
 &= \sum_{\Gamma, \gamma} (-1)^{\Gamma_1^+ + \gamma_1^+} V \begin{pmatrix} \Gamma_1 & \Gamma_2 & \Gamma \\ \gamma_1 & \gamma_2 & \gamma^+ \end{pmatrix} \langle \Gamma_1 || O_\gamma^\Gamma || \Gamma_2 \rangle \langle R(1) | \hat{e}(\Gamma, \gamma) | R(2) \rangle. \quad (XI.23)
 \end{aligned}$$

En la segunda igualdad hemos usado el Teorema de Wigner-Eckart. Este separa el elemento de matriz de un tensor cualquiera en una componente geométrica, dada por el símbolo V , y en una componente dinámica que depende sólo de las representaciones irreducibles de los estados terminales, dada por el elemento de matriz reducido $\langle \Gamma_1 || O_\gamma^\Gamma || \Gamma_2 \rangle$, independiente de las componentes de cada representación.