

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE CIENCIAS



BIBLIOTECA
INSTITUTO DE ECOLOGIA
UNAM

TENSOR GRADIENTE DE CAMPO ELECTRICO
EN COMPUESTOS DE FIERRO

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
F I S I C O
P R E S E N T A

VIVIANNE MARQUINA FABREGA

México, D. F.

1977

43

χόμον τόνδε, τὸν αὐτὸν ἀπάντων, οὔτε τις
θεῶν οὔτε ἀνθρώπων ἐποίησεν, ἀλλ' ἦν ἀεὶ καὶ
ἔστιν καὶ ἔσται πῦρ ἀείρων, ἀπτόμεον μέτρα
καὶ ἀποβεννύμενον μέτρα.

*Este mundo, el mismo para todos, no lo produjo
ninguno de los dioses ni de los hombres, sino
que ha sido siempre y es y será un fuego siem-
pre vivo, que se enciende según medidas y se -
apaga según medidas.*

Heraclito

" Hay hombres que luchan un día

y son buenos.

Hay otros que luchan un año

y son mejores.

Hay quienes luchan muchos años

y son muy buenos.

Pero hay los que luchan toda la vida:

esos son los imprescindibles."

B. Brecht.

A mis padres.

Deseo manifestar mi más profundo agradecimiento al Dr. Sergio Aburto y M. en C. Raul Gómez, por todas sus atenciones, ayuda, paciencia y dedicación durante la elaboración del presente trabajo.

Así como también al Dr. Eduardo Muñoz, Fís. Lucio Andrade y Dra. Rosa Ma. Méndez por sus valiosos consejos y desinteresada orientación.

C O N T E N I D O

INTRODUCCIÓN.

I CAMPO LIGANTE

II INTERACCIÓN CUADRIPOLO ELECTRICA.

III TENSOR GRADIENTE DE CAMPO ELECTRICO.

APÉNDICES.

CONCLUSIONES.

BIBLIOGRAFIA

I N T R O D U C C I O N

I N T R O D U C C I O N

El objeto del presente trabajo es el de hacer un análisis del tensor gradiente de campo eléctrico en los iones Fe^{2+} y Fe^{3+} debido a las cargas que rodean el núcleo de Fe.

En el Capítulo I se analiza el efecto de los iones de la red sobre la distribución de carga electrónica del núcleo en estudio, suponiendo que sólo se ven afectados los "electrones d", por ser estos los orbitales de los electrones de valencia de los iones Fe^{2+} y Fe^{3+} ; esto es se supone que las capas cerradas no son afectadas por los iones vecinos.

En el Capítulo II se discute la interacción cuadrupolar eléctrica y su efecto en el desdoblamiento de energía de los niveles nucleares del Fe,

En el siguiente Capítulo se estudia el tensor gradiente de campo eléctrico proveniente de la distribución asimétrica de cargas electrónicas y de la simetría de las cargas externas.

Finalmente se hace una discusión cualitativa de la forma en que se pueden utilizar los resultados obtenidos en la interpretación y evaluación de los parámetros experimentales de un espectro Mossbauer en el que no ocurren líneas características de interacción magnética.

C A P I T U L O I

CAPITULO I

CAMPO LIGANTE

El objetivo de este capítulo es determinar la forma en que se altera la distribución electrónica de un ión bajo estudio, debido a otros iones pertenecientes a la red, que lo rodean.

(1)
El primero que se interesó en este problema, fué Bethe cuando estudiaba una red del tipo NaCl. El supuso que los iones eran esferas indeformables, con la carga localizada en el centro de estas (o sea coincidentes con el núcleo) y que las interacciones entre iones, eran debidas a potenciales electrostáticos.

El hecho de que el ión forma parte de una red lleva a definir un grupo de coordinación; se utilizará la nomenclatura de octaedro, tetraedro, etc., para designar el grupo de coordinación en el cuál hay seis o cuatro ligandos localizados en un octaedro o tetraedro regular respectivamente.

En particular en este capítulo, se estudiará el efecto sobre la nube electrónica del ión central debido a cargas localizadas en un tetraedro regular, y se darán los resultados que se -

obtener de manera análoga en el caso de que el grupo de coordinación que rodea al ión central sea un octaedro.

Por simplicidad se supondrá, todas las capas de la nube electrónica que rodea al ión están llenas, excepto la última en la cuál hay un electrón, y que este no interactúa con las capas completas.

El potencial electrostático en un punto de coordenadas (x, y, z) , producido por cada uno de las cuatro cargas localizadas en los vértices del tetraedro es :

$$V_i(x, y, z) = \frac{e z_i}{r_i(x, y, z)}$$

donde r_i es la distancia de la carga i al punto en cuestión.

Si se coloca al ión central en el origen de coordenadas, el potencial total sobre este, debido a las cuatro cargas que lo rodean, será igual a la suma de los potenciales individuales; esto es:

$$V_T = \sum_{i=1}^4 V_i = \sum_{i=1}^4 \frac{e z_i}{r_{ij}} \dots (I-1)$$

donde r_{ij} es la distancia de la i -ésima carga al ión central.

Entonces, considerando un esquema de carga puntual, el hamiltoniano total para el electrón de valencia del ión bajo estudio es:

$$H = \frac{p^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r} + \sum_{i=1}^4 \frac{e z_i}{r_{ij}} \dots (I-2)$$

si se denota $H_0 = P^2/2m - Ze^2/r$, la expresión (I-2) se puede reescribir como:

$$H = H_0 + V_1$$

donde H_0 corresponde a un hamiltoniano del tipo hidrogenoide, para el que se conoce la solución de la ecuación de ideo-valores* $H_0 \Psi_i^n = E_i \Psi_i^n$ y V_1 se considerará como un potencial perturbativo. Puesto que el sistema es degenerado ya que el hamiltoniano sin perturbar es del tipo hidrogenoide, la solución del problema con el hamiltoniano completo, llevará a utilizar el método de perturbaciones independiente del tiempo en el caso degenerado⁽²⁾⁽³⁾ (apéndice I). Aplicando este, se encuentran las energías como solución del determinante secular, que en este problema en particular, puesto que se vá a tratar con funciones "d", como se dijo en la introducción, es de la forma:

$$\begin{vmatrix} V_{11} - E & V_{12} & \dots & V_{15} \\ V_{21} & V_{22} - E & \dots & V_{25} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ V_{51} & V_{52} & \dots & V_{55} - E \end{vmatrix} = 0 \dots \quad (\text{I-3})$$

*En el presente trabajo se introducen los términos ideo-valores e ideo-funciones a sugerencia del Maestro Juan de Oyarzabal para denotar los valores propios y funciones propias de un operador respectivamente.

donde $V_{ij} = \langle \psi_i | V_r | \psi_j \rangle$

De (I-3), es claro, que para encontrar los ideo-valores e ideo-funciones del hamiltoniano total, es necesario determinar los elementos de matriz V_{ij} y para esto es conveniente expresar lo en una forma más sencilla de trabajar. Para esto se expresará $1/r_{ij}$ en función de armónicos esféricos, haciendo uso del Teorema de Adición (4)

$$\frac{1}{r_{ij}} = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^n \frac{4n}{2n+1} \frac{r_1^n}{r_2^{n+1}} Y_{nj}^m Y_{ni}^{m*} \dots \text{(I-4)}$$

Para realizar este desarrollo es necesario conocer como están colocados los iones en la red, que rodean al ión bajo estudio. Si se tiene el arreglo de la figura I, donde "a" denota el parámetro de la red, entonces r_1 puede escribirse sólo como r y r_2 como a , de donde

$$\frac{1}{r_{ij}} = \frac{1}{|r-a|} = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^n \frac{4n}{2n+1} \frac{r^n}{a^{n+1}} Y_{nj}^m Y_{ni}^{m*}$$

Hay que considerar que al evaluar los elementos de matriz del potencial perturbador, es posible que muchos de los términos del desarrollo se anulen, es por esto que antes de realizar este, conviene analizar cuáles no van a contribuir.

Puesto que para las cuatro cargas que rodean al ión central los ángulos θ_i y φ_i están especificados para cada una de estas, las funciones Y_{ni}^m se reducen a números; por tanto

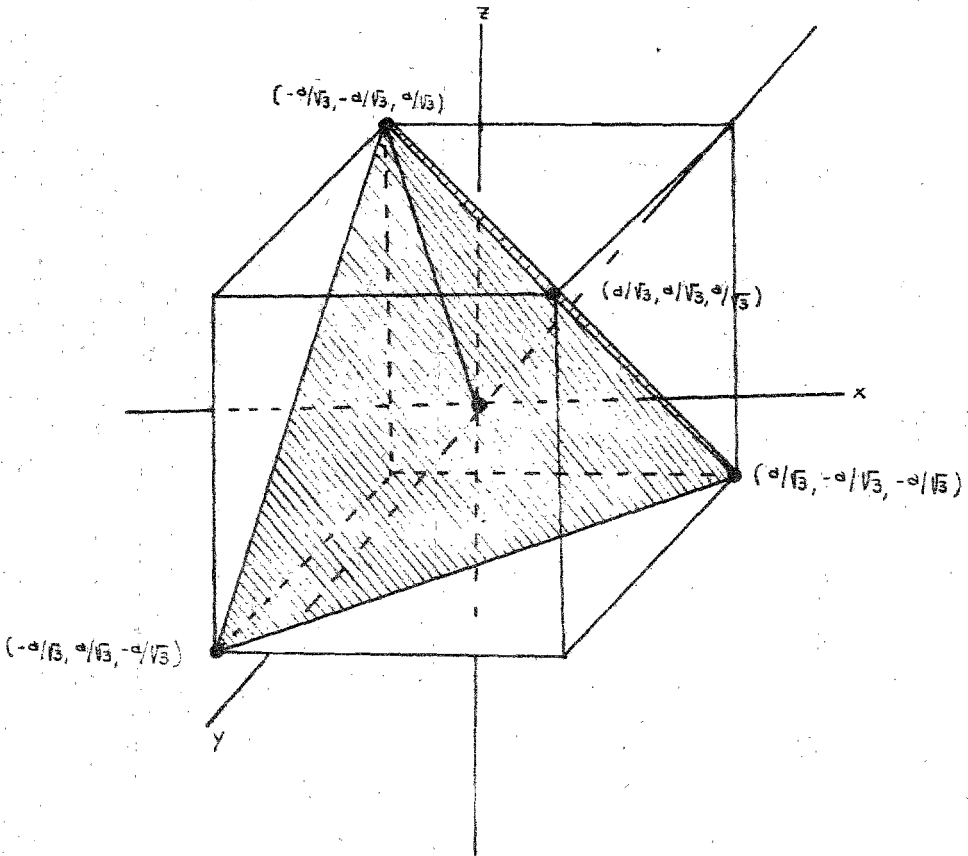


FIGURA I

los elementos de matriz son integrales del tipo

$$\int \Psi_n^* Y_{n_2}^m \Psi_m d\tau$$

en donde Ψ_n y Ψ_m son ideo-funciones del hamiltoniano sin perturbar, o sea funciones hidrogenoides, esto es:

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = R_{n_2}(r) Y_{l_2 m}(\theta, \varphi)$$

entonces los elementos de matriz serán integrales de productos de tres armónicos esféricos y debido a propiedades de estas -
(4)(5) funciones, se encuentra (apéndice II) que los únicos -
términos que van a contribuir a la energía, tomando en cuenta que se trata con funciones "d", son:

$$V_T = - \left(\frac{392}{129} \right)^{1/2} (2n)^{1/2} \left(\frac{Ze r^4}{a^5} \right) \left\{ Y_4^0 + \left(\frac{5}{14} \right)^{1/2} (Y_4^4 + Y_4^{-4}) \right\} \dots (I-5)$$

Ahora se procederá al cálculo de los elementos de matriz para las funciones "d", o sea para

$$\Psi_{n_2 m_2} = R_{n_2}(r) Y_{l_2 m_2}(\theta, \varphi)$$

entonces

$$\langle \Psi_{n_2 m_2} | V_T | \Psi_{n_2 m_2} \rangle = - \left(\frac{392}{129} \right)^{1/2} (2n)^{1/2} \left(\frac{Ze}{a^5} \right) \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \int_0^\pi R_{n_2}^* Y_{l_2 m_2}^* \left\{ r^4 (Y_4^0 + \left(\frac{5}{14} \right)^{1/2} (Y_4^4 + Y_4^{-4})) \right\} R_{n_2} Y_{l_2 m_2} d\tau$$

$$\langle \Psi_{n_2 m_2} | V_T | \Psi_{n_2 m_2} \rangle = - \left(\frac{392}{729} \right)^{1/2} (2n)^{1/2} \left(\frac{Ze}{a^5} \right) \int_0^\infty R_{n_2}^* r^4 R_{n_2} r^2 dr \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \left\{ Y_2^{m_2^*} Y_4^0 Y_2^{m_2} + \left(\frac{5}{14} \right)^{1/2} Y_2^{m_2^*} Y_4^4 Y_2^{m_2} + \left(\frac{5}{14} \right)^{1/2} Y_2^{m_2^*} Y_4^{-4} Y_2^{m_2} \right\} d\Omega$$

Ahora bien

$$\int_0^\infty R_{n_2}^* r^4 R_{n_2} r^2 dr = \langle r_2^4 \rangle$$

donde $\langle r_2^4 \rangle$ es la media del radio a la cuarta potencia de los electrones "d" del ión central. Por tanto

$$\langle \Psi_{n_2 m_2} | V_T | \Psi_{n_2 m_2} \rangle = - \left(\frac{392}{729} \right)^{1/2} (2n)^{1/2} \left(\frac{Ze}{a^5} \right) \langle r_2^4 \rangle \left\{ \int_0^{2\pi} \int_0^\pi Y_2^{m_2^*} Y_4^0 Y_2^{m_2} \sin\theta d\theta d\varphi + \left(\frac{5}{14} \right)^{1/2} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi Y_2^{m_2^*} Y_4^4 Y_2^{m_2} \sin\theta d\theta d\varphi + \left(\frac{5}{14} \right)^{1/2} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi Y_2^{m_2^*} Y_4^{-4} Y_2^{m_2} \sin\theta d\theta d\varphi \right\} \dots (I-6)$$

Estas integrales se reducen considerablemente tomando en cuenta que (4)(5)

$$\int_0^{2\pi} Y_{l_1}^{m_1^*} Y_{l_2}^{m_2} Y_{l_3}^{m_3} d\varphi \neq 0$$

sólo si independientemente de los valores de l_1 , l_2 , l_3 , se cumpla que

$$m_{l_1} = m_{l_2} + m_{l_3}$$

Consecuentemente las integrales que involucran Y_l^m en la ecuación (I-6) son distintas de cero sólo si

$$m_l = m_l^i$$

Usando el mismo argumento en las integrales en que aparece Y_l^m se tiene que:

$$m_l = 4 + m_l^i$$

$$m_l^i - m_l = -4$$

y puesto que se está trabajando con funciones "d" esto sólo es posible si

$$m_l^i = -m_l = -2$$

y para los términos con Y_l^m en la ecuación (I-6) se tiene:

$$m_l^i = -m_l = 2$$

Estas integrales pueden llevarse a cabo escribiendo la forma explícita de los armónicos esféricos⁽⁴⁾, y puesto que la parte en ϕ es fácilmente integrable sólo queda la parte en θ , que es un producto de funciones trigonométricas y viene tabulada.

Utilizando estos resultados se llega a que los elementos distintos de cero son:

$$\langle \Psi_{n_10} | V_T | \Psi_{n_20} \rangle = -\frac{4}{9} \frac{Ze \langle r_1^{-4} \rangle}{a^5}$$

$$\langle \Psi_{n_2 z_1} | V_T | \Psi_{n_2 z_1} \rangle = \frac{4}{9} \left(\frac{2}{3} \right) \frac{Ze \langle r_2^4 \rangle}{a^5}$$

$$\langle \Psi_{n_2 z_2} | V_T | \Psi_{n_2 z_2} \rangle = -\frac{4}{9} \left(\frac{1}{6} \right) \frac{Ze \langle r_2^4 \rangle}{a^5}$$

$$\langle \Psi_{n_2 z_3} | V_T | \Psi_{n_2 z_3} \rangle = -\frac{4}{9} \left(\frac{5}{6} \right) \frac{Ze \langle r_2^4 \rangle}{a^5}$$

Si se define ⁽⁶⁾ $Dq = \frac{1}{6} \frac{Ze \langle r_2^4 \rangle}{a^5}$ el determinante secular

queda

$m_1 \backslash m_2$	2	1	0	-1	-2	
2	$-\frac{4}{9} Dq - E$	0	0	0	$-\frac{20}{9} Dq$	= 0
1	0	$\frac{16}{9} Dq - E$	0	0	0	
0	0	0	$\frac{24}{9} Dq - E$	0	0	
-1	0	0	0	$\frac{16}{9} Dq - E$	0	
-2	$-\frac{20}{9} Dq$	0	0	0	$-\frac{4}{9} Dq - E$	

que es equivalente a

$m_1 \backslash m_2$	1	-1	0	2	-2	
1	$\frac{16}{9} Dq - E$	0	0	0	0	= 0
-1	0	$\frac{16}{9} Dq - E$	0	0	0	
0	0	0	$\frac{24}{9} Dq - E$	0	0	
2	0	0	0	$-\frac{4}{9} Dq - E$	$-\frac{20}{9} Dq$	
-2	0	0	0	$-\frac{20}{9} Dq$	$-\frac{4}{9} Dq - E$	

Por comodidad este, se puede reducir a tres subdeterminantes

$$\begin{array}{c|cc}
 \begin{array}{l} m_2 \\ m_1 \end{array} & & \\
 \hline
 & 1 & -1 \\
 \hline
 1 & -\frac{16}{9} Dq - E & 0 \\
 -1 & 0 & -\frac{16}{9} Dq - E
 \end{array} = 0 \quad \begin{array}{c} 0 \\ -\frac{24}{9} Dq - E = 0 \end{array}
 \quad \begin{array}{c|cc}
 \begin{array}{l} m_2 \\ m_1 \end{array} & & \\
 \hline
 & 2 & -2 \\
 \hline
 2 & -\frac{4}{9} Dq - E & -\frac{20}{9} Dq \\
 -2 & -\frac{20}{9} Dq & -\frac{4}{9} Dq - E
 \end{array}$$

Entonces para el primer determinante, $m_1 = 1, -1$

$$\left(\frac{16}{9} Dq - E \right)^2 = 0 \Rightarrow E = \frac{16}{9} Dq$$

y puesto que no hay elementos cruzados, no hay mezcla, y tanto Ψ_{n1} como Ψ_{n2} corresponden a la misma energía.

Para $m_1 = 0$

$$E = -\frac{24}{9} Dq$$

y del último determinante $m_2 = 2, -2$

$$\left(-\frac{4}{9} Dq - E \right)^2 - \left(\frac{20}{9} Dq \right)^2 = 0$$

de aquí

$$E = \frac{16}{9} Dq \quad \text{y} \quad E = -\frac{24}{9} Dq$$

Entonces las ecuaciones seculares son:

$$\left(-\frac{4}{q} Dq - E\right) c_2 - \frac{20}{q} Dq c_{-2} = 0$$

$$-\frac{20}{q} Dq c_2 - \left(\frac{4}{q} Dq + E\right) c_{-2} = 0$$

Si $E = \frac{16}{q} Dq$

$$c_2 = -c_{-2}$$

y la función de onda correspondiente será:

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \{ \Psi_{n22} - \Psi_{n2-2} \}$$

si $E = -\frac{24}{q} Dq$, $c_2 = c_{-2}$ y la función de onda perturbada es

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \{ \Psi_{n22} + \Psi_{n2-2} \}$$

Entonces la energía se desdobló en dos estados, uno doblemente degenerado y otro triplemente degenerado, a los que se denominarán por t_{2g} y e_g , de acuerdo con la notación utilizada en Teoría de Grupos (7)(8). Estos estados son:

ENERGIA

$$E = \frac{16}{q} Dq$$

ESTADOS

$$t_{2g} \left\{ \begin{array}{l} \Psi_{n21} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \Psi_{n22} - \Psi_{n2-2} \} \\ \Psi_{n2-1} \end{array} \right.$$



BIBLIOTECA
INSTITUTO DE ECOLOGÍA
UNAM

$$E = -\frac{24}{9} Dq$$

$$e_g \left\{ \begin{array}{l} \Psi_{n20} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_{n22} + \Psi_{n2-2}) \end{array} \right.$$

Entonces la perturbación no rompe totalmente la degeneración ya que sólo desdobra al orbital d en dos estados.

Utilizando la anotación de orbitales reales (ver apéndice - III) se obtiene el diagrama de energía de la figura 2 .

En el caso de que el grupo de coordinación que rodea al ión central sea un octaedro (figura 3) el potencial que se obtiene es:

$$V_0 = \left(\frac{4q}{18} \right)^{1/2} (2n)^{1/2} \frac{Ze}{a^5} r^4 \left[Y_4^0 + \left(\frac{3}{14} \right)^{1/2} (Y_4^4 + Y_4^{-4}) \right]$$

obteniéndose también, que la energía se desdobra en dos estados. Estos son:

$$\text{ENERGIA}$$

$$E = 6Dq$$

ESTADOS

$$e_g \left\{ \begin{array}{l} d_{z^2} \\ d_{x^2-y^2} \end{array} \right.$$

$$E = -4Dq$$

$$t_{2g} \left\{ \begin{array}{l} d_{xz} \\ d_{xy} \\ d_{yz} \end{array} \right.$$

Siendo el diagrama de energía el que se muestra en la figura 4

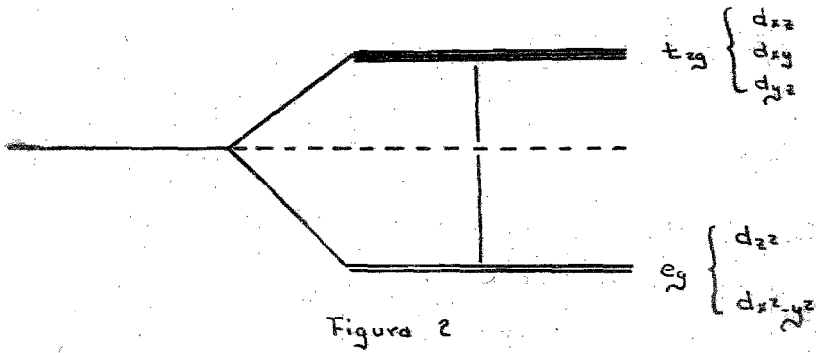


Figura 2

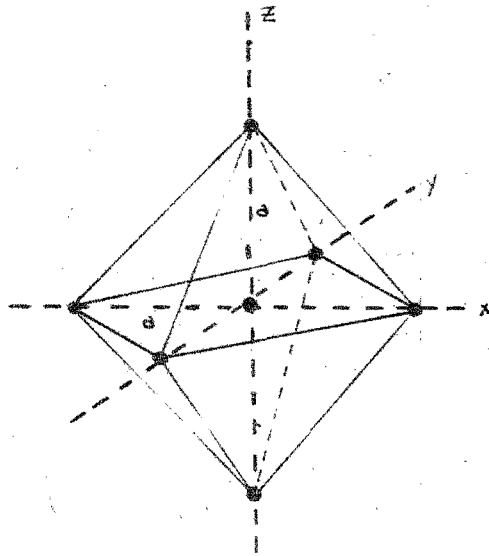


Figura 3

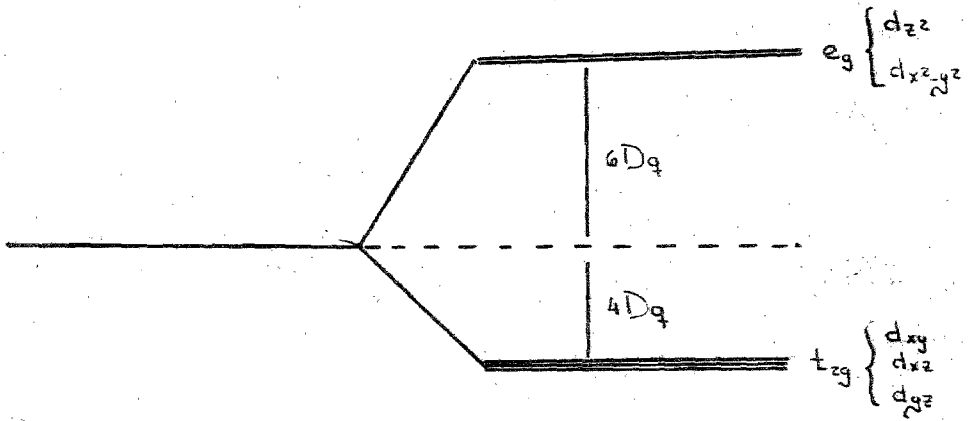


Figura 4

C A P I T U L O II

C A P I T U L O II

INTERACCION CUADRIPOLAR ELECTRICA

En este capítulo se analizará la interacción entre el núcleo y las cargas que lo rodean.

Si $\rho_n(\vec{r})$ es la densidad de carga nuclear y $V(\vec{r})$ el potencial creado por las cargas que rodean al núcleo en el punto \vec{r} , entonces la energía de interacción electrostática vendrá dada ⁽⁹⁾ por:

$$W = \int_V \rho_n(\vec{r}) V(\vec{r}) d\tau \dots (II-1)$$

Para el cálculo de esta interacción conviene hacer un desarrollo en serie de Taylor del potencial alrededor del origen*, el cuál está localizado en el centroide de la distribución de carga. De esta manera se tendrá por separado la contribución de cada término a la energía.

Sea $\vec{r} = (x_1, x_2, x_3)$, entonces:

$$V(\vec{r}) = V(0,0,0) + \sum_{j=1}^3 \left(\frac{\partial V}{\partial x_j} \right)_0 x_j + \frac{1}{2!} \sum_{j,k=1}^3 \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_j \partial x_k} \right)_0 x_j x_k + \dots$$

sustituyendo este desarrollo en (II-1) se tiene:

* Dicho desarrollo es válido, ya que el núcleo tiene dimensiones pequeñas en comparación con el resto del átomo ⁽¹⁰⁾.

$$W = \int_V V_0 \rho_n(\vec{r}) d\tau + \int_V \rho_n(\vec{r}) \sum_{j=1}^3 \left(\frac{\partial V}{\partial x_j} \right)_0 x_j d\tau + \frac{1}{2!} \int_V \rho_n(\vec{r}) \sum_{j,k=1}^3 \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_j \partial x_k} \right)_0 x_j x_k d\tau + \dots$$

en donde $V_0 = V(0,0,0)$

Puesto que las derivadas parciales están evaluadas en el origen no depende de \vec{r} y salen fuera de la integral, esto es:

$$W = V_0 Z e + \sum_{j=1}^3 \left(\frac{\partial V}{\partial x_j} \right)_0 \int_V \rho_n(\vec{r}) x_j d\tau + \frac{1}{2!} \sum_{j,k=1}^3 \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_j \partial x_k} \right)_0 \int_V \rho_n(\vec{r}) x_j x_k d\tau + \dots$$

El primer término $V_0 Z e$ corresponde a la energía electrostática de interacción entre el núcleo considerado como carga puntual y el potencial constante V_0 , y, por lo tanto, es independiente de la forma del núcleo. Su efecto será desplazar todos los niveles de energía en una cantidad $V_0 Z e$. Puesto que en el laboratorio se miden diferencias de energía entre los niveles que intervienen en la transición, este término se cancela.

La segunda parte del desarrollo $\sum_{j=1}^3 \left(\frac{\partial V}{\partial x_j} \right)_0 \int_V \rho_n(\vec{r}) x_j d\tau$ corresponde a la energía de orientación de un dipolo eléctrico en un campo electrostático, puesto que es el producto del momento dipolar nuclear $Q_j = \int_V \rho_n(\vec{r}) x_j d\tau$ por el campo eléctrico; esto es:

$$Q_j \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial x_j} \right)_0 = -\vec{p} \cdot (-\vec{\nabla} V) = -\vec{p} \cdot \vec{E}$$

(11)(12)

Se puede demostrar, por consideración de simetría que el momento dipolar nuclear es cero, lo mismo que todos los

términos del desarrollo que sean impares, por lo cuál no contribuyen.

El tercer término $\frac{1}{2} \sum_{j,k=1}^3 \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_j \partial x_k} \right) \int_V \rho_n(\vec{r}) x_j x_k d\tau$, representa la interacción cuadripolar eléctrica, donde $\frac{\partial^2 V}{\partial x_j \partial x_k}$ es el gradiente de campo eléctrico y $\int_V \rho_n(\vec{r}) x_j x_k d\tau$ es el momento cuadripolar eléctrico.

(13)

Se puede demostrar que el siguiente término del desarrollo, diferente de cero, es aproximadamente 10 veces menor que la interacción cuadripolar, y que los siguientes disminuyen en la misma relación. Es por esto, que el único término de importancia es el cuadripolar que viene dado por:

$$W = \frac{1}{2} \sum_{j,k=1}^3 V_{jk} Q_{jk}$$

en donde $V_{jk} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_j \partial x_k} \right)$ y $Q_{jk} = \int_V \rho_n(\vec{r}) x_j x_k d\tau$

Si ahora, se escoge un sistema de ejes principales del tensor gradiente de campo eléctrico, este será diagonal y se tendrá:

$$W = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^3 V_{jj} \int_V \rho_n(\vec{r}) x_j^2 d\tau \dots (\text{II-2})$$

Si se suma y se resta $r^2/3$ con $r^2 = x_1^2 + x_2^2 + x_3^2$ se tiene:

$$W = \frac{1}{6} \sum_{j=1}^3 V_{jj} \int_V \rho_n(\vec{r}) r^2 d\tau + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^3 V_{jj} \int_V \rho_n(\vec{r}) \left(x_j^2 - \frac{r^2}{3} \right) d\tau \dots (\text{II-3})$$

Cada uno de los miembros de ésta ecuación tiene un significado físico diferente y por esto se analizarán por separado.

CORRIMIENTO ISOMERICO

El primer término de la ecuación (II - 3) es:

$$E_I = \frac{1}{6} \sum_{j=1}^3 V_{jj} \int_V \rho_n(\vec{r}) r^2 d\vec{r} \dots \text{(II-4)}$$

y representa el efecto debido al tamaño del núcleo, llamado -
corrimento isomérico.

De la ecuación de Poisson se sabe

$$\sum_{j=1}^3 V_{jj} = \nabla_0^2 V = -\frac{\rho_e(0)}{\epsilon_0} \dots \text{(II-5)}$$

donde $\rho_e(0)$ es la densidad de carga electrónica en la posición
del núcleo y viene dada por:

$$\rho_e(0) = \Psi_e^*(0) Z e \Psi_e(0) = Z e |\Psi_e(0)|^2$$

Sustituyendo la ecuación (II - 5) en (II - 4) se tiene:

$$E_I = -\frac{1}{6\epsilon_0} Z e |\Psi_e(0)|^2 \int_V \rho_n(\vec{r}) r^2 d\vec{r}$$

Ahora bien, $\rho_n(\vec{r}) = e \Psi_n^*(\vec{r}) \Psi_n(\vec{r})$, por tanto

$$E_I = -\frac{1}{6\epsilon_0} Z e^2 |\Psi_e(0)|^2 \int_V \Psi_n^*(\vec{r}) r^2 \Psi_n(\vec{r}) d\vec{r}$$

$$= -\frac{1}{6\epsilon_0} Z e^2 |\Psi_e(0)|^2 \langle r_n^2 \rangle$$

donde $\langle r_n^2 \rangle$ es el radio al cuadrado promedio del núcleo.

Es claro que esta ecuación sólo depende del tamaño del núcleo y puesto que en una transición nuclear el radio cuadrado promedio varía, habrá un cambio diferente en la energía de los niveles nucleares que intervienen en la transición.

En el efecto Mössbauer la energía del fotón emitido por la fuente, de acuerdo con lo anterior será:

$$E_{\gamma_e} = \epsilon_0' - \frac{Z e^2}{6\epsilon_0} |\Psi_e(0)|_e^2 [\langle r_n^2 \rangle_e - \langle r_n^2 \rangle_b]$$

donde ϵ_0' es la energía de transición entre los niveles nucleares y $\langle r_n^2 \rangle_e$, $\langle r_n^2 \rangle_b$ son, respectivamente, el radio cuadrado promedio de los niveles excitado y base entre los cuáles ocurre la transición.

De manera análoga, la energía necesaria para que el fotón sea absorbido será:

$$E_{\gamma_a} = \epsilon_0'' + \frac{Z e^2}{6\epsilon_0} |\Psi_e(0)|_a^2 [\langle r_n^2 \rangle_e - \langle r_n^2 \rangle_b]$$

en donde $|\Psi_e(0)|_a^2$ es la función de onda electrónica del absorbedor; a la diferencia entre estas dos energías se le conoce con el nombre de corrimiento isomérico

$$\delta = E_{r_a} - E_{r_b} = \frac{Ze^2}{6\epsilon_0} [\langle r_a^2 \rangle_a - \langle r_b^2 \rangle_b] [|\Psi_e(0)|_a^2 - |\Psi_e(0)|_b^2] \dots (\text{II-6})$$

CORRIMIENTO CUADRIPOLAR

En esta sección se analizará el segundo término de la ecuación (II - 3), al que se denotará por E_Q .

$$\begin{aligned} E_Q &= \frac{1}{2} \sum_{j=1}^3 V_{jj} \int_V \rho_n(r) \left(x_j^2 - \frac{r^2}{3} \right) d\tau \\ &= \frac{1}{6} \sum_{j=1}^3 V_{jj} \int_V \rho_n(r) (3x_j^2 - r^2) d\tau \dots (\text{II-7}) \end{aligned}$$

Para estudiar cuantitativamente cuál es el efecto de este término sobre el sistema, es necesario analizar el hamiltoniano de interacción. Dicho hamiltoniano con respecto a un sistema de ejes cualesquiera con el origen localizado en el centroide de carga es:

$$H_Q = \frac{1}{6} \sum_{j,k=1}^3 V_{jk} Q_{jk} \dots (\text{II-8})$$

en donde

$$Q_{jk}^{op} = e \sum_x^{prot} \{ 3x_{jx} x_{kx} - \delta_{jk} r_x^2 \}$$

Aplicando el Teorema de Wigner-Eckart (12)(15)(16) a este operador se tiene:

$$\begin{aligned} \langle I m \eta | e \sum_x^{prot} 3x_{jx} x_{kx} - \delta_{jk} r_x^2 | I m' \eta \rangle &= \\ = C \langle I m \eta | 3 \frac{\hat{I}_j \hat{I}_k + \hat{I}_k \hat{I}_j}{2} - \delta_{jk} \hat{I}^2 | I m' \eta \rangle \end{aligned}$$

donde C es una constante para toda m, m', j, k.

Primero se analizará el caso en el que m=m'=I y j=k=z para calcular el valor de C. Sustituyendo en (II-9) se tendrá

$$\begin{aligned} \langle II \eta | e \sum_x^{prot} [3z_x^2 - r_x^2] | II \eta \rangle &= \\ C \langle II \eta | 3 \hat{I}_z^2 - \hat{I}^2 | II \eta \rangle &= \\ C [3I^2 - I(I+1)] &= \\ C [I(2I-1)]. \end{aligned}$$

Si se define

$$eQ = \langle II \eta | e \sum_x^{prot} (3z_x^2 - r_x^2) | II \eta \rangle$$

en donde Q es el llamado momento cuadrupolar del núcleo, se tiene

$$C = \frac{eQ}{I(2I-1)}$$

entonces:

$$H_0 = \frac{eQ}{6I(2I-1)} \sum_{j,k=1}^3 V_{jk} \left[\frac{3}{2} (\hat{I}_j \hat{I}_k + \hat{I}_k \hat{I}_j) - \delta_{jk} \hat{I}^2 \right] \dots \quad (\text{II-10})$$

Escogiendo los ejes principales del tensor gradiente de campo eléctrico se tiene:

$$\begin{aligned} H_0 &= \frac{eQ}{6I(2I-1)} \left[V_{xx} \left(\frac{3}{2} (\hat{I}_x^2 + \hat{I}_x^2) - \hat{I}^2 \right) + V_{yy} \left(\frac{3}{2} (\hat{I}_y^2 + \hat{I}_y^2) - \hat{I}^2 \right) + V_{zz} \left(\frac{3}{2} (\hat{I}_z^2 + \hat{I}_z^2) - \hat{I}^2 \right) \right] \\ &= \frac{eQ}{6I(2I-1)} \left[3\hat{I}_x^2 V_{xx} + 3\hat{I}_y^2 V_{yy} + 3\hat{I}_z^2 V_{zz} - \hat{I}^2 (V_{xx} + V_{yy} + V_{zz}) \right] \dots \quad (\text{II-11}) \end{aligned}$$

Ahora bien de la ecuación de Poisson

$$\nabla_0^2 V = V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = \frac{\rho_e(\mathbf{r})}{\epsilon_0} = \frac{e |\Psi_e(\mathbf{r})|^2}{\epsilon_0}$$

pero $|\Psi_e(\mathbf{r})|^2$ es diferente de cero sólo para los electrones s , y puesto que estos tienen simetría esférica, dan lugar a un potencial esféricamente simétrico, esto es $V_{xx} = V_{yy} = V_{zz}$, así que

$$E_0 = \frac{1}{2} \sum_j V_{jj} Q_{jj} = \frac{1}{6} \left[V_{xx} \int_V \rho_n(r) [(3x^2 - r^2) + (3y^2 - r^2) + (3z^2 - r^2)] d\tau = 0 \right]$$

y por lo tanto estos electrones no contribuyen. para los demás como $\rho_e(\mathbf{r}) = 0$, entonces se tiene que

$$V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0 \quad (\text{Ecuación de Laplace})$$

De donde (II-11) se reduce a:

$$\begin{aligned}
 H_0 &= \frac{eQ}{6I(2I-1)} \left[3\hat{I}_x^2 V_{xx} + 3\hat{I}_y^2 V_{yy} + 3\hat{I}_z^2 V_{zz} \right] \\
 &= \frac{eQ}{6I(2I-1)^2} \left[2\hat{I}_x^2 V_{xx} + 2\hat{I}_y^2 V_{yy} + 2\hat{I}_z^2 V_{zz} + \underbrace{(V_{xx} + V_{yy} + V_{zz})}_{0} \hat{I}_z^2 \right] \\
 &= \frac{eQ}{4I(2I-1)} \left[\hat{I}_x^2 V_{xx} + \hat{I}_y^2 V_{yy} + 3\hat{I}_z^2 V_{zz} + \hat{I}_x^2 V_{xx} + \hat{I}_y^2 V_{yy} + \hat{I}_z^2 V_{xx} + \hat{I}_z^2 V_{yy} \right] \\
 &= \frac{eQ}{4I(2I-1)} \left[3\hat{I}_z^2 V_{zz} + \hat{I}_x^2 V_{xx} + \hat{I}_y^2 V_{yy} + \hat{I}_x^2 (-V_{yy} - V_{zz}) \right. \\
 &\quad \left. + \hat{I}_y^2 (-V_{xx} - V_{zz}) + \hat{I}_z^2 (-V_{yy} - V_{zz}) + \hat{I}_z^2 V_{yy} \right] \\
 &= \frac{eQ}{4I(2I-1)} \left[3\hat{I}_z^2 V_{zz} + \hat{I}_x^2 V_{xx} + \hat{I}_y^2 V_{yy} - \hat{I}_x^2 V_{yy} - (\hat{I}_x^2 + \hat{I}_y^2 + \hat{I}_z^2) V_{zz} \right] \\
 &= \frac{eQ}{4I(2I-1)} \left[V_{zz} (3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2) + (V_{xx} - V_{yy}) (\hat{I}_x^2 - \hat{I}_y^2) \right]
 \end{aligned}$$

Ahora como

$$\hat{I}_x = \frac{I_+ + I_-}{2} \quad \text{e} \quad \hat{I}_y = \frac{I_+ - I_-}{2i}$$

se tiene que

$$H_0 = \frac{eQ}{4I(2I-1)} \left[V_{zz} (3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2) + \frac{1}{2} (V_{xx} - V_{yy}) (\hat{I}_+^2 + \hat{I}_-^2) \right]$$

Si se define

$$\epsilon q = V_{12} \quad \gamma \quad \eta = \frac{V_{22} - V_{11}}{V_{12}}$$

entonces

$$H_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \left[(3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2) + \frac{\eta}{2} (\hat{I}_+^2 + \hat{I}_-^2) \right]$$

Puesto que los operadores \hat{I}_+ e \hat{I}_- introducen elementos no diagonales en la matriz del hamiltoniano, trabajar la ecuación ideovalores en general es muy complicado. Por esto, se tratará el caso específico del Fe⁵⁷.

Recordando que:

$$\hat{I}_+^2 \Psi_I^{m_I} = [(I - m_I)(I + m_I + 1)(I - m_I - 1)(I - m_I + 2)]^{1/2} \Psi_I^{m_I + 2}$$

$$\hat{I}_-^2 \Psi_I^{m_I} = [(I + m_I)(I - m_I + 1)(I + m_I - 1)(I - m_I + 2)]^{1/2} \Psi_I^{m_I - 2}$$

se tendrá, que la matriz asociada al hamiltoniano será:

$$H_Q = \frac{e Q V_{12}}{12} \begin{pmatrix} 3/2 & -1/2 & -3/2 & 1/2 & m'/m \\ 3 & \sqrt{3}\eta & 0 & 0 & 3/2 \\ \sqrt{3}\eta & -3 & 0 & 0 & -1/2 \\ 0 & 0 & 3 & \sqrt{3}\eta & -3/2 \\ 0 & 0 & \sqrt{3}\eta & -3 & 1/2 \end{pmatrix}$$

$$\lambda = \pm 3 \sqrt{1 + \eta^2/3}$$

de donde la energía será:

$$E_1 = \frac{eQV_{22}}{4} (1 + \eta^2/3)^{1/2}$$

$$E_2 = -\frac{eQV_{22}}{4} (1 + \eta^2/3)^{1/2}$$

$$E_3 = -\frac{eQV_{33}}{4} (1 + \eta^2/3)^{1/2}$$

$$E_4 = \frac{eQV_{33}}{4} (1 + \eta^2/3)^{1/2}$$

lo cuál se muestra en la fig.(5).

Es clara, la dependencia que tiene la energía con la forma del tensor gradiente de campo eléctrico, es por esto que el siguiente capítulo se avocará a estudiar este tensor con más detalle en algunos casos particulares en los que se tiene simetrías definidas.



BIBLIOTECA
INSTITUTO DE ECOLOGÍA
UNAM

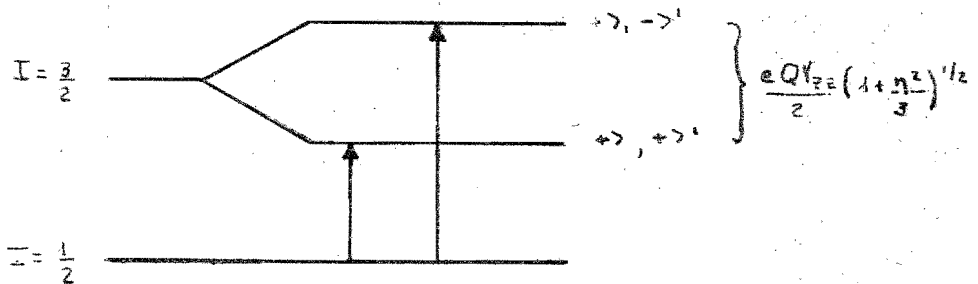
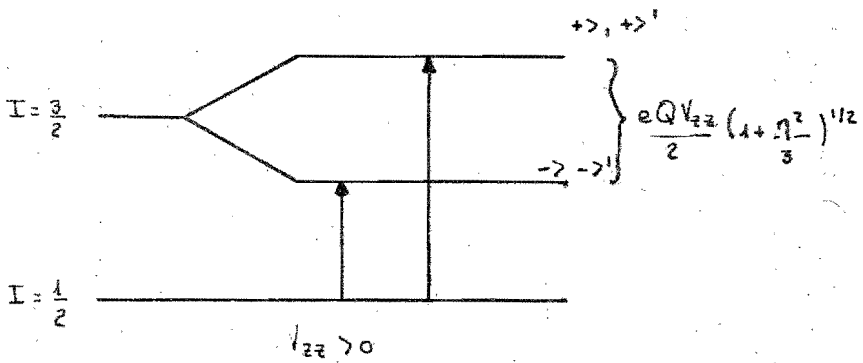
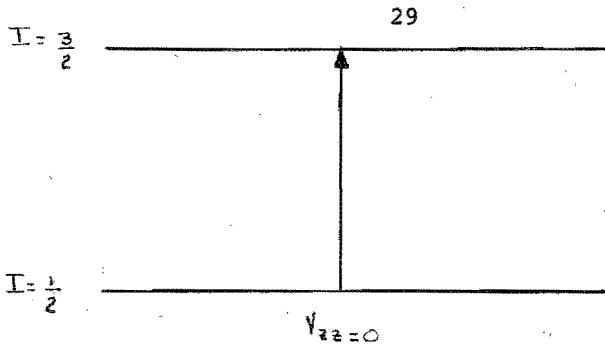


Figura 5

C A P I T U L O III

C A P I T U L O I I I

TENSOR GRADIENTE DE CAMPO ELECTRICO

El tensor gradiente de campo eléctrico*, es una magnitud física importante en la espectroscopía Mossbauer. Este proviene de una distribución asimétrica de cargas electrónicas del átomo bajo estudio y de la distribución de cargas externas, o sea las cargas de otros iones en la red.

I) Expresión analítica del tensor gradiente de campo eléctrico.

Considérese una carga puntual q a una distancia r del origen, en el cuál se encuentra el núcleo en estudio. El potencial creado por la carga q en el origen es:

$$V = \frac{q}{r}$$

en donde

$$r = (x^2 + y^2 + z^2)^{1/2}$$

* Se abreviará tensor gradiente de campo eléctrico con las siglas G. C. E.

Ahora, el campo eléctrico es

$$\vec{E} = -\vec{\nabla}V = -(\hat{i}E_x + \hat{j}E_y + \hat{k}E_z)$$

en donde

$$E_x = \frac{\partial V}{\partial x} = -qxr^{-3} \quad E_y = \frac{\partial V}{\partial y} = -qyr^{-3} \quad E_z = \frac{\partial V}{\partial z} = -qzr^{-3}$$

y por tanto el gradiente de campo eléctrico será:

$$\nabla \vec{E} = -\nabla \nabla V = - \begin{vmatrix} V_{xx} & V_{xy} & V_{xz} \\ V_{yx} & V_{yy} & V_{yz} \\ V_{zx} & V_{zy} & V_{zz} \end{vmatrix} \dots (\text{III-4})$$

donde $V_{ij} = \frac{\partial V}{\partial x_i \partial x_j}$ con $\alpha_1 = x$, $\alpha_2 = y$, $\alpha_3 = z$
Entonces

$$V_{xx} = \frac{\partial}{\partial x} (-qxr^{-3}) = q(3x^2 - r^2)r^{-5}$$

$$V_{yy} = q(3y^2 - r^2)r^{-5}$$

$$V_{zz} = q(3z^2 - r^2)r^{-5}$$

$$V_{xy} = V_{yx} = -3qxyr^{-5}$$

$$V_{xz} = V_{zx} = -3qzxr^{-5}$$

$$V_{yz} = V_{zy} = -3qyzr^{-5}$$

da a la dependencia con r^{-3} , la cual dá más importancia a los iones directamente coordinados al ión central, o sea a los ligandos, que a los iones más lejanos de la red.

Ahora bien, el tensor G. C. E. para una colección de n - cargas será la suma de los tensores individuales, esto es:

$$V_{ij} = \sum_{k=1}^n q_k (3x_{k_i} x_{k_j} - r_k^2 \delta_{ij}) r_k^{-5} \dots \text{(III-4)}$$

donde q es la carga y $(x_{k_i}, x_{k_j}, x_{k_z})$ es la posición del k -ésimo ión.

La interacción entre los ligandos y el núcleo en estudio se complica debido a la presencia de la nube de carga que rodea a este.

Sternheimer⁽¹⁹⁾ demostró, que para átomos relativamente grandes, esta nube se distorsiona en presencia de los ligandos amplificando la interacción cuadrípolar. Este efecto de anti-apantallamiento se toma en cuenta, multiplicando los elementos del tensor por $(1 - \gamma_{\infty})$ donde γ_{∞} es el factor de anti-apantallamiento de Sternheimer.

En el caso de Fe^{3+} ⁽²⁰⁾ y Fe^{2+} ⁽²⁰⁾ el factor de anti-apantallamiento toma el valor $\gamma_{\infty}(Fe^{2+}) = -10.6$ y $\gamma_{\infty}(Fe^{3+}) = -9.14$

III) Contribución de valencia

Para evaluar la contribución de la nube de carga que rodea

al núcleo, es necesario extender el formalismo de carga puntual a distribuciones continuas. En este caso, el potencial generado por la distribución queda expresado por:

$$V_{ij} = \int_V \rho(x_1, x_2, x_3) (3x_i x_j - \delta_{ij} r^2) r^{-5} d\tau \dots \text{(III-5)}$$

En particular (si $x_1 = x$, $x_2 = y$, $x_3 = z$)

$$V_{zz} = \int_V \rho(x, y, z) (3z^2 - r^2) r^{-5} d\tau$$

y en coordenadas esféricas como $z = r \cos \theta$

$$\begin{aligned} V_{zz} &= \int_V \rho(r, \theta, \varphi) (3\cos^2 \theta - 1) r^{-3} d\tau \\ &= \int \rho(r, \theta, \varphi) \frac{(3\cos^2 \theta - 1)}{r^3} r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi \end{aligned}$$

Si la distribución de carga es esféricamente simétrica

$$\rho(r, \theta, \varphi) = \rho(r)$$

entonces

$$V_{zz} = \int_0^\infty \frac{\rho(r)}{r^3} r^2 dr \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi (3\cos^2 \theta - 1) \sin \theta d\theta$$

La parte en θ será:

$$\int_0^\pi (3\cos^2 \theta - 1) \sin \theta d\theta = -\cos^3 \theta \Big|_0^\pi + \cos \theta \Big|_0^\pi = 0$$

de donde V_{zz} es cero independientemente de ρ , si es esféricamente simétrica. Este resultado se obtiene para cada uno de los elementos del tensor. Entonces la parte esféricamente simétrica de la nube de carga no contribuye, y sólo los electrones de valencia tienen una contribución directa al G. C. E.

Los elementos del G. C.E. pueden ser obtenidos reemplazando en III-5 la densidad por su equivalente mecánico-cuántico, o sea:

$$\rho = q|\Psi|^2$$

Si se tiene un electrón de valencia, localizado en uno de los orbitales "d" reales (apéndice III), se obtiene que los elementos de tensor toman los siguientes valores:

	d_{xy}	d_{xz}	d_{yz}	$d_{x^2-y^2}$	d_{z^2}
$V_{xx} / q \langle r^{-3} \rangle$	$\frac{2}{7}$	$\frac{2}{7}$	$-\frac{4}{7}$	$\frac{2}{7}$	$-\frac{2}{7}$
$V_{yy} / q \langle r^{-3} \rangle$	$\frac{2}{7}$	$-\frac{4}{7}$	$\frac{2}{7}$	$\frac{2}{7}$	$-\frac{2}{7}$
$V_{zz} / q \langle r^{-3} \rangle$	$-\frac{4}{7}$	$\frac{2}{7}$	$\frac{2}{7}$	$-\frac{4}{7}$	$\frac{4}{7}$

TABLA I

en donde $q = -e$

Ahora bien, los electrones de valencia polarizan las capas completas, perdiéndose la simetría esférica. Esto se conoce como el efecto de apantallamiento de Sternheimer y se toma en cuenta multiplicando los elementos del tensor por $(1 - R)$, donde R es el factor de apantallamiento de Sternheimer y es tal que $0 < R < 1$. En el caso del Fe^{2+} , $R = 0.32^{(20)}$.

Los resultados de la tabla I, para un electrón localizado en uno de los orbitales "d" reales, sólo son válidos rigurosamente a una temperatura de cero absoluto. A otras temperaturas, cada uno de los orbitales está parcialmente poblado, de acuerdo con la ecuación de Boltzman.

$$P_i = \frac{\exp(-E_i/KT)}{\sum_{j=0}^n \exp(-E_j/KT)}$$

en donde P_i es la población fraccional del nivel caracterizado por E_i que es la energía del i -ésimo estado, de un total de n -niveles; k es la constante de Boltzman y T la temperatura absoluta.

La razón entre las poblaciones de dos niveles será:

$$\begin{aligned} \frac{P_i}{P_j} &= \frac{\exp(-E_i/KT) / \sum \exp(-E_\alpha/KT)}{\exp(-E_j/KT) / \sum \exp(-E_\beta/KT)} \\ &= \exp\{- (E_i - E_j) / KT\} = \exp\{-\Delta E_i / KT\} \end{aligned}$$

donde $\Delta E_i = E_i - E_j$

Si ahora se toma el estado base como el estado con energía cero

$$\frac{P_i}{P_0} = \exp(-E_i/KT)$$

Para un sistema a temperatura T , los valores del G. C. E. están dados por las medias pesadas del tensor en cada estado, - siendo el factor de peso la población relativa en cada estado:

$$V_{ij} = \sum_{m=1}^n (V_{ij})_m P_m = \sum_{m=1}^n (V_{ij})_m \exp(-E_m/KT) \left[\sum_{m=1}^n \exp(-E_m/KT) \right]^{-1}$$

donde $(V_{ij})_m$ es el valor del G. C. E. en el estado m . El límite superior de esta suma, o sea el número de niveles utilizado es arbitrario, Estrictamente cada nivel tiene una población diferente de cero. Si arbitrariamente se escoge el límite de la suma a estados que tengan al menos un centésimo de la población del estado base, se tiene:

$$P_i > \frac{P_0}{100} \quad \text{o bien} \quad \frac{P_i}{P_0} > \frac{1}{100}$$

de aquí

$$\exp(-E_i/KT) > \frac{1}{100} \quad \text{o sea} \quad 100 > \exp(-E_i/KT)$$

así que

$$kT \ln 100 > E_i \quad \Rightarrow \quad E_i < 4.606 kT$$

Entonces se sumará sobre todos los niveles cuya energía es menor que $4.606kT$, respecto al estado base.

En el caso de que el átomo central en estudio tenga un só lo electrón en la última capa, y se encuentre en un grupo de coordinación octaédrico, entonces, se sabe (Capítulo I) que la energía del orbital d se desdobra en dos niveles, el t_{2g} y el e_g , cuya degeneración es triple y doble, respectivamente, habiéndose determinado por medidas espectroscópicas, que el nivel t_{2g} cae aproximadamente 4000 cm^{-1} más arriba que el e_g . Entonces de (III-8)

$$T = \frac{4000 \text{ cm}^{-1}}{4.606 \times 0.694 \text{ cm}^{-1} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}} = 1252 \text{ } ^\circ\text{K}$$

Por tanto a temperatura ambiente, no está poblado el nivel e_g .

Para romper toda la degeneración es necesario hacer una distorsión a la simetría del problema, o sea realizar una o varias deformaciones al grupo de coordinación que rodea al átomo central (18).

Si se realiza primero una ligera distorsión tetragonal y luego una rómbica, entonces el potencial total sobre el ión central será:

$$V = V_0 + V_A + V_R$$

donde V_0 es el potencial octaédrico, V_A el tetragonal y V_R el rómbico, donde la energía asociada al potencial rómbico es mucho menor que la del tetragonal, que a su vez es mucho menor que la del octaédrico.

El potencial tetragonal viene dado por (6) (18)

$$V_A = B_2^0 (3z^2 - r^2)$$

y el rómbico por (18)

$$V_R = B_2^2 (3x^2 - 3y^2)$$

donde B_2^0 y B_2^2 son constantes que tienen que ver con la intensidad de la perturbación. Es importante hacer notar que estas expresiones son aproximadas.

Para ver cuantitativamente cuál es el efecto de estas deformaciones, es conveniente expresar los potenciales en forma de operadores, con ayuda del Teorema de Wigner-Eckart (7) (8)

$$\langle l, m_l | \begin{Bmatrix} 3z^2 - r^2 \\ 3x^2 - 3y^2 \end{Bmatrix} | l, m_l \rangle = C \langle l, m_l | \begin{Bmatrix} 3\hat{L}_z^2 - \hat{L}^2 \\ 3\hat{L}_x^2 - 3\hat{L}_y^2 \end{Bmatrix} | l, m_l \rangle$$

Ahora si $l=m_l$

$$\langle l, l | 3z^2 - r^2 | l, l \rangle = C \{ 3l^2 - l(l+1) \}$$

$$C = \frac{\langle l, l | 3z^2 r^2 | l, l \rangle}{l(2l-1)}$$

En el caso de las funciones d ($l = 2$), y:

$$C = -\frac{2}{21} \langle r^2 \rangle \quad (\text{Apéndice IV})$$

de donde

$$V_A = -\frac{2}{21} B_2^0 \langle r^2 \rangle \{3\hat{L}_z^2 - \hat{L}^2\}$$

$$V_R = -\frac{2}{21} B_2^2 \langle r^2 \rangle \{3\hat{L}_x^2 - 3\hat{L}_y^2\}$$

Con el uso de estas expresiones, es posible formar la siguiente tabla (Apéndice V)

Función de onda	$\langle V_A \rangle_n$	$\langle V_R \rangle_n$
$d_{x^2-y^2}$	$-\frac{4}{7} B_2^0 \langle r^2 \rangle$	0
d_{z^2}	$\frac{4}{7} B_2^0 \langle r^2 \rangle$	0
d_{yz}	$\frac{2}{7} B_2^0 \langle r^2 \rangle$	$\frac{6}{7} B_2^2 \langle r^2 \rangle$
d_{xy}	$\frac{2}{7} B_2^0 \langle r^2 \rangle$	$-\frac{6}{7} B_2^2 \langle r^2 \rangle$
d_{xy}	$-\frac{4}{7} B_2^0 \langle r^2 \rangle$	0

TABLE II

Con los resultados de la tabla II y aplicando teoría de perturbaciones primero con el potencial tetragonal y luego con el rómbico, se obtiene (Apéndice V) el diagrama de energías de la figura .

De tal manera que (ver figura 6)

$$\Delta_1 = \frac{e}{7} \langle r^2 \rangle (B_2^0 - B_2^2) \quad \text{y} \quad \Delta_2 = \frac{e}{7} \langle r^2 \rangle B_2^2$$

Si el ión bajo estudio tiene un sólo electrón de valencia, y este se encuentra en un tipo de simetría como el anterior, el tensor G. C. E. vendrá dado por:

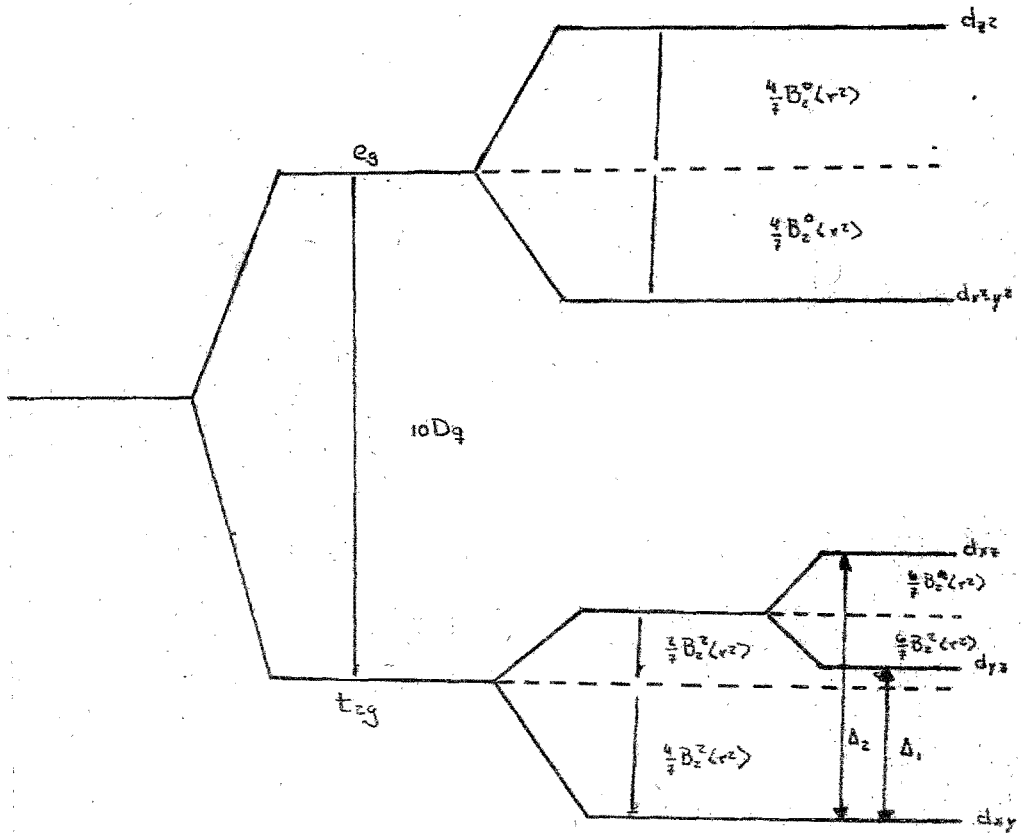
$$V_{ij} = \sum_{m=1}^n (V_{ij})_m P_m$$

utilizando la tabla I y suponiendo que se trabaja a temperatura ambiente, es decir que sólo se encuentra poblado el nivel t_{2g} se tendrá

$$V_{xx} = \frac{-e \langle r^{-3} \rangle \left\{ \frac{2}{7} \exp(0) - \frac{4}{7} \exp(-\Delta_1/KT) + \frac{2}{7} \exp(-\Delta_2/KT) \right\}}{\exp(0) + \exp(-\Delta_1/KT) + \exp(-\Delta_2/KT)}$$

$$= \frac{\frac{2}{7} (-e \langle r^{-3} \rangle) \left\{ 1 + 2 \exp(-\Delta_1/KT) + \exp(-\Delta_2/KT) \right\}}{1 + \exp(-\Delta_1/KT) + \exp(-\Delta_2/KT)} \dots \text{(III-9)}$$

$$V_{yy} = \frac{\frac{2}{7} (-e \langle r^{-3} \rangle) \left\{ 1 + \exp(-\Delta_1/KT) - 2 \exp(-\Delta_2/KT) \right\}}{1 + \exp(-\Delta_1/KT) + \exp(-\Delta_2/KT)} \dots \text{(III-10)}$$



Figurs 6

$$V_{zz} = \frac{-\frac{2}{3}(-e(r^{-3}))\{z - \exp(-\Delta_1/KT) - \exp(-\Delta_2/KT)\}}{1 + \exp(-\Delta_1/KT) + \exp(-\Delta_2/KT)} \dots \text{(III-14)}$$

Lo desarrollado anteriormente para el caso un electrón de valencia puede ser aplicado a los casos en los cuáles sólo un electrón o un hoyo es libre de moverse con energías térmicas.

En el caso del Fe^{2+} , se tiene la siguiente configuración



o sea tiene seis electrones de valencia. En el caso de que el campo cristalino sea débil, esto es, la interacción con los iones vecinos es pequeña comparada con la repulsión electrostática y todos los electrones tienden a estar desapareados, esto es, con máxima multiplicidad. Si el grupo de coordinación es un octaedro, con pequeñas distorsiones tetragonal y rómbica, entonces los electrones se acomodarán en los cinco orbitales con máxima multiplicidad (figura 7).

De estos seis electrones, sólo hay uno (\uparrow), que es capaz de moverse sin cambio de espín. Es por esto, que es el único capaz de moverse a energía térmica, ya que para mover cualquiera de los otros, se necesitaría una energía mucho mayor que la térmica, puesto que por el principio de exclusión tendría que cambiar de espín para poder saltar a otro cualquiera de los orbitales d.

Los otros cinco restantes forman la mitad de la capa completa y por tanto tienen simetría esférica ($M_L = 0, L = 0$) y su =

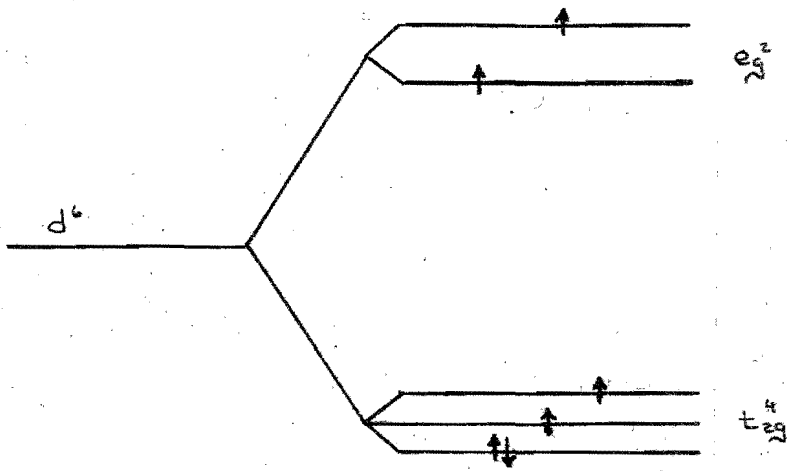


Figura 7

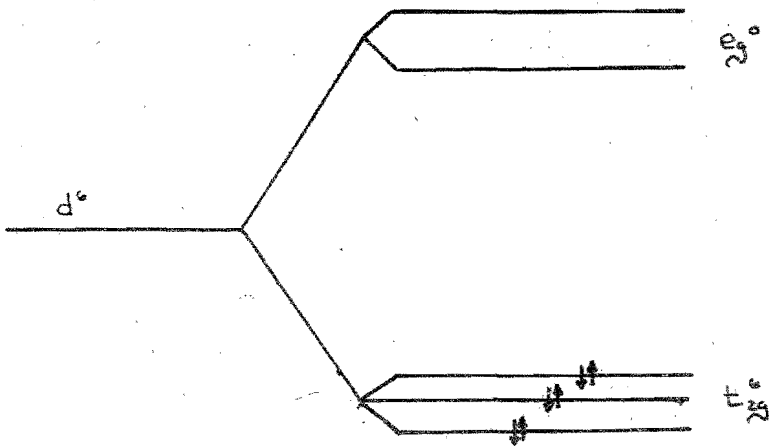


Figura 8

contribución directa al G. C. E. es nula. Por tanto la única contribución es de un electrón y viene dada por las expresiones - (III - 9), (III - 10) y (III - 11).

En el caso de que el campo sea fuerte, esto es que la interacción electrostática es débil comparada con el campo cristalino, entonces todos los electrones tienden a estar apareados, dando lugar a la configuración de la figura 8 .

Estos seis electrones dan lugar a una configuración 1S o sea $M_L = 0$, $L = 0$, lo que implica simetría esférica; por lo tanto la contribución de valencia al G. C. E. es nula y lo único que va a contribuir es la parte del tensor debida a los ligandos.

Ahora bien, si se tiene Fe^{3+} , cuya configuración es $Ar 3d^5$ pensando que se encuentra en la misma simetría que la analizada anteriormente y que el campo cristalino es débil, entonces los cinco electrones de valencia tenderán a alinearse con máxima multiplicidad (figura 9) lo cual da un estado 6S , lo que implica $M_L = 0$, $L = 0$, o sea simetría esférica, y la contribución de los cinco electrones es nula.

Por lo tanto, al igual que en el caso del Fe en campo -- fuerte, la única contribución al G. C. E. es debida a los ligandos.

Si ahora el campo es fuerte, los electrones tienden a estar apareados, dando lugar a la configuración de la figura 10, que es equivalente a tres electrones con espín hacia arriba, tres con espín hacia abajo y un hoyo (figura 11).

Igual que en el caso del Fe^{2+} en campo fuerte los seis elec

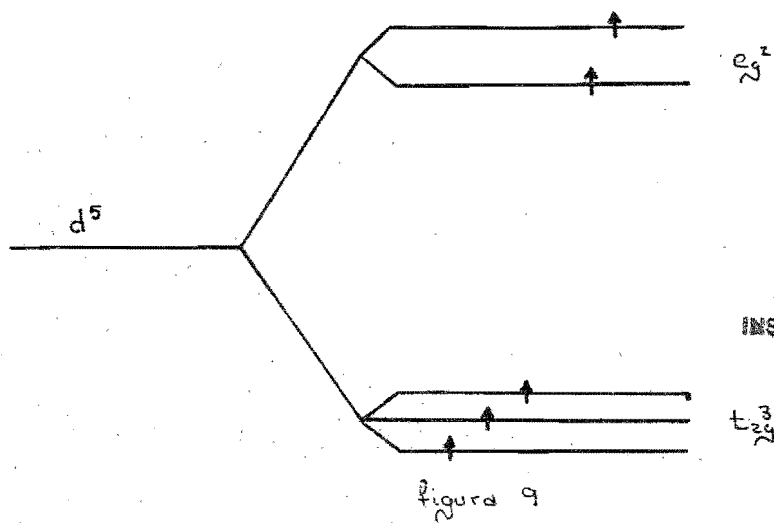


Figura 9



BIBLIOTECA
INSTITUTO DE ECOLOGIA
UNAM

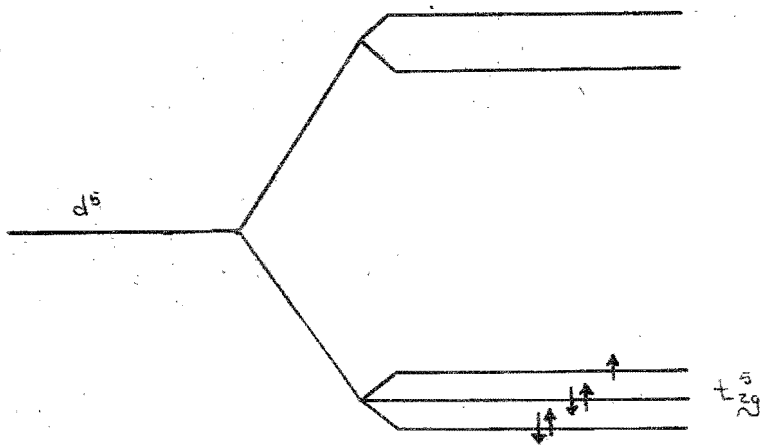


Figura 10

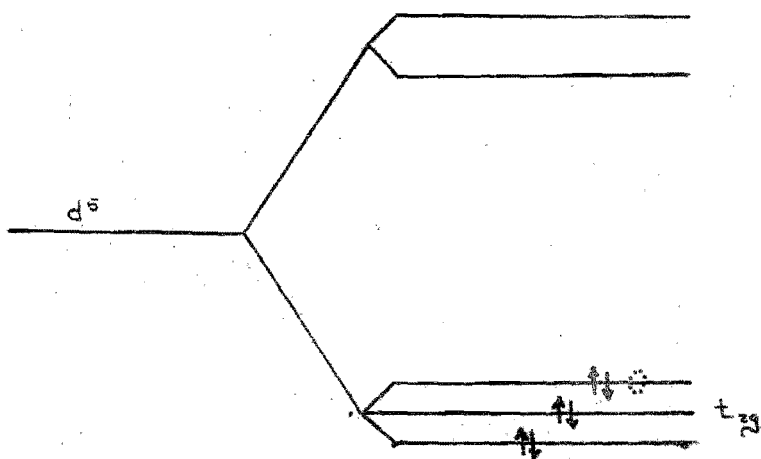


Figura 11

trones no contribuyen y sólo el hoyo con carga $+e$ será el responsable de la parte de valencia al G. C. E. Y esta contribución vendrá dada por las expresiones (III - 9), (III - 10) y - (III - 11), considerando que la carga es $+e$, y no $-e$.

A P P E N D I C E S

A P E N D I C E I

TEORIA DE PERTURBACIONES INDEPENDIENTE DEL TIEMPO

(Caso Degenerado)

Sea $H = H_0 + V$ el hamiltoniano que describe al sistema - con H_0 tal que

$$H_0 \phi_i = E_0 \phi_i \quad i = 1, 2, \dots, n.$$

donde ϕ_i son las ideo-funciones del sistema sin perturbar, a las cuáles corresponde la energía E_0 . O sea el sistema tiene una degeneración de orden n .

En general, las ideo-funciones del hamiltoniano sin perturbar no lo son del hamiltoniano completo, al igual que E_0 no tiene que ser la energía del sistema perturbado.

Si se considera que la perturbación es pequeña, se puede pensar, como primera aproximación, que la energía del sistema perturbado ϵ_j , viene dada, como:

$$\epsilon_j = E_0 + E_1$$

con $E_1 \ll E_0$.

Y que las ideo-funciones de H están generadas por las del hamiltoniano sin perturbar (aproximación de orden cero), esto es:

$$\Psi_j = \sum_{i=1}^n c_{ij} \phi_i$$

donde c_{ij} son coeficientes que cumplen

$$\sum_{i=1}^n c_{ij}^* c_{ij} = 1$$

para asegurar la normalización en las funciones de onda perturbadas.

Entonces la ecuación de ideo-valores

$$H\Psi_j = \epsilon_j \Psi_j$$

se puede escribir como:

$$(H_0 + V) \sum_{i=1}^n c_{ij} \phi_i = (E_0 + E_1) \sum_{i=1}^n c_{ij} \phi_i$$

y desarrollando

$$(H_0 + V)(c_{1j} \phi_1 + c_{2j} \phi_2 + \dots + c_{nj} \phi_n) = (E_0 + E_1)(c_{1j} \phi_1 + c_{2j} \phi_2 + \dots + c_{nj} \phi_n)$$

$$c_{1j} H_0 \phi_1 + \dots + c_{nj} H_0 \phi_n + c_{1j} V \phi_1 + \dots + c_{nj} V \phi_n = c_{1j} E_0 \phi_1 + \dots + c_{nj} E_0 \phi_n + c_{1j} E_1 \phi_1 + \dots + c_{nj} E_1 \phi_n$$

Ahora, como $H_0 \phi_i = E_0 \phi_i$, se reduce a

$$c_{1j} V \phi_j + \dots + c_{nj} V \phi_n = c_{1j} E_1 \phi_j + \dots + c_{nj} E_n \phi_n$$

Multiplicando a la izquierda por ϕ_i^* e integrando se tiene

$$c_{1j} \langle \phi_i | V | \phi_j \rangle + \dots + c_{nj} \langle \phi_i | V | \phi_n \rangle = c_{1j} E_1 \langle \phi_i | \phi_j \rangle + \dots + c_{nj} E_n \langle \phi_i | \phi_n \rangle$$

si se denota $V_{nm} = \langle \phi_n | V | \phi_m \rangle$ y tomando en cuenta la ortonormalidad de las funciones

$$c_{1j} V_{1j} + c_{2j} V_{12} + \dots + c_{nj} V_{1n} = c_{1j} E_j$$

$$c_{1j} (V_{1j} - E_j) + c_{2j} V_{12} + \dots + c_{nj} V_{1n} = 0$$

si ahora se repite el proceso para cada una de las n ideo-funciones de H_0 , el resultado será un sistema de n ecuaciones - homogéneas.

$$c_{11} (V_{11} - E) + c_{21} V_{12} + \dots + c_{n1} V_{1n} = 0$$

$$c_{12} V_{21} + c_{22} (V_{22} - E) + \dots + c_{n2} V_{2n} = 0$$

$$\vdots$$

$$c_{1n} V_{n1} + c_{2n} V_{n2} + \dots + c_{nn} (V_{nn} - E) = 0$$

que tendrá solución diferente de la trivial si

$$\begin{vmatrix} V_{11}-E & V_{12} & \dots & V_{1n} \\ V_{21} & V_{22}-E & \dots & V_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ V_{n1} & V_{n2} & \dots & V_{nn}-E \end{vmatrix} = 0$$

La solución de este determinante dará los valores posibles de E y a su vez con estos las ideo-funciones del hamiltoniano total.

A. P E N D I C E II

Se tiene que

$$Y_{(x,y,z)} = \sum_{i=1}^4 \frac{e z_i}{r_{ij}}$$

Por el Teorema de Adición de armónicos esféricos⁽⁴⁾ $1/r_{ij}$ se puede expresar como:

$$1/r_{ij} = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^n \frac{4\pi}{2n+1} \frac{r^n}{a^{n+1}} Y_n^m Y_n^{m*}$$

y hay que realizar esta suma término a término, pero antes hay que ver cuáles de estos no van a contribuir a la energía para no incluirlos en el desarrollo.

Como se dijo anteriormente los elementos de matriz son integrales del tipo

$$\int \Psi_n^* Y_n^m(\theta, \varphi) \Psi_m d\tau$$

donde Ψ_n y Ψ_m son funciones hidrogenoides

$$\Psi_n(r, \theta, \varphi) = R_{nl} Y_l^{m_l}(\theta, \varphi)$$

Pero los armónicos esféricos son funciones impares e integrales tales como

$$\int Y_{\ell}^{m_{\ell}^*} Y_n^m Y_{\ell}^{m_{\ell}'} \sin\theta d\theta$$

son cero si n es impar⁽⁴⁾⁽⁵⁾ y por tanto no es necesario considerar ya los términos con n impar en el desarrollo.

Como se trabajará con orbitales "d", esto es $l = 2$ los elementos de matriz serán del tipo

$$\int Y_{\ell}^{m_{\ell}^*} Y_n^m Y_{\ell}^{m_{\ell}'} d\Omega$$

y recordando que⁽⁴⁾⁽⁵⁾

$$\int Y_{\ell}^{m_{\ell}^*} Y_n^m Y_{\ell}^{m_{\ell}'} d\Omega = 0 \quad \text{si } n > 2\ell$$

se tiene que $\int Y_{\ell}^{m_{\ell}^*} Y_n^m Y_{\ell}^{m_{\ell}'} d\Omega = 0$ si $n > 4$. Por tanto los términos del potencial con $n > 4$ no contribuyen a la energía y no es necesario considerarlos. Entonces el desarrollo de se hará hasta $n = 4$ con n par.

Ahora, se procederá a realizar la suma término a término.

$$n = 0 \quad m = 0$$

$$V = \sum_{\ell=1}^4 Z_1 e' \left(\frac{4\pi}{2(\ell+1)!} \right) \frac{r^{\ell}}{a^{\ell+1}} Y_0^0 Y_0^{0*} = \sum_{\ell=1}^4 \frac{4\pi Z_1 e}{a} Y_0^0 Y_0^{0*}$$

pero como

$$Y_o^o = Y_o^{o*} = 2^{-1/2} (2\pi)^{-1/2}$$

entonces

$$V = 4 \left(\frac{4\pi z e}{a} \right) \left((2)^{-1/2} (2\pi)^{-1/2} \right)^2 = \frac{4ze}{a}$$

Por otra parte con $n = 2$ $m = 0$

$$Y_{2i}^{o*} = Y_{2i}^o = \left(\frac{5}{8} \right)^{1/2} (2\pi)^{-1/2} (3\cos^2\theta_i - 1)$$

(Cabe hacer notar, que θ_i es el ángulo que forma cada una de las cargas con el eje z y φ_i es con el eje de las x).

Como se puede ver en la figura 12, se tiene que:

<u>Punto i</u>	<u>cos θ_i</u>	<u>$3\cos^2\theta_i - 1$</u>
1) $\left(\frac{a}{\sqrt{3}}, -\frac{a}{\sqrt{3}}, \frac{a}{\sqrt{3}} \right)$	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	0
2) $\left(\frac{a}{\sqrt{3}}, \frac{a}{\sqrt{3}}, \frac{a}{\sqrt{3}} \right)$	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	0
3) $\left(\frac{a}{\sqrt{3}}, -\frac{a}{\sqrt{3}}, -\frac{a}{\sqrt{3}} \right)$	$-\frac{1}{\sqrt{3}}$	0
4) $\left(-\frac{a}{\sqrt{3}}, \frac{a}{\sqrt{3}}, -\frac{a}{\sqrt{3}} \right)$	$-\frac{1}{\sqrt{3}}$	0
		Total = 0

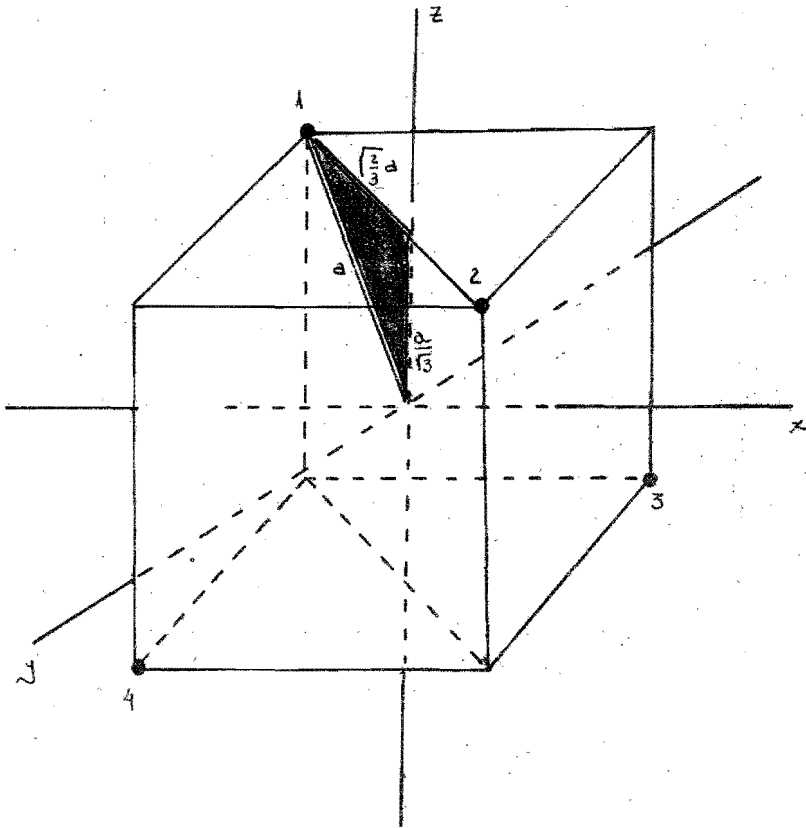


FIGURA 12

La contribución de $n = 2, m = 0$ al potencial, es cero.

Ahora para $n = 2 \quad m = \pm 1$

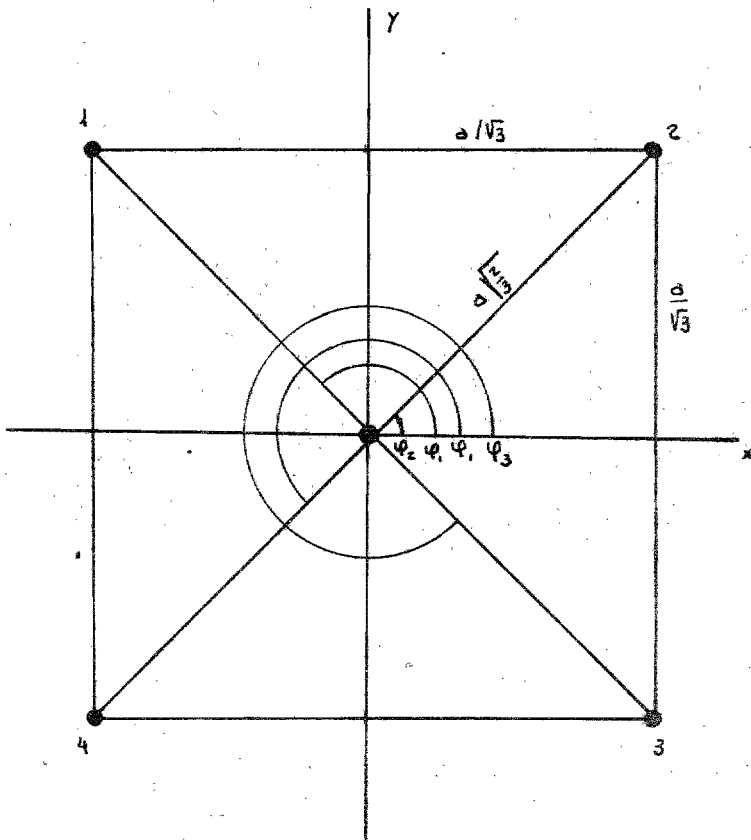
$$Y_{21}^{*} = Y_{21} = \left(\frac{5}{14}\right)^{1/2} (2n)^{-1/2} \cos \theta_1 \operatorname{sen} \theta_1 e^{z i \varphi_1}$$

de la figura 13 se tiene:

Punto i	$\cos \theta_1$	$\operatorname{sen} \theta_1$	$e^{i \varphi_1}$	$\cos \theta_1 \operatorname{sen} \theta_1 e^{i \varphi_1}$
1) $\left(\frac{a}{\sqrt{3}}, -\frac{a}{\sqrt{3}}, \frac{a}{\sqrt{3}}\right)$	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	$-\frac{\sqrt{2}}{3}$	$\frac{-\sqrt{2} - i\sqrt{2}}{2}$	$-\frac{\sqrt{2}}{3} \left(\frac{-\sqrt{2}}{2} - \frac{i\sqrt{2}}{2}\right)$
2) $\left(\frac{a}{\sqrt{3}}, \frac{a}{\sqrt{3}}, \frac{a}{\sqrt{3}}\right)$	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	$\frac{\sqrt{2}}{3}$	$\frac{\sqrt{2} + i\sqrt{2}}{2}$	$\frac{\sqrt{2}}{3} \left(\frac{\sqrt{2}}{2} + \frac{i\sqrt{2}}{2}\right)$
3) $\left(\frac{a}{\sqrt{3}}, -\frac{a}{\sqrt{3}}, -\frac{a}{\sqrt{3}}\right)$	$-\frac{1}{\sqrt{3}}$	$-\frac{\sqrt{2}}{3}$	$\frac{\sqrt{2} - i\sqrt{2}}{2}$	$\frac{\sqrt{2}}{3} \left(\frac{\sqrt{2}}{2} - \frac{i\sqrt{2}}{2}\right)$
4) $\left(-\frac{a}{\sqrt{3}}, \frac{a}{\sqrt{3}}, -\frac{a}{\sqrt{3}}\right)$	$-\frac{1}{\sqrt{3}}$	$\frac{\sqrt{2}}{3}$	$\frac{-\sqrt{2} + i\sqrt{2}}{2}$	$\frac{\sqrt{2}}{3} \left(\frac{-\sqrt{2}}{2} + \frac{i\sqrt{2}}{2}\right)$
				Total = 0

Si $n = 2 \quad m = 2$

$$Y_{22}^{*} = Y_{22} = \left(\frac{15}{16}\right)^{1/2} \operatorname{sen}^2 \theta_1 (2n)^{-1/2} e^{z i \varphi_1}$$



Proyección de las cargas sobre el plano
 xy

Punto i	$\sin^2 \theta_i$	$e^{z_i \varphi_i}$	$\sin^2 \theta_i e^{z_i \varphi_i}$
1) $\left(-\frac{a}{\sqrt{3}}, -\frac{a}{\sqrt{3}}, \frac{a}{\sqrt{3}}\right)$	$\frac{2}{3}$	1	$\frac{2}{3}$
2) $\left(\frac{a}{\sqrt{3}}, \frac{a}{\sqrt{3}}, \frac{a}{\sqrt{3}}\right)$	$\frac{2}{3}$	1	$\frac{2}{3}$
3) $\left(\frac{a}{\sqrt{3}}, -\frac{a}{\sqrt{3}}, -\frac{a}{\sqrt{3}}\right)$	$\frac{2}{3}$	-1	$-\frac{2}{3}$
4) $\left(-\frac{a}{\sqrt{3}}, \frac{a}{\sqrt{3}}, -\frac{a}{\sqrt{3}}\right)$	$\frac{2}{3}$	-1	$-\frac{2}{3}$
			Total = 0

Ahora para $n = 4$ $m = 0$

$$Y_{4i}^{0*} = Y_{4i}^0 = \left(\frac{9}{128}\right)^{1/2} (2\pi)^{-1/2} (35\cos^4 \theta_i - 30\cos^2 \theta_i + 3)$$

Punto i	$\cos \theta_i$	$35\cos^4 \theta_i - 30\cos^2 \theta_i + 3$
1) $\left(-\frac{a}{\sqrt{3}}, -\frac{a}{\sqrt{3}}, \frac{a}{\sqrt{3}}\right)$	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	$-\frac{28}{9}$
2) $\left(\frac{a}{\sqrt{3}}, \frac{a}{\sqrt{3}}, \frac{a}{\sqrt{3}}\right)$	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	$-\frac{28}{9}$
3) $\left(\frac{a}{\sqrt{3}}, -\frac{a}{\sqrt{3}}, -\frac{a}{\sqrt{3}}\right)$	$-\frac{1}{\sqrt{3}}$	$-\frac{28}{9}$
4) $\left(-\frac{a}{\sqrt{3}}, \frac{a}{\sqrt{3}}, -\frac{a}{\sqrt{3}}\right)$	$-\frac{1}{\sqrt{3}}$	$-\frac{28}{9}$

$$\text{Total} = -\frac{112}{9}$$

$$V_4^0 = -eZ \frac{4\pi}{2(4)+1} \frac{r^4}{a^{4+1}} \left(\frac{q}{128}\right)^{1/2} (2n)^{-1/2} \left(\frac{11Z}{q}\right) Y_4^0$$

$$V_4^0 = -\left(\frac{396}{729}\right)^{1/2} \frac{Ze r^4}{a^5} (2n)^{1/2} Y_4^0$$

Por otra parte con $n = 4$ $m = \pm 1$

$$Y_{4i}^{\pm 1*} = Y_{4i}^{\pm 1} = \left(\frac{q}{4n}\right)^{1/2} \left(\frac{5}{16}\right) \text{sen } \theta_i (7\cos^3 \theta_i - 3\cos \theta_i) e^{\pm i\varphi_i}$$

Punto i	$\cos \theta_i$	$\text{sen } \theta_i$	$e^{i\varphi_i}$	$\text{sen } \theta_i (7\cos^3 \theta_i - 3\cos \theta_i) e^{i\varphi_i}$
1) $\left(\frac{-a}{\sqrt{3}}, \frac{-a}{\sqrt{3}}, \frac{a}{\sqrt{3}}\right)$	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	$-\sqrt{\frac{2}{3}}$	$-\frac{\sqrt{2}}{2} - i\frac{\sqrt{2}}{2}$	$\left(-\frac{7\sqrt{2}}{9} + \frac{\sqrt{2}}{9}\right) \left(-\frac{\sqrt{2}}{2} - i\frac{\sqrt{2}}{2}\right)$
2) $\left(\frac{a}{\sqrt{3}}, \frac{a}{\sqrt{3}}, \frac{a}{\sqrt{3}}\right)$	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	$\sqrt{\frac{2}{3}}$	$\frac{\sqrt{2}}{2} + i\frac{\sqrt{2}}{2}$	$\left(\frac{7\sqrt{2}}{9} - \frac{\sqrt{2}}{9}\right) \left(\frac{\sqrt{2}}{2} + i\frac{\sqrt{2}}{2}\right)$
3) $\left(\frac{a}{\sqrt{3}}, \frac{-a}{\sqrt{3}}, \frac{-a}{\sqrt{3}}\right)$	$-\frac{1}{\sqrt{3}}$	$-\sqrt{\frac{2}{3}}$	$\frac{\sqrt{2}}{2} - i\frac{\sqrt{2}}{2}$	$\left(\frac{7\sqrt{2}}{9} - \frac{\sqrt{2}}{9}\right) \left(\frac{\sqrt{2}}{2} - i\frac{\sqrt{2}}{2}\right)$
4) $\left(\frac{-a}{\sqrt{3}}, \frac{a}{\sqrt{3}}, \frac{-a}{\sqrt{3}}\right)$	$-\frac{1}{\sqrt{3}}$	$\sqrt{\frac{2}{3}}$	$-\frac{\sqrt{2}}{2} + i\frac{\sqrt{2}}{2}$	$\left(-\frac{7\sqrt{2}}{9} + \frac{\sqrt{2}}{9}\right) \left(-\frac{\sqrt{2}}{2} + i\frac{\sqrt{2}}{2}\right)$
				Total = 0

Para $n = 4$ $m = \pm 2$

$$Y_{4i}^{\pm 2*} = Y_{4i}^{\pm 2} = \left(\frac{q}{4n}\right)^{1/2} \left(\frac{5}{32}\right)^{1/2} \text{sen}^2 \theta_i (7\cos^2 \theta_i - 1) e^{\pm 2i\varphi_i}$$

Punto i	$\sin^2 \theta_i$	$\cos^2 \theta_i$	$e^{2i\varphi_i}$	$\sin^2 \theta_i (7\cos^2 \theta_i - 1) e^{2i\varphi_i}$
1) $\left(\frac{-a}{\sqrt{3}}, \frac{-a}{\sqrt{3}}, \frac{a}{\sqrt{3}}\right)$	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}$	1	$\frac{8}{9}$
2) $\left(\frac{a}{\sqrt{3}}, \frac{a}{\sqrt{3}}, \frac{a}{\sqrt{3}}\right)$	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}$	1	$\frac{8}{9}$
3) $\left(\frac{a}{\sqrt{3}}, \frac{-a}{\sqrt{3}}, \frac{-a}{\sqrt{3}}\right)$	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}$	-1	$-\frac{8}{9}$
4) $\left(\frac{-a}{\sqrt{3}}, \frac{a}{\sqrt{3}}, \frac{-a}{\sqrt{3}}\right)$	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}$	-1	$-\frac{8}{9}$
				Total = 0

Ahora si $n = 4$ $m = \pm 3$

$$Y_{4i}^{\pm 3*} = Y_{4i}^{\mp 3} = \left(\frac{q}{4n}\right)^{1/2} \left(\frac{35}{16}\right)^{1/2} \sin^3 \theta_i \cos \theta_i e^{\mp 3i\varphi_i}$$

Punto i	$\sin^3 \theta_i$	$\cos \theta_i$	$e^{3i\varphi_i}$	$\sin^3 \theta_i \cos \theta_i e^{3i\varphi_i}$
1) $\left(\frac{-a}{\sqrt{3}}, \frac{-a}{\sqrt{3}}, \frac{a}{\sqrt{3}}\right)$	$\left(-\sqrt{\frac{2}{3}}\right)^3$	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	$\frac{\sqrt{2} + i\sqrt{2}}{2}$	$-\frac{2\sqrt{2}}{9} \left(\frac{\sqrt{2} + i\sqrt{2}}{2}\right)$
2) $\left(\frac{a}{\sqrt{3}}, \frac{a}{\sqrt{3}}, \frac{a}{\sqrt{3}}\right)$	$\left(\sqrt{\frac{2}{3}}\right)^3$	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	$\frac{\sqrt{2} - i\sqrt{2}}{2}$	$\frac{2\sqrt{2}}{9} \left(\frac{\sqrt{2} - i\sqrt{2}}{2}\right)$
3) $\left(\frac{a}{\sqrt{3}}, \frac{-a}{\sqrt{3}}, \frac{-a}{\sqrt{3}}\right)$	$\left(-\sqrt{\frac{2}{3}}\right)^3$	$-\frac{1}{\sqrt{3}}$	$\frac{-\sqrt{2} + i\sqrt{2}}{2}$	$\frac{2\sqrt{2}}{9} \left(\frac{-\sqrt{2} + i\sqrt{2}}{2}\right)$
4) $\left(\frac{-a}{\sqrt{3}}, \frac{a}{\sqrt{3}}, \frac{-a}{\sqrt{3}}\right)$	$\left(\sqrt{\frac{2}{3}}\right)^3$	$-\frac{1}{\sqrt{3}}$	$\frac{-\sqrt{2} - i\sqrt{2}}{2}$	$-\frac{2\sqrt{2}}{9} \left(\frac{-\sqrt{2} - i\sqrt{2}}{2}\right)$
				Total = 0

Para $n = 4$ $m = \pm 4$ se tiene

$$Y_{4i}^{\pm 4*} = Y_{4i}^{\mp 4} = \left(\frac{315}{256}\right)^{1/2} (2n)^{-1/2} \sin^4 \theta_i e^{\mp 4i\varphi_i}$$

Punto i	$\sin^4 \theta_i$	$e^{4i\varphi_i}$	$\sin^4 \theta_i e^{4i\varphi_i}$
1) $\left(\frac{a}{\sqrt{3}}, -\frac{a}{\sqrt{3}}, \frac{a}{\sqrt{3}}\right)$	$\frac{4}{9}$	-1	$-\frac{4}{9}$
2) $\left(\frac{a}{\sqrt{3}}, \frac{a}{\sqrt{3}}, \frac{a}{\sqrt{3}}\right)$	$\frac{4}{9}$	-1	$-\frac{4}{9}$
3) $\left(\frac{a}{\sqrt{3}}, -\frac{a}{\sqrt{3}}, -\frac{a}{\sqrt{3}}\right)$	$\frac{4}{9}$	-1	$-\frac{4}{9}$
4) $\left(-\frac{a}{\sqrt{3}}, \frac{a}{\sqrt{3}}, -\frac{a}{\sqrt{3}}\right)$	$\frac{4}{9}$	-1	$-\frac{4}{9}$
			Total = $-\frac{16}{9}$

$$V_4^{\pm 4} = \frac{Ze r^4}{a^5} \left(\frac{4\pi}{2(4)+1} \right) (2n)^{-1/2} \left(\frac{315}{256} \right)^{1/2} \left(\frac{-16}{9} \right) Y_4^{\pm 4}$$

$$= \frac{Ze r^4}{a^5} (2n)^{1/2} \left(\frac{5}{14} \right)^{1/2} \left(\frac{392}{729} \right)^{1/2} (Y_4^+ + Y_4^-)$$

De donde el potencial tetraédrico será:

$$V_T = \frac{4Ze}{a} - \left(\frac{392}{729} \right)^{1/2} (2n)^{1/2} \left(\frac{Ze r^4}{a^5} \right) \left\{ Y_4^0 + \left(\frac{5}{14} \right)^{1/2} (Y_4^+ + Y_4^-) \right\}$$

El primer término sólo producirá un corrimiento igual en todos los niveles, y puesto que lo que se mide en el laboratorio son diferencias de energía, este se ignorará.

Por tanto:

$$V_T = - \left(\frac{392}{729} \right)^{1/2} (2n)^{1/2} \left(\frac{Ze r^4}{a^5} \right) \left\{ Y_4^0 + \left(\frac{5}{14} \right)^{1/2} (Y_4^+ + Y_4^-) \right\}$$

A P E N D I C E III

Si se tiene un hamiltoniano del tipo hidrogenoide

$$H_0 = \frac{P^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r}$$

las ideo-funciones de este, están dadas por

$$\Psi_{n_2 m_2} = R_{n_2}(r) Y_{l_2}^{m_2}(\theta, \varphi)$$

Para el proposito del presente trabajo, es conveniente expresar los orbitales en coordenadas cartesianas. En el caso de los orbitales " d ", se tiene:

$$\Psi_{n_{z2}} = R_{n_2}(r) Y_2^2(\theta, \varphi) = R_{n_2} \left(\frac{15}{16} \right)^{1/2} (2r)^{-1/2} \sin^2 \theta (\cos 2\varphi + i \sin 2\varphi)$$

$$\Psi_{n_{z-2}} = R_{n_2}(r) Y_2^{-2}(\theta, \varphi) = R_{n_2} \left(\frac{15}{16} \right)^{1/2} (2r)^{-1/2} \sin^2 \theta (\cos 2\varphi - i \sin 2\varphi)$$

Tomando la combinación

$$\Psi_{n_{z2}} + \Psi_{n_{z-2}} = 2 R_{n_2} \left(\frac{15}{16} \right)^{1/2} (2r)^{-1/2} \sin^2 \theta \cos 2\varphi.$$

y ya que $\cos 2\varphi = \cos^2 \varphi - \sin^2 \varphi$ se tiene:

$$\begin{aligned} \Psi_{nzz} + \Psi_{n2-2} &= 2R_{nz} \left(\frac{15}{16}\right)^{1/2} (2\pi)^{-1/2} \sin^2 \Theta (\cos^2 \varphi - \sin^2 \varphi) \\ &= 2R_{nz} \left(\frac{15}{16}\right)^{1/2} (2\pi)^{-1/2} \left(\frac{x^2}{r^2} - \frac{y^2}{r^2}\right) \\ &= 2\frac{R_{nz}}{r^2} \left(\frac{15}{16}\right)^{1/2} (2\pi)^{-1/2} (x^2 - y^2) \end{aligned}$$

Puesto que esta combinación depende de $x^2 - y^2$, se vá a denotar por $d_{x^2-y^2}$ que corresponde a un orbital real. Por tanto

$$d_{x^2-y^2} = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \Psi_{nzz} - \Psi_{n2-2} \}$$

donde $1/\sqrt{2}$ se introduce para asegurar la normalización.

De esta misma forma escogiendo otras combinaciones, se obtiene:

$$d_{z^2} = \Psi_{n20} \quad (\text{en realidad es } d_{z^2 - \frac{2}{3}r^2})$$

$$d_{yz} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_{n21} - \Psi_{n2-1})$$

$$d_{xz} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_{n21} + \Psi_{n2-1})$$

$$d_{xy} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_{n22} - \Psi_{n2-2})$$

A P E N D I C E I V

OBTENCION DEL COEFICIENTE DE CLEBSH-GORDAN

Se tiene que

$$C = \frac{\langle l, l, \eta | 3z^2 - r^2 | l, l, \eta \rangle}{l(l-1)}$$

en el caso de las funciones "d" $l=2$, y como $m_z = 1$, entonces

$$C = \frac{\langle \Psi_{n22} | 3z^2 - r^2 | \Psi_{n22} \rangle}{l(l-1)}$$

ahora bien

$$\Psi_{n22} = R_{n2} \left(\frac{15}{16}\right)^{1/2} (2r)^{-1/2} \sin^2 \theta (\cos 2\varphi + i \sin 2\varphi)$$

de donde

$$\begin{aligned} C &= \frac{1}{6} \int_V \Psi_{n22}^* (3z^2 - r^2) \Psi_{n22} d\tau = \frac{1}{6} \int_V \Psi_{n22} (3\cos^2 \theta - 1) r^2 \Psi_{n22} d\tau \\ &= \frac{1}{6} \left(\frac{15}{16}\right)^{1/2} \frac{1}{2\pi} \int_V R_{n2}^* \sin^2 \theta (\cos 2\varphi - i \sin 2\varphi) (3\cos^2 \theta - 1) r^2 R_{n2} \sin^2 \theta (\cos 2\varphi + i \sin 2\varphi) d\tau \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{6} \left(\frac{15}{16} \right) \frac{1}{2\pi} \int_0^\infty R_{n2}^* r^2 R_{n2} r^2 dr \int_0^\pi \sin^4 \theta (3 \cos^2 \theta - 1) \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} (\cos^2 \varphi + \sin^2 \varphi) d\varphi \\
&= \frac{1}{6} \left(\frac{15}{16} \right) \langle r^2 \rangle \left\{ 3 \int_0^\pi \sin^5 \theta \cos^2 \theta d\theta - \int_0^\pi \sin^5 \theta d\theta \right\} = \\
&= \frac{1}{6} \left(\frac{15}{16} \right) \langle r^2 \rangle \left\{ \frac{16}{105} - \frac{16}{15} \right\} = \frac{1}{6} \left(-\frac{4}{7} \right) \langle r^2 \rangle = -\frac{2}{21} \langle r^2 \rangle
\end{aligned}$$

$$\therefore C = -\frac{2}{21} \langle r^2 \rangle$$

A P E N D I C E V

Para ver cuál es el efecto sobre los orbitales " d " a causa de la deformación, se aplicará teoría de perturbaciones --- (apéndice I), puesto que la distorsión es pequeña.

Se tienen dos estados degenerados, a los cuáles se han denotado por t_{2g} y e_g , y a cada uno de estos se aplicará el método de perturbaciones. Primero se realizará la distorsión tetragonal (axil) teniendo un hamiltoniano del tipo:

$$H = H_0 + V_0 + V_A \dots (V - 1)$$

donde H_0 es un hamiltoniano hidrogenoide, V_0 un potencial octaédrico, debido a que el grupo de coordinación es un octaedro, y por último V_A es el potencial tetragonal. La ecuación (V - 1) se puede escribir:

$$H = H' + V_A$$

dónde H' se tomará como el hamiltoniano sin perturbar y V_A como la perturbación.

Para encontrar las ideo-funciones del hamiltoniano completo, es necesario que el determinante secular sea igual a cero. Entonces será necesario calcular los elementos de matriz de V_A con:

$$V_A = -\frac{z}{21} B_2^0 \langle r^2 \rangle \{ 3\hat{L}_z^2 - \hat{L}^2 \}$$

En el caso del orbital t_{2g} , se tendrá:

$$\begin{aligned} V_{11}^A(t_{2g}) &= -\frac{z}{21} B_2^0 \langle \langle d_{xy} | 3\hat{L}_z^2 - \hat{L}^2 | d_{xy} \rangle \rangle \langle r^2 \rangle \\ &= -\frac{z}{21} B_2^0 \langle r^2 \rangle \langle \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_{n_{zz}} - \Psi_{n_{z-2}}) | 3\hat{L}_z^2 - \hat{L}^2 | \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_{n_{zz}} - \Psi_{n_{z-2}}) \rangle \\ &= -\frac{1}{21} B_2^0 \langle r^2 \rangle \left\{ \langle \Psi_{n_{zz}} | 3\hat{L}_z^2 - \hat{L}^2 | \Psi_{n_{zz}} \rangle - \langle \Psi_{n_{zz}} | 3\hat{L}_z^2 - \hat{L}^2 | \Psi_{n_{z-2}} \rangle \right. \\ &\quad \left. - \langle \Psi_{n_{z-2}} | 3\hat{L}_z^2 - \hat{L}^2 | \Psi_{n_{zz}} \rangle + \langle \Psi_{n_{z-2}} | 3\hat{L}_z^2 - \hat{L}^2 | \Psi_{n_{z-2}} \rangle \right\} \end{aligned}$$

y recordando que

$$\hat{L}_z^2 \Psi_{nlm} = m^2 \Psi_{nlm} \quad \text{y} \quad \hat{L}^2 \Psi_{nlm} = l(l+1) \Psi_{nlm}$$

y la ortonormalidad de las funciones de onda, se obtiene:

$$V_{11}^A(t_{2g}) = -\frac{1}{21} B_2^0 \langle r^2 \rangle (12) = -\frac{4}{7} B_2^0 \langle r^2 \rangle$$

$$\begin{aligned} V_{12}^A(t_{2g}) &= -\frac{z}{21} B_2^0 \langle r^2 \rangle \left\{ \langle d_{yz} | 3\hat{L}_z^2 - \hat{L}^2 | d_{yz} \rangle \right\} \\ &= -\frac{z}{21} B_2^0 \langle r^2 \rangle \langle \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_{n_{z1}} - \Psi_{n_{z-1}}) | 3\hat{L}_z^2 - \hat{L}^2 | \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_{n_{z1}} - \Psi_{n_{z-1}}) \rangle \end{aligned}$$

$$= -\frac{1}{21} B_2^0 \langle r^2 \rangle \left\{ \langle \Psi_{n21} | \hat{\alpha} \hat{L}_z^2 - \hat{L}^2 | \Psi_{n21} \rangle - \langle \Psi_{n21} | \hat{\alpha} \hat{L}_z^2 - \hat{L}^2 | \Psi_{n2-1} \rangle \right. \\ \left. - \langle \Psi_{n2-1} | \hat{\alpha} \hat{L}_z^2 - \hat{L}^2 | \Psi_{n21} \rangle + \langle \Psi_{n2-1} | \hat{\alpha} \hat{L}_z^2 - \hat{L}^2 | \Psi_{n2-1} \rangle \right\}$$

$$V_{22}^A(t_{2g}) = -\frac{1}{21} B_2^0 \langle r^2 \rangle (-6)$$

Por tanto

$$V_{22}^A(t_{2g}) = \frac{2}{7} B_2^0 \langle r^2 \rangle$$

ahora

$$V_{33}^A(t_{2g}) = -\frac{2}{21} B_2^0 \langle r^2 \rangle \left\{ \langle d_{xz} | \hat{\alpha} \hat{L}_z^2 - \hat{L}^2 | d_{xz} \rangle \right\}$$

$$= -\frac{2}{21} B_2^0 \langle r^2 \rangle \left\langle \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_{n21} + \Psi_{n2-1}) \middle| \hat{\alpha} \hat{L}_z^2 - \hat{L}^2 \middle| \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_{n21} + \Psi_{n2-1}) \right\rangle$$

$$= -\frac{1}{21} B_2^0 \langle r^2 \rangle \left\{ \langle \Psi_{n21} | \hat{\alpha} \hat{L}_z^2 - \hat{L}^2 | \Psi_{n21} \rangle + \langle \Psi_{n21} | \hat{\alpha} \hat{L}_z^2 - \hat{L}^2 | \Psi_{n2-1} \rangle \right. \\ \left. + \langle \Psi_{n2-1} | \hat{\alpha} \hat{L}_z^2 - \hat{L}^2 | \Psi_{n21} \rangle + \langle \Psi_{n2-1} | \hat{\alpha} \hat{L}_z^2 - \hat{L}^2 | \Psi_{n2-1} \rangle \right\}$$

$$V_{33}^A(t_{2g}) = \frac{2}{7} B_2^0 \langle r^2 \rangle$$

por otra parte

$$V_{12}^A(t_{2g}) = -\frac{2}{21} B_2^0 \langle r^2 \rangle \left\{ \langle d_{xy} | \hat{\alpha} \hat{L}_z^2 - \hat{L}^2 | d_{yz} \rangle \right\}$$

$$= -\frac{2}{21} B_2^0 \langle r^2 \rangle \left\{ \left\langle \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_{n22} - \Psi_{n2-2}) \middle| \hat{\alpha} \hat{L}_z^2 - \hat{L}^2 \middle| \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_{n21} - \Psi_{n2-1}) \right\rangle \right\} = 0$$

por ortonormalidad

$$\begin{array}{ccc}
 d_{xy} & d_{yz} & d_{xz} \\
 \left| \begin{array}{ccc}
 -\frac{4}{7} B_2^0 \langle r^2 \rangle - E & 0 & 0 \\
 0 & \frac{2}{7} B_2^0 \langle r^2 \rangle - E & 0 \\
 0 & 0 & \frac{2}{7} B_2^0 \langle r^2 \rangle - E
 \end{array} \right| = 0
 \end{array}$$

de donde, puesto que es diagonal los valores de la energía son:

$$E_1 = -\frac{4}{7} B_2^0 \langle r^2 \rangle \quad E_2 = \frac{2}{7} B_2^0 \langle r^2 \rangle \quad E_3 = \frac{2}{7} B_2^0 \langle r^2 \rangle$$

y ya que los elementos cruzados son cero, no hay mezcla y las --
ideo-funciones correspondientes son:

$$d_{xy} \rightarrow E_1 \quad d_{yz} \rightarrow E_2 \quad d_{xz} \rightarrow E_3$$

Por lo tanto el nivel t se desdobra en dos niveles uno de los cuáles es degenerado (figura 14).

Ahora, para el nivel e_g , se tendrá:

$$\begin{aligned}
 V_n^A(e_g) &= -\frac{2}{21} B_2^0 \langle r^2 \rangle \left\{ \langle d_{xz}^2 y^2 | 3\hat{L}_z^2 - \hat{L}^2 | d_{xz}^2 y^2 \rangle \right\} \\
 &= -\frac{2}{21} B_2^0 \langle r^2 \rangle \left\{ \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{nzz} + \psi_{nz-2}) | 3\hat{L}_z^2 - \hat{L}^2 | \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{nzz} + \psi_{nz-2}) \right\}
 \end{aligned}$$

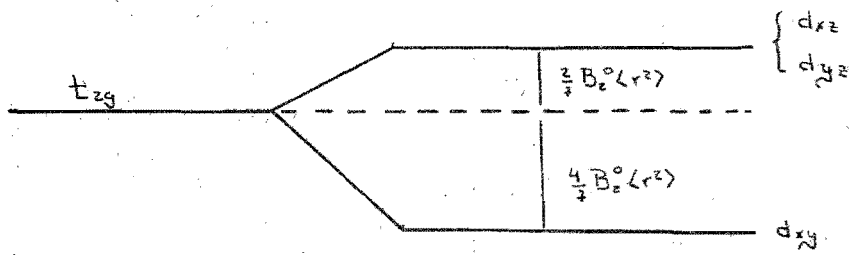


Figura 14

$$= -\frac{1}{21} B_2^0 \langle r^2 \rangle \left\{ \langle \Psi_{n22} | 3\hat{L}_z^2 - \hat{L}^2 | \Psi_{n22} \rangle + \langle \Psi_{n22} | 3\hat{L}_z^2 - \hat{L}^2 | \Psi_{n2-2} \rangle \right. \\ \left. + \langle \Psi_{n2-2} | 3\hat{L}_z^2 - \hat{L}^2 | \Psi_{n22} \rangle + \langle \Psi_{n2-2} | 3\hat{L}_z^2 - \hat{L}^2 | \Psi_{n2-2} \rangle \right\} \\ = -\frac{1}{21} B_2^0 \langle r^2 \rangle (12)$$

$$V_{11}^A(e_g) = -\frac{4}{7} B_2^0 \langle r^2 \rangle$$

$$V_{22}^A(e_g) = -\frac{2}{21} B_2^0 \langle r^2 \rangle \left\{ \langle \Psi_{n20} | 3\hat{L}_z^2 - \hat{L}^2 | \Psi_{n20} \rangle \right\} = -\frac{2}{21} B_2^0 \langle r^2 \rangle (-6)$$

$$V_{22}^A(e_g) = \frac{4}{7} B_2^0 \langle r^2 \rangle$$

$$V_{12}^A(e_g) = V_{21}^A(e_g) = -\frac{2}{21} B_2^0 \langle r^2 \rangle \left\{ \frac{1}{\sqrt{2}} \langle \Psi_{n22} + \Psi_{n2-2} | 3\hat{L}_z^2 - \hat{L}^2 | \Psi_{n20} \rangle \right\} = 0$$

Así que el determinante secular será:

$$\begin{vmatrix} -\frac{4}{7} B_2^0 \langle r^2 \rangle - E & 0 \\ 0 & \frac{4}{7} B_2^0 \langle r^2 \rangle - E \end{vmatrix} = 0$$

de donde:

$$E_1 = -\frac{4}{7} B_2^0 \langle r^2 \rangle \quad \text{y} \quad E_2 = \frac{4}{7} B_2^0 \langle r^2 \rangle$$

por lo tanto se rompe completamente la degeneración de este nivel, y puesto que el determinante es diagonal (no hay mezcla), se obtiene el diagrama de la figura 15.

Ahora si se realiza una deformación rómbica, tal que esta sea pequeña comparada con la anterior y se pueda tomar como perturbación, entonces se tendrá que aplicar de nuevo teoría de per-

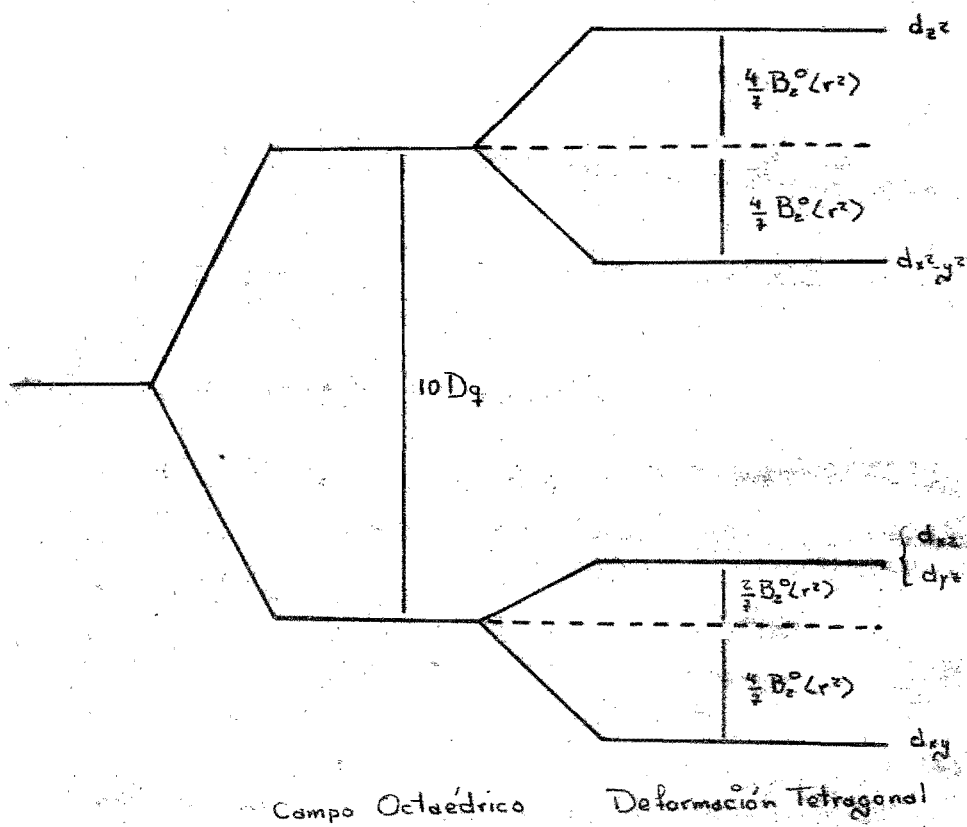


Figura 15

turbaciones, para cada nivel, pero considerando que sólo uno de ellos es degenerado.

Ahora bien

$$V_R = -\frac{\alpha}{2i} B_2^2 \langle r^2 \rangle \{ 3\hat{L}_x^2 - 3\hat{L}_y^2 \}$$

$$= -\frac{\alpha}{2i} B_2^2 \langle r^2 \rangle \{ \hat{L}_x^2 - \hat{L}_y^2 \}$$

y recordando que

$$\hat{L}_x = \frac{\hat{L}_+ + \hat{L}_-}{2} \quad \text{y} \quad \hat{L}_y = \frac{\hat{L}_+ - \hat{L}_-}{2i}$$

se tiene que:

$$\hat{L}_x^2 - \hat{L}_y^2 = \frac{\hat{L}_+^2 + \hat{L}_-^2}{2}$$

de donde

$$V_R = -\frac{\alpha}{2i} B_2^2 \langle r^2 \rangle \{ \hat{L}_+^2 + \hat{L}_-^2 \}$$

Ahora bien

$$\hat{L}_+^2 \Psi_{n,m} = \{ (l-m)(l+m+1)(l-m-1)(l+m+2) \}^{1/2} \Psi_{n,m}$$

$$\hat{L}_-^2 \Psi_{n,m} = \{ (l+m)(l-m+1)(l+m-1)(l-m+2) \}^{1/2} \Psi_{n,m}$$

Ahora se procederá a encontrar los ideo-valores del hamiltoniano considerando a V_R como potencial perturbador; para esto es necesario encontrar los elementos de matriz. En el caso del orbital t_{2g} , se tendrá:

$$\begin{aligned} V_{11}^R(t_{2g}) &= -\frac{3}{21} B_2^z \langle r^2 \rangle \left\{ \langle d_{xy} | \hat{L}_+^2 + \hat{L}_-^2 | d_{xy} \rangle \right\} \\ &= -\frac{3}{21} B_2^z \langle r^2 \rangle \left\langle \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_{n2z} - \Psi_{n2-z}) \middle| \hat{L}_+^2 + \hat{L}_-^2 \middle| \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_{n2z} - \Psi_{n2-z}) \right\rangle \\ &= -\frac{3}{21} \cdot \frac{1}{2} B_2^z \langle r^2 \rangle \left\{ \langle \Psi_{n2z} | \hat{L}_+^2 + \hat{L}_-^2 | \Psi_{n2z} \rangle - \langle \Psi_{n2z} | \hat{L}_+^2 + \hat{L}_-^2 | \Psi_{n2-z} \rangle \right. \\ &\quad \left. - \langle \Psi_{n2-z} | \hat{L}_+^2 + \hat{L}_-^2 | \Psi_{n2z} \rangle + \langle \Psi_{n2-z} | \hat{L}_+^2 + \hat{L}_-^2 | \Psi_{n2-z} \rangle \right\} \end{aligned}$$

= 0

por ortonormalidad.

Por lo tanto, puesto que el nivel no es degenerado, $V_{11}^R |e_g\rangle$ es directamente la energía a primer orden, y como es cero, la perturbación no altera al nivel d_{xy} .

Ahora para el estado que si es degenerado se tiene:

$$\begin{aligned} V_{22}^R(t_{2g}) &= -\frac{3}{21} B_2^z \langle r^2 \rangle \left\{ \langle d_{yz} | \hat{L}_+^2 + \hat{L}_-^2 | d_{yz} \rangle \right\} \\ &= -\frac{3}{21} B_2^z \langle r^2 \rangle \left\langle \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_{n21} - \Psi_{n2-1}) \middle| \hat{L}_+^2 + \hat{L}_-^2 \middle| \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_{n21} - \Psi_{n2-1}) \right\rangle \\ &= -\frac{3}{21} \cdot \frac{1}{2} B_2^z \langle r^2 \rangle \left\{ \langle \Psi_{n21} | \hat{L}_+^2 | \Psi_{n21} \rangle + \langle \Psi_{n21} | \hat{L}_-^2 | \Psi_{n21} \rangle \right. \\ &\quad - \langle \Psi_{n21} | \hat{L}_+^2 | \Psi_{n21} \rangle - \langle \Psi_{n21} | \hat{L}_-^2 | \Psi_{n2-1} \rangle \\ &\quad - \langle \Psi_{n2-1} | \hat{L}_+^2 | \Psi_{n2-1} \rangle - \langle \Psi_{n2-1} | \hat{L}_-^2 | \Psi_{n21} \rangle \\ &\quad \left. + \langle \Psi_{n2-1} | \hat{L}_+^2 | \Psi_{n2-1} \rangle + \langle \Psi_{n2-1} | \hat{L}_-^2 | \Psi_{n2-1} \rangle \right\} \end{aligned}$$

$$V_{22}^R(t_{2g}) = -\frac{6}{7} B_2^z \langle r^2 \rangle$$

$$\begin{aligned} V_{33}^R(t_{2g}) &= -\frac{3}{21} B_2^z \langle r^2 \rangle \left\{ \langle dx_2 | \hat{L}_+^z + \hat{L}_-^z | dx_2 \rangle \right\} \\ &= -\frac{3}{21} B_2^z \langle r^2 \rangle \left\langle \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{n_{21}} + \psi_{n_{2-1}}) | \hat{L}_+^z + \hat{L}_-^z | \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{n_{21}} + \psi_{n_{2-1}}) \right\rangle \\ &= -\frac{3}{42} B_2^z \langle r^2 \rangle \left\{ \langle \psi_{n_{21}} | \hat{L}_+^z | \psi_{n_{21}} \rangle + \langle \psi_{n_{21}} | \hat{L}_-^z | \psi_{n_{21}} \rangle \right. \\ &\quad + \langle \psi_{n_{21}} | \hat{L}_+^z | \psi_{n_{2-1}} \rangle + \langle \psi_{n_{21}} | \hat{L}_-^z | \psi_{n_{2-1}} \rangle \\ &\quad + \langle \psi_{n_{2-1}} | \hat{L}_+^z | \psi_{n_{21}} \rangle + \langle \psi_{n_{2-1}} | \hat{L}_-^z | \psi_{n_{21}} \rangle \\ &\quad \left. + \langle \psi_{n_{2-1}} | \hat{L}_+^z | \psi_{n_{2-1}} \rangle + \langle \psi_{n_{2-1}} | \hat{L}_-^z | \psi_{n_{2-1}} \rangle \right\} \end{aligned}$$

$$V_{33}^R(t_{2g}) = +\frac{6}{7} B_2^z \langle r^2 \rangle$$

Ahora se calcularán los elementos cruzados

$$\begin{aligned} V_{23}^R(t_{2g}) &= -\frac{3}{21} B_2^z \langle r^2 \rangle \left\{ \langle dy_2 | \hat{L}_+^z + \hat{L}_-^z | dx_2 \rangle \right\} \\ &= -\frac{3}{21} B_2^z \langle r^2 \rangle \left\{ \left\langle \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{n_{21}} - \psi_{n_{2-1}}) | \hat{L}_+^z + \hat{L}_-^z | \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{n_{21}} + \psi_{n_{2-1}}) \right\rangle \right\} \\ &= -\frac{3}{42} B_2^z \langle r^2 \rangle \left\{ \langle \psi_{n_{21}} | \hat{L}_+^z | \psi_{n_{21}} \rangle + \langle \psi_{n_{21}} | \hat{L}_-^z | \psi_{n_{21}} \rangle \right. \\ &\quad + \langle \psi_{n_{21}} | \hat{L}_+^z | \psi_{n_{2-1}} \rangle + \langle \psi_{n_{21}} | \hat{L}_-^z | \psi_{n_{2-1}} \rangle \\ &\quad - \langle \psi_{n_{2-1}} | \hat{L}_+^z | \psi_{n_{21}} \rangle + \langle \psi_{n_{2-1}} | \hat{L}_-^z | \psi_{n_{21}} \rangle \\ &\quad \left. - \langle \psi_{n_{2-1}} | \hat{L}_+^z | \psi_{n_{2-1}} \rangle - \langle \psi_{n_{2-1}} | \hat{L}_-^z | \psi_{n_{2-1}} \rangle \right\} \end{aligned}$$



$$V_{20}^R(t_{2g}) = V_{32}^R(t_{2g}) = 0$$

por lo tanto el determinante secular queda:

$$\begin{vmatrix} dyz & dxz \\ -\frac{6}{7} B_2^z(r^2) - E & 0 \\ 0 & \frac{6}{7} B_2^z(r^2) - E \end{vmatrix} = 0$$

entonces

$$E_1 = -\frac{6}{7} B_2^z(r^2)$$

↓
dyz

$$E_2 = -\frac{6}{7} B_2^z(r^2)$$

↓
dxz

Para el orbital e_g se tendrá:

$$\begin{aligned} V_{11}^R(e_g) &= -\frac{3}{21} B_2^z(r^2) \left\{ \langle dx^2yz^2 | \hat{L}_+^2 + \hat{L}_-^2 | dx^2yz^2 \rangle \right\} \\ &= -\frac{3}{21} B_2^z(r^2) \left\{ \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{n22} + \psi_{n2-2}) | \hat{L}_+^2 + \hat{L}_-^2 | \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{n22} + \psi_{n2-2}) \right\} = 0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} V_{22}^R(e_g) &= -\frac{3}{21} B_2^z(r^2) \left\{ \langle dz^2 | \hat{L}_+^2 + \hat{L}_-^2 | dz^2 \rangle \right\} \\ &= -\frac{3}{21} B_2^z(r^2) \langle \psi_{n20} | \hat{L}_+^2 + \hat{L}_-^2 | \psi_{n20} \rangle = 0 \end{aligned}$$

por tanto V_R no altera al nivel e_g obteniéndose el diagrama de energía con las dos perturbaciones.

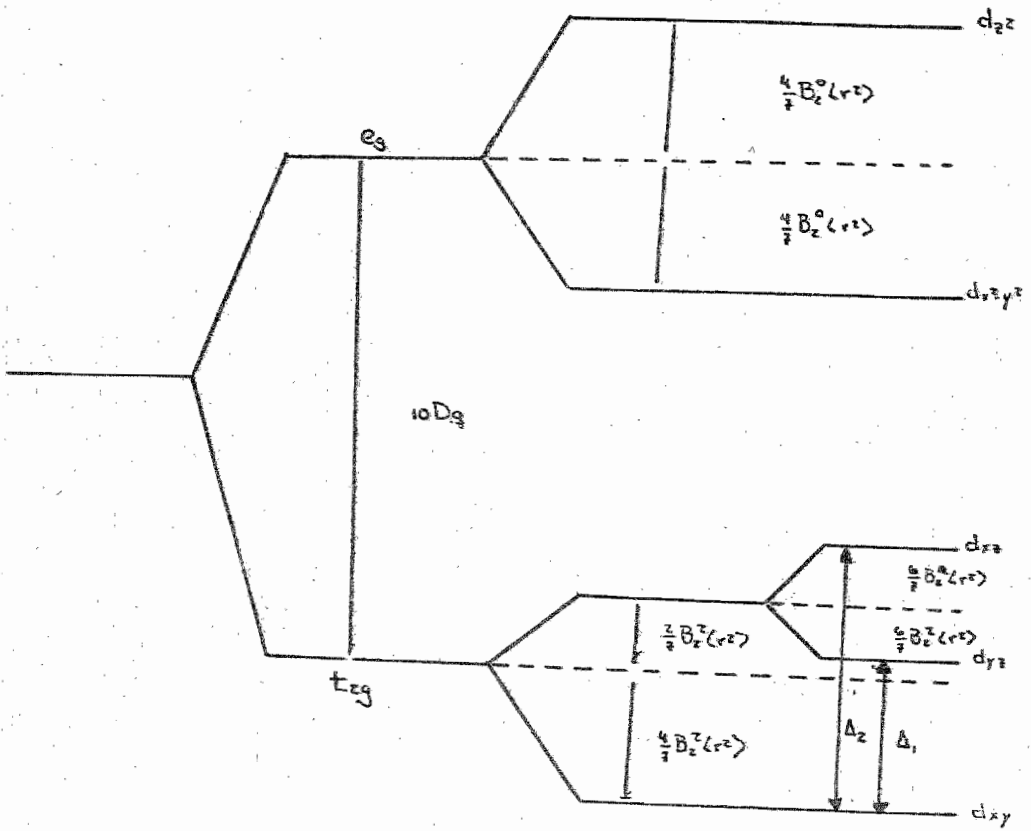


Figura 16

C O N C L U S I O N E S

CONCLUSIONES

El problema que se presenta al analizar un espectro en el que sólo aparecen líneas provenientes de interacciones electrostáticas (esto es IS y ΔQ) es el de asignar una causa específica de los valores experimentales de tales parámetros y, con ello, obtener información de las propiedades del sistema en estudio.

Por ejemplo, en la expresión para el corrimiento isomérico

$$\delta = \frac{Ze^2}{6\epsilon_0} [\langle r_n^2 \rangle_e - \langle r_n^2 \rangle_g] [|\Psi_e(o)|_e^2 - |\Psi_e(o)|_g^2]$$

interviene el producto de la diferencia entre los radios nucleares en los estados excitado y base y la diferencia entre las densidades de probabilidad electrónica en la posición nuclear del absorbedor y de la fuente.

Para obtener información de, por ejemplo los radios nucleares, se hace necesario el conocimiento de $|\Psi_e(o)|_e^2$ y $|\Psi_e(o)|_g^2$

Estas pueden obtenerse de un cálculo cuántico en el que intervienen muchos electrones y, como ya sabemos, será un cálculo aproximado; en particular es necesario considerar efectos rela-

tivistas y de apantallamiento mutuo de los electrones, así como la posible influencia que pueden tener las cargas vecinas en la densidad electrónica.

En primera aproximación la diferencia en las densidades — electrónicas quedará determinada por

$$[\psi_s(0)_{\text{val}}]_a^2 - [\psi_s(0)_{\text{val}}]_d^2$$

en donde $[\psi(0)_{\text{val}}]^2$ es la densidad electrónica en la posición nuclear debida sólo a los electrones s de valencia (corregida relativísticamente). Todos los demás efectos pueden incluirse paramétricamente, de tal forma que se puede hacer un ajuste adecuado a los datos experimentales.

Análogamente, en el caso de la interacción cuadrupolar se produce un desdoblamiento en los niveles nucleares que se traduce en dos líneas espectrales, (al menos en el caso del Fe) según el esquema de la figura 4, cuya separación energética es

$$\Delta = \frac{1}{2} e |QV_{22}| \left(1 + \frac{1}{3} \eta^2\right)^{1/2} \dots (1)$$

en donde $\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}$, que es el parámetro de asimetría queda determinado por las características de la malla cristalina en la que se encuentra el núcleo en estudio.

Aunque la separación entre las líneas queda determinada por la expresión (1) y, en un sistema dado es constante, las

amplitudes de las líneas resultantes presentan una dependencia angular; de hecho se puede demostrar que esta relación es

$$\frac{M_{\pi}}{M_{\sigma}} = \frac{3(1 + \cos^2 \theta)}{5 - 3 \cos^2 \theta}$$

y, con un estudio angular adecuado en un sistema monocristalino, o un sistema policristalino con orientación residual, es posible discriminar entre la línea asociada con la transición

$$\pm \frac{3}{2} \rightarrow \frac{1}{2} (M_{\pi}) \quad \text{y la asociada con la transición } \pm \frac{1}{2} \rightarrow \frac{1}{2} (M_{\sigma})$$

Con esta información se puede determinar el signo de QV_{zz}

Ahora bien, del conocimiento de $|QV_{zz}|$ no se puede concluir, directamente, quien es el causante del G. C. E. y, a menos de que se disponga de información inequívoca del sistema, siempre se tendrá que suponer una contribución de los electrones de valencia combinada con una de los ligandos. El problema se torna entonces muy complejo y la interpretación de los desdoblamientos cuadrupolares resulta una tarea laboriosa.

Aunque no puede existir un tratamiento general de interpretación, resulta común la incorporación, en programas de ajuste, de los programas de predicción teórica de los desdoblamientos cuadrupolares basados en estimaciones aproximadas. Parametrizados adecuadamente, se obtienen valores que, aunque dudosos, pueden emplearse como primeras estimaciones.

Quedaría entonces el problema de mejorar los cálculos teóricos, los modelos empleados y las técnicas computacionales.

B I B L I O G R A F I A

B I B L I O G R A F I A

- 1) Bethe. Annalen der Physik. 3, 133 (1929). Traducción de Consultants Bureau. Inc. New York.
- 2) Sokolov, Loskutov, Ternov. Quantum Mechanics. Holt, Rinehart and Winston Inc. New York (1966).
- 3) Dicke R. H., Wittke J. P. Introduction to Quantum Mechanics. Addison-Wesley (1960)
- 4) Arfken G. Mathematical Methods for Physicist. Academic Press, Inc. (1970)
- 5) Edmonds R. A. Angular Momentum in Quantum Mechanics. Princeton University Press. New Jersey. (1957).
- 6) Figgis B. N. Introduction to Ligand Field Theory. John Wiley and Sons (1966)
- 7) Ballhausen C. J. Introduction to Ligand Field Theory. -- Mc. Graw Hill Book Company Inc. (1962)
- 8) Schenland. Molecular Symetry. Van Nostrand. (1964)
- 9) Blatt-Weisskopf. Theoretical Nuclear Physics. Wiley. New York. Seventh Print (1963).

- 10) Janot, C. L'effet Mossbauer et ses Applications. Masson et Cie. Editeurs. Paris, 1972.
- 11) Slichter, Ch., Principles of Magnetic Resonance. Harper and Row 1963.
- 12) Marquina, M.L., Introducción a las Interacciones Cuadripolares Electricas en Espectroscopia Mossbauer. Reporte Interno Fac. de Ciencias U.N.A.M. 1977.
- 13) Dunlop, B.D., Mossbauer Effect Data index. Apéndice I. An Introduction to Electric Quadrupole Interactions in Mossbauer Spectroscopy. I-T-I. Plenum Press 1970.
- 14) Abragam., Nuclear Magnetic Resonance.
- 15) Goldstein H., Classical Mechanics. Addison - Wesley 1961
- 16) Werthein G., The Mossbauer Effect. Academic Press. New York 1964
- 17) Travis C.J., The electric Field Gradient Tensor in An Introduction to Mossbauer Spectroscopy. Edited by May L. Plenum Press New York (1971).
- 18) Ingalls, R. Phys. Rev 128, 1155 (1962)
- 19) Sternheimer, R.M., Phys. Rev. 146 I, 140 (1966); 84, 244 (1951); 130, 1420 (1963); 130 1403 (1963).
- 20) Sternheimer, R.M. Phys. Rev. 80, 102 (1950).