Par. T-13/107

UNIVERSIDAD DE GRANADA
FACULTAD DE CIENCIAS EXPERIMENTALES
DEPARTAMENTO DE QUIMICA FISICA

DESDOBLAMIENTOS DEL CAMPO CRISTALINO ICOSAEDRICO

TESIS DOCTORAL

presentada por

EMILIO MARTINEZ TORRES

JAEN

1991

Biblioteca Universitaria de Granada
01534057

Rm. T-13/107

T
14
72

UNIVERSIDAD DE GRANADA

FACULTAD DE CIENCIAS EXPERIMENTALES

DEPARTAMENTO DE QUIMICA FISICA

DESDOBLAMIENTOS DEL CAMPO CRISTALINO ICOSAEDRICO

TESIS DOCTORAL

presentada por

EMILIO MARTINEZ TORRES

BIBLIOTECA UNIVERSITARIA
GRANADA
Nº Documento b19665751
Nº Copia /21216377X

JAEN

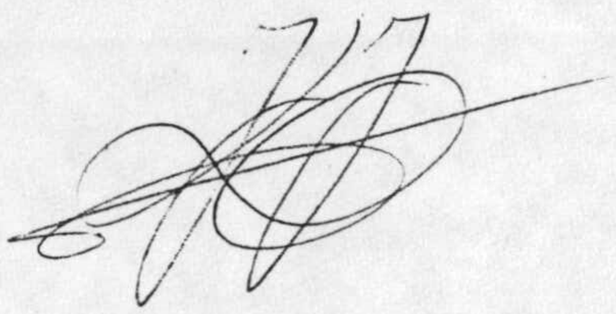
1991

UNIVERSIDAD DE GRANADA
7 MAYO 1991
COMISION DE DOCTORADO

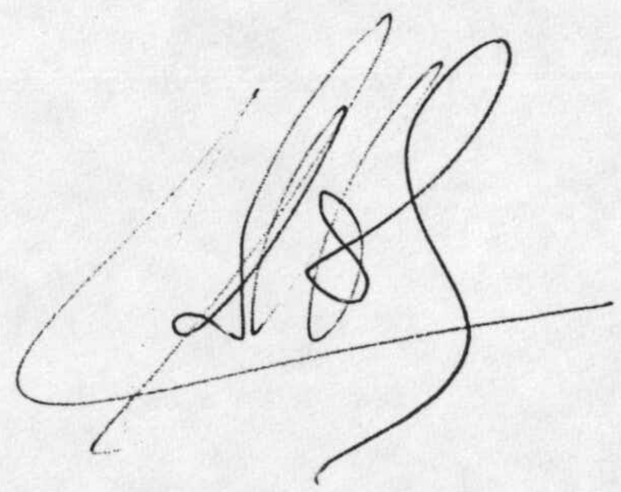
DESDOBLAMIENTOS DEL CAMPO CRISTALINO ICOSAÉDRICO

VISADO en Jaén, a 18
de Abril de 1991

LOS DIRECTORES DE LA TESIS



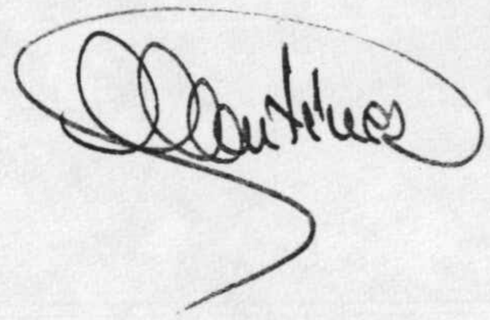
Fdo.: Dr. Juan Jesús. López González, Prof. Titular de Química Física de la Facultad de Ciencias Experimentales de Jaén.



Fdo.: Dr. M. Fernández Gómez, Prof. Titular de Química Física de la Facultad de Ciencias Experimentales de Jaén.

Trabajo presentado para aspirar al Grado de DOCTOR EN CIENCIAS QUIMICAS

Jaén, 18 de Abril de 1991



Fdo.: Emilio Martínez Torres, Licenciado en Ciencias Químicas

Me fascina la idea de que en las porciones mínimas de la materia se tropieza al final con formas matemáticas.

Werner Karl Heisenberg

A la memoria de mi padre

A mi familia

Quiero expresar mi agradecimiento a los miembros del Departamento de Química Física de la Universidad de Granada y, en especial, a Juan Jesús López y Manuel Fernández por el constante apoyo humano y científico desde mi paso por la facultad.

INDICE GENERAL

I.- INTRODUCCION 1

II.- PRINCIPIOS DE LA TEORIA DEL CAMPO CRISTALINO 11

II.1.- Introducción 13

II.2.- Hamiltoniano del ion central 14

II.3.- Aproximación del campo central 18

II.4.- Multipletes atómicos 22

II.5.- Energía de los multipletes 23

II.6.- Interacción spin-órbita 30

II.7.- Determinación del potencial eléctrico del campo cristalino..... 35

II.8.- Elementos de matriz del campo cristalino 36

III.- SIMETRIA DE LOS NIVELES ENERGETICOS EN CAMPOS CRISTALINOS DE SIMETRIA ICOSAEDRICA 43

III.1.- Grupos icosaédricos 45

III.2.- Descenso en simetría desde el grupo K hasta el I 48

III.3.- Simetría de los estados atómicos en un cristalino icosaédrico 55

IV.- METODO PARA LA OBTENCION DE FUNCIONES ADAPTADAS EN SIMETRIA 71

IV.1.- Introducción 73

IV.2.- Potencial creado por una carga 75

IV.3.- Conjuntos invariantes de partículas 77

IV.4.- Propiedades de los conjuntos de partículas equivalentes 81

IV.5.- Representación generada por las funciones $V_{\varepsilon}^{(1)}$ ... 83

IV.6.- Matriz de Gram de los conjuntos de puntos $\mathbb{C}_t$ 85

IV.7.- Diagonalización de la matriz de Gram 87

IV.8.- Funciones adaptadas en simetría 90

IV.9.- Obtención de funciones adaptadas en simetría para los grupos puntuales 92

IV.10.- Matriz de Gram y matrices topológicas 94

IV.11.- Matriz de adyacencia 95
IV.12.- Conjuntos $\mathbb{C}_t$ con centro de simetría 97
IV.13.- Algoritmo para la obtención de funciones adaptadas en simetría 104

V.- APLICACION DEL METODO DE OBTENCION DE FUNCIONES ADAPTADAS EN SIMETRIA AL GRUPO I 107
V.1.- Conjuntos de puntos equivalentes 109
V.2.- Matrices de adyacencia y su diagonalización 119
V.3.- Funciones adaptadas en simetría del grupo I 129
V.4.- Operador del campo cristalino icosaédrico 133
V.5.- Combinaciones lineales adaptadas en simetría de funciones propias del momento angular 136
V.6.- Coeficientes de Clebsch-Gordan para el grupo I 141

VI.- DESDOBLAMIENTOS EN LA CONFIGURACION f^1 157
VI.1.- Estados de la configuración f^1 159
VI.2.- Desdoblamiento del campo cristalino 159
VI.3.- Efecto de la interacción spin-órbita 164
VI.4.- Campo intermedio 174

VII.- DESDOBLAMIENTOS EN LA CONFIGURACION f^2 179
VII.1.- Funciones de onda de los estados de la configuración f^2 181
VII.2.- Aproximación del campo débil 189
VII.3.- Aproximación del campo fuerte 196
VII.4.- Caso general 206
VII.5.- Efecto de la interacción spin-órbita 231
VII.6.- Desdoblamientos del campo cristalino en el acoplamiento jj 250

VIII.- DESDOBLAMIENTOS EN LAS CONFIGURACIONES f^n RESTANTES ... 269
VIII.1.- Introducción 271
VIII.2.- Estados de los multipletes de máximo spin 271
VIII.3.- Energías de los multipletes 276
VIII.4.- Aproximación del campo cristalino débil 279
VIII.5.- Aproximación del campo cristalino fuerte 281
VIII.6.- Campo intermedio 283
VIII.7.- Influencia de la interacción spin-órbita. Configuración f^3 320

A.I.- MOMENTO ANGULAR 345
A.I.1.- Operadores del momento angular 347
A.I.2.- Acoplamiento de momentos angulares 348
A.I.3.- Teorema de Wigner y Eckart 349

A.II.- COEFICIENTES DE CLEBSCH-GORDAN 351

A.III.- REGLAS DE SLATER-CONDON 387

A.IV.- PROGRAMAS DE ORDENADOR 391
A.IV.1.- Programa SALC 393
A.IV.2.- " JACOBI 396
A.IV.3.- " CG 398
A.IV.4.- " FRACCION 402
A.IV.5.- " PRIMOS 405
A.IV.6.- " ECUALIN 405
A.IV.7.- " CAMPO 406
A.IV.8.- " SPINOR 407
A.IV.9.- " JOTAJOTA 408
A.IV.10.- " CURVAS 410
A.IV.11.- Subrutinas 411

CONCLUSIONES 415

BIBLIOGRAFIA 419

INDICE DE TABLAS

Tabla II.1 33
" II.2 39
" III.1 45
" III.2 46
" III.3 47
" III.4 48
" III.5 50
" III.6 51
" III.7 52
" III.8 54
" III.9 60
" III.10 61
" III.11 63
" V.1 110
" V.2 114
" V.3 116
" V.4 117
" V.5 118
" V.6 127
" V.7 129
" V.8 134
" V.9 137
" V.10 146
" VI.1 159
" VI.2 163
" VI.3 166
" VI.4 168
" VI.5 171
Tabla VI.6 172
" VII.1 183
" VII.2 184
" VII.3 192
" VII.4 194
" VII.5 202
" VII.6 205
" VII.7 208
" VII.8 233
" VII.9 237
" VII.10 248
" VII.11 251
" VII.12 253
" VII.13 260
" VII.14 263
" VII.15 267
" VIII.1 274
" VIII.2 275
" VIII.3 276
" VIII.4 281
" VIII.5 282
" VIII.6 284
" VIII.7 286
" VIII.8 322
" VIII.9 326
" VIII.10 328
" VIII.11 335
" A.II.1 355

INDICE DE FIGURAS

Figura I.1 4
" I.2 6
" III.1 52
" III.2 56
" III.3 57
" III.4 67
" III.5 69
" IV.1 75
" V.1 110
" V.2 111
" V.3 111
" V.4 112
" V.5 113
" V.6 119
" V.7 120
" V.8 121
" V.9 122
" VI.1 161
" VI.2 167
" VI.3 173
" VI.4 178
" VII.1 194
" VII.2 197
" VII.3 219
" VII.4 220
" VII.5 221
" VII.6 222
" VII.7 223
" VII.8 224
" VII.9 225
" VII.10 226
" VII.11 227
" VII.12 228
" VII.13 229
" VII.14 230
" VII.15 234
" VII.16 238
" VII.17 249
" VII.18 266
" VII.19 268
" VIII.1 307
" VIII.2 308
" VIII.3 309
" VIII.4 310
" VIII.5 311
" VIII.6 312
" VIII.7 313
" VIII.8 314
" VIII.9 315
" VIII.10 316
" VIII.11 317
" VIII.12 318
" VIII.13 319
" VIII.14 339
" VIII.15 342

CAPITULO I

INTRODUCCION

Este trabajo se encuadra dentro de la linea de investigación seguida por el grupo de Química Cuántica y Espectroscopía Molecular del Departamento de Química Física de la Universidad de Granada, referente al estudio de sistemas con simetría icosaédrica [Fe 85,Fe 86,Ma 89].

Hasta la década pasada la simetría icosaédrica, la más elevada simetría finita permitida en el espacio euclídeo tridimensional [Co 77], ha estado relegada por carecer de interés físico [Ha 62,La 72]. Esto se debía a que eran muy pocas las moléculas conocidas que tuvieran dicha simetría y, fundamentalmente, al hecho de que ésta, al contener rotaciones de orden cinco, es incompatible con la simetría traslacional [Co 88]. De aquí que ninguna ordenación icosaédrica pueda servir de celdilla unidad para obtener un cristal convencional.

Sin embargo, en ambos aspectos la situación ha cambiado de forma sustancial en los últimos años. Se han sintetizado e identificado un gran número de sustancias cuyas moléculas poseen simetría icosaédrica. Los ejemplos más conocidos son los del boro sólido [Br 73,Gu 78,Co 74] y los aniones closoborato, $(B_{12}X_{12})^{2-}$ (X=H,D,Cl,Br,I), obtenidos en los años sesenta, en los que los átomos de boro están situados en los vértices de un icosaedro [Wu 60,Mu 62,Pa 65, Le 82].

También se han sintetizado otras moléculas de la misma simetría pero de geometría diferente a la icosaédrica, como es el caso del dodecaedrano, $C_{20}H_{20}$, sintetizado en 1983 [Pa 83,84]; en cuya molécula los átomos de carbono se hallan situados en los vértices de un dodecaedro pentagonal. Pero el caso más reciente y espectacular es sin duda el del futbaleno, C_{60}, obtenido en el año 1985 por Smaley y col. mediante la vaporización de grafito por irradiación con láser [Kr 85]. Los sesenta átomos de carbono que constituyen su molécula están localizados en los vértices de un icosaedro truncado [Ha 86] (figura I.1); la existencia y estabilidad de esta molécula aromática ya fueron predichas en el año 1981 utilizando cálculos Hückel [Da 81].

El diámetro de la molécula de C_{60} es de unos 7 Å, lo que permite alojar un átomo en su interior. Así, poco después de la

primera observación del futbaleno se consiguió obtener el compuesto LaC_{60} [He 85], y más recientemente los correspondientes a Ca, Ba, Sr, K y Cs [Zh 86,Wi 88], en los cuales el átomo metálico se encuentra confinado dentro de la molécula C_{60}.

Tal es el interés surgido por estos compuestos que actualmente puede encontrase en la bibliografía un elevado número de trabajos acerca de ellos, incluso en la literatura de divulgación científica [In 91]. Tanto es así que al futbaleno ya se le conoce como "la tercera forma del carbono".

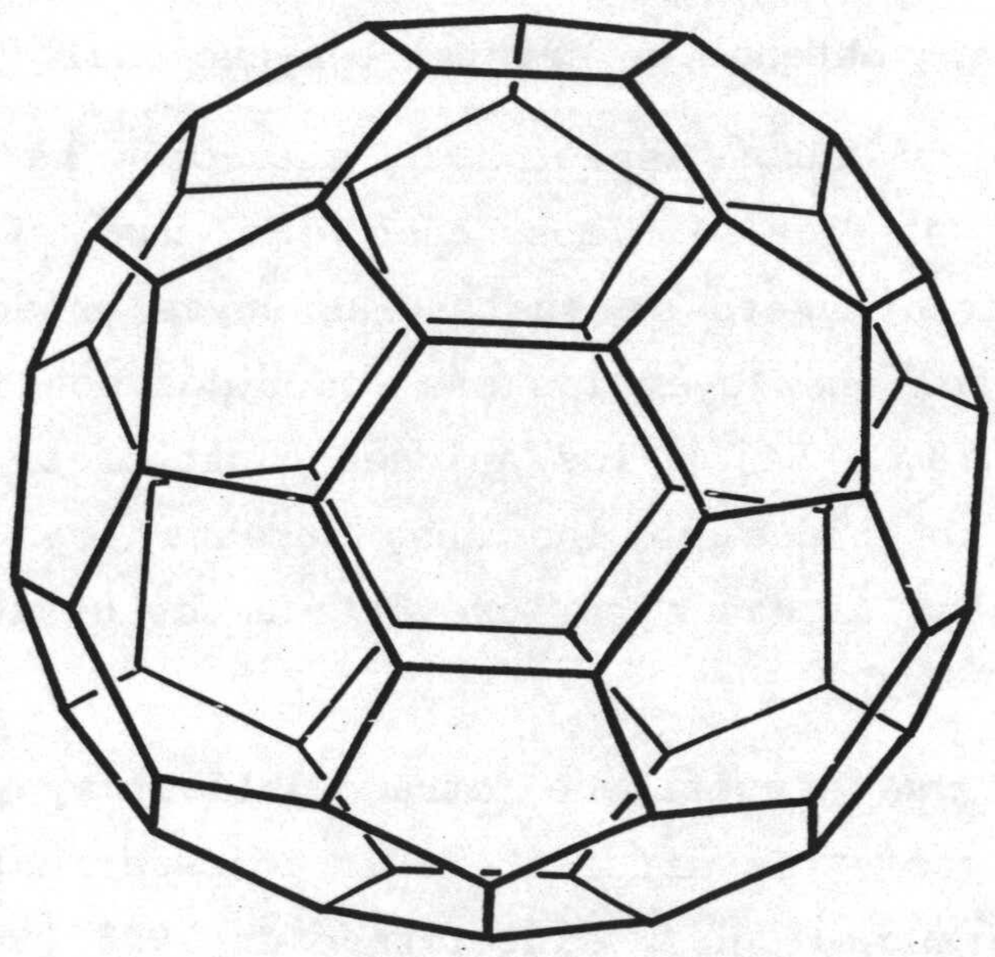


Figura I.1.- ***Molécula de futbaleno,*** C_{60}.

Aparte de las moléculas discretas, se ha encontrado que la simetría icosaédrica se presenta en aleaciones metálicas. Existía la sospecha de que las ordenaciones icosaédricas de corto alcance existían en los vidrios metálicos [Fr 59], ya que cuatro átomos de metal se pueden empaquetar íntimamente situándose en los vértices de un tetraedro y 20 de estos tetraedros se pueden acoplar, con pequeñas distorsiones, para dar lugar a un icosaedro (figura I.2),

cuyos vértices y centro de simetría estarían ocupados por un total de 13 átomos. A este agregado se le pueden añadir sucesivas capas de átomos, con lo que obtendriamos ordenaciones icosaédricas perfectas de 55, 147, 309, 561, ... átomos, los cuales se conocen con el nombre de "icosaedros de Mackay" [Ma 62]. Tales ordenaciones no pueden propagarse a lo largo de un cristal; sin embargo, a distancias cortas dan lugar a empaquetamientos muy efectivos [Og 77]. Trabajos experimentales han confirmado la existencia de estos agregados icosaédricos [So 76,Fa 73]; por otra parte, los cálculos basados en modelos de esferas rígidas, que interaccionan a través de un potencial de Lennard-Jones, confirman que para un número de átomos inferior a 10^4 el empaquetamiento de mínima energía no es exagonal ni cúbico sino icosaédrico [Ho 71,Ho 72,Ra 89,No 89].

Aparte de los vidrios metálicos, la simetría icosaédrica, esta vez de largo alcance, se presenta en los llamados cuasicristales de aleaciones metálicas. En el año 1984 se informó del descubrimiento de una aleación de Al y Mn [Sh 84], obtenida mediante enfriamiento rápido, que parecía violar los principios de la cristalografía ya que daba lugar a un patrón de difracción icosaédrico, lo cual implicaba un orden icosaédrico de largo alcance. Evidentemente, dicho orden ha de ser diferente del que está presente en los cristales convencionales, creado por repetición de una celdilla unidad en las tres direcciones del espacio. Con el tiempo han ido apareciendo diversos materiales de este tipo. Las estructuras de tales cuasicristales se han estudiado haciendo uso de la teoría matemática de los embaldosados irregulares, ya que se ha encontrado que la síntesis de Fourier de un embaldosado de Penrose [Pe 74] es muy parecida a los patrones de difracción de los cuasicristales [Ma 82,Le 84, So 86] y que las micrografías electrónicas de alta resolución muestran configuraciones similares a las de estos embaldosados [Bu 85,Zh 85,Li 86]. Hechos que prestan apoyo a las descripciones de las estructuras icosaédricas de los cuasicristales basadas en embaldosados de Penrose tridimensionales, los cuales se pueden obtener proyectando ciertas ordenaciones regulares periódicas pertenecientes a un espacio de seis dimensiones, $\mathbb{R}^6$, en el espacio

físico tridimensional, $\mathbb{R}^3$ [El 85,Kr 84,Ka 86].

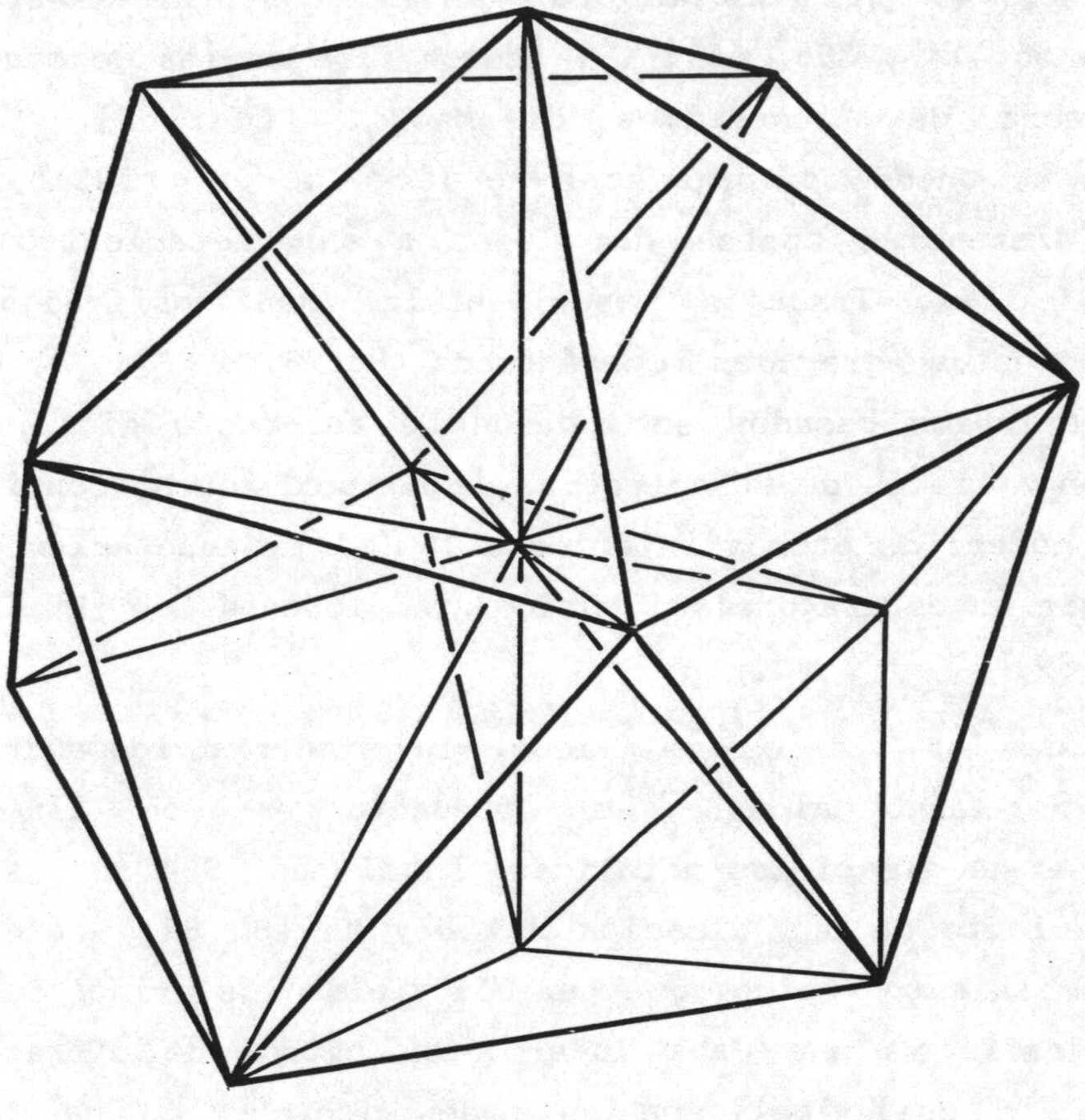


Figura I.2.- *Icosaedro obtenido por empaquetamiento de 20 tetraedros.*

En el presente trabajo abordamos el cálculo de los desdoblamientos producidos por un campo cristalino icosaédrico en configuraciones f^n de electrones equivalentes, mediante la utilización de perturbaciones de primer orden. Los resultados se dan en función de los parámetros de Racah [Ra 42b], cuyos valores dependen de la magnitud de las repulsiones electrónicas, del parámetro de la interacción spin-órbita y del parámetro del campo cristalino. Se abordan diferentes situaciones, de las cuales algunas cabe esperar que no sean muy relevantes desde el punto de vista empírico, según los diferentes valores que pueden tomar dichos parámetros. El trabajo se ha estructurado como se

describe a continuación.

El capítulo II se ha dedicado a revisar aquellos principios teóricos fundamentales necesarios para hacer los cálculos relativos a los niveles de energía; en él se llega a ecuaciones que se usarán ulteriormente para determinar los elementos de matriz de los operadores de las distintas perturbaciones que afectan al hamiltoniano. Aparte de resumirse en él los principios y ecuaciones básicas, otro de los objetivos de este capítulo es el de establecer la notación que se va a utilizar posteriormente, ya que en este punto no existe unanimidad y hay gran confusión en la literatura [Ba 62,Gr 71]. De esta confusión no son responsables los principios teóricos, que están bien establecidos, sino la amplia variedad de notaciones empleadas por los diferentes autores, no estando ninguna de ellas definitivamente establecida, y el gran número de técnicas matemáticas utilizadas en este area. Se ha procurado que la notación sea lo más precisa y coherente posible, por lo cual se muestran de forma explícita los parámetros y números cuánticos de los que depende cualquier función, coeficiente, matriz, etc., aunque para ello a veces haya habido que renunciar a la sencillez.

El empleo de la teoría de grupos y la simetría es de vital importancia en la teoría del campo cristalino por varias razones. En primer lugar nos permite expresar el operador del campo cristalino en la forma más simple posible, sintetizando lo que es común en este operador a todas las ordenaciones de ligandos con la misma simetría. Además, nos permite caracterizar y clasificar las autofunciones y autovalores del hamiltoniano, incluso antes de su obtención explícita. También nos simplifica la resolución de la ecuación secular del hamiltoniano, así como el cálculo explícito de la parte angular de las autofunciones. Por lo cual, en el capítulo III utilizamos la teoría de grupos para clasificar los términos de los compuestos de coordinación icosaédricos según sus especies de simetría.

Debido a que la obtención de funciones adaptadas en simetría mediante el empleo de los operadores de proyección es una labor muy trabajosa en los grupos icosaédricos, a causa del gran número

de elementos de simetría que poseen y a la elevada dimensión de algunas de sus representaciones irreducibles, hemos ideado un procedimiento para determinar tales funciones. El método, que consideramos que es una de las principales contribuciones de este trabajo, está basado en el uso de las propiedades geométricas y topológicas de conjuntos de puntos invariantes a las transformaciones de simetría. En este procedimiento subyace la idea de que estas propiedades contienen la misma información que las propiedades algebraicas de los elementos del grupo; es decir, es en esencia un método geométrico-topológico, por lo cual pensamos que es más intuitivo que el basado en los operadores de proyección. A su formulación se ha dedicado el capítulo IV. Con él se han obtenido funciones adaptadas en simetría del grupo I, a lo cual se ha dedicado el capítulo V. En este último, además, se han obtenido coeficientes de Clebsch-Gordan para el grupo I, con vistas a su empleo en los cálculos del campo cristalino fuerte; también se han obtenido en él los primeros términos del operador del campo cristalino para diversas ordenaciones de ligandos con simetría icosaédrica.

En los capítulos VI, VII y VIII se obtienen de forma analítica las energías y las funciones de onda de los niveles en que se desdoblan, respectivamente, los términos de las configuraciones f^1, f^2 y f^n restantes, las primeras en las que un campo cristalino de simetría icosaédrica es capaz de producir desdoblamientos. Las herramientas matemáticas utilizadas para llevar a cabo tales cálculos se han derivado de los principios generales recogidos en el capítulo II y de los resultados obtenidos en los capítulos III y V.

Además de lo anterior, se han incluido varios apéndices donde se recoge información cuya exposición en los capítulos precedentes podría haber alterado el desarrollo lógico del trabajo. Así, los apéndices I y III completan el capítulo II; en el primero se exponen la herramientas básicas de la teoría de los operadores del momento angular, acoplamiento y teorema de Wigner y Eckart, mientras que el III está dedicado a describir las reglas de Slater-Condon, de las que se ha hecho amplio uso a lo largo del trabajo. A la hora de efectuar los cálculos ha sido necesario

determinar un gran número de coeficientes de Clebsch-Gordan, los cuales junto con sus propiedades de simetría se recogen en el apéndice II. Los programas de ordenador que se han elaborado para llevar a cabo diferentes cálculos se encuentran en el apéndice IV.

Exceptuando los compuestos MC_{60} y ciertos nitratos dobles [Ju 57] no se conocen compuestos de coordinación de tierras raras que presenten simetría icosaédrica. Sin embargo, creemos que por el momento el principal campo de aplicación de este trabajo no está en el terreno de los compuestos de coordinación convencionales, que es muy limitado por ahora, sino en el estudio de los desdoblamientos sufridos por los átomos de tierras raras presentes en las fases icosaédricas de los vidrios metálicos y cuasicristales, ya que es sabido que los entornos metálicos causan estos desdoblamientos [Sc 79].

Aunque también se han utilizado otras técnicas [Ab 50,El 53a,Bl 53], como la resonancia de spin electrónico, medidas de conductividad y magnetización, etc., el método experimental más poderoso para estudiar desdoblamientos causados por campos cristalinos en los átomos de tierras raras es la dispersión inelástica de neutrones [Mc 59]; ésta técnica ha permitido medir desdoblamientos producidos por entornos metálicos en aleaciones muy diluidas de tierras raras, habiéndose estudiado la influencia de campos cristalinos, creados por redes periódicas, en iones $4f$ [Hi 85]. Los valores de los desdoblamientos obtenidos suelen estar entre 10 y 100 cm^{-1}, inferiores a los que se dan en los compuestos de coordinación convencionales, que acostumbran a ser de 100-1000 cm^{-1} [Wa 87].

Es de esperar que los átomos que se encuentren en entornos icosaédricos, incluso en los de corto alcance de los vidrios metálicos, estén sometidos a campos cristalinos de dicha simetría y que por tanto sufran desdoblamientos, posiblemente del mismo orden que los mencionados anteriormente. Pero se podría pensar que esto no es del todo cierto, al estar tan restringida la simetría icosaédrica en el estado sólido; sin embargo, debido al apantallamiento de los electrones de conducción y a que la contribución de las cargas al campo cristalino en un punto

disminuye rápidamente al aumentar la distancia (según r^{-7} en el campo icosaédrico [Wa 87]), se puede afirmar que el campo cristalino al que está sometido un átomo es originado casi exclusivamente por los que tiene inmediatamente a su alrededor, con lo cual las frustraciones y otras desviaciones de la simetría icosaédrica que se produzcan más allá no afectarán al campo.

CAPITULO II

PRINCIPIOS DE LA TEORIA DEL CAMPO CRISTALINO

II.1.- INTRODUCCION

Una de las cuestiones fundamentales en el estudio de los compuestos de coordinación es cómo describir y caracterizar el enlace entre el ion central y los ligandos en términos de una teoría electrónica.

Se han utilizado varios métodos para resolver la cuestión de dilucidar la naturaleza del enlace en estos compuestos y poder explicar sus propiedades. El más satisfactorio lo proporciona la teoría de orbitales moleculares aplicada al compuesto de coordinación como un todo, utilizando los métodos del campo autoconsistente y teniendo en cuenta las diferentes configuraciones y correlaciones. Esta sería la forma más rigurosa de abordar el problema; sin embargo, la tarea de realizar todos los cálculos necesarios hacen que sea dificil de llevar a cabo, pero a pesar de esto puede servir como modelo de una teoría ideal que dé lugar a aproximaciones viables en la práctica. Así, por ejemplo, se puede considerar al compuesto de coordinación como formado por un ion central y los ligandos, suponiendo que el problema que plantea cada uno de estos agregados que componen el compuesto ya está resuelto.

Otro método es el conocido con el nombre de teoría del campo cristalino, éste se basa en considerar a los ligandos como un conjunto de cargas puntuales que rodean al ion central, de tal manera que los orbitales de los ligandos no solapan con los del ion central. De esta forma se puede determinar el potencial electrostático a que da lugar dicho conjunto de cargas y evaluar su efecto mecanocuántico sobre el ion central introduciéndolo en su hamiltoniano. Con esta teoría, las propiedades del ion central se calculan en función de varios parámetros que son proporcionales a la intensidad de la interacción de éste con los ligandos; el posterior ajuste de estos parámetros permite comparar las propiedades calculadas a las observadas empíricamente.

La hipótesis central de la teoría del campo cristalino, la suposición de que el ion central está sometido a un campo eléctrico producido por los ligandos, se debe a Becquerel [Be 29a] y otros autores [Fr 29,Br 29] y fue transformada en una teoría

compacta por Bethe [Be 29b], el cual investigó, utilizando argumentos de la teoría de grupos, cómo afecta la simetría y la intensidad del campo cristalino a los niveles energéticos de un ion metálico. Posteriormente, van Vleck [Vl 35] estudió la relación entre los resultados de la teoría del campo cristalino y la de orbitales moleculares, llegando a la conclusión de que la simetría del sistema es la que determina los resultados cualitativos sin importar qué teoría se utilice. En efecto, el número, degeneración y especie de simetría de los niveles del ion central dependen sólo de la simetría.

A pesar de la validez de la teoría del campo cristalino, no hay manera de establecer la relación que existe entre los parámetros de los que hace uso la teoría, a los que antes haciamos referencia, y la distribución de cargas eléctricas en torno al ion central. Así, los intentos realizados para calcular estos parámetros utilizando una interpretación literal de la teoría, en términos de la distribución de cargas puntuales, han fracasado, incluso considerando a cada ligando como una nube de carga y teniendo en cuenta momentos multipolares inducidos [Hu 63]. Sin embargo, sí ha tenido éxito el cálculo de parámetros de un campo cristalino utilizando la teoría de orbitales moleculares [Ta 54,Ta 56]. También se ha intentado relacionar de forma explícita la teoría del campo cristalino y la de orbitales moleculares, lo que ha arrojado luz sobre la naturaleza de los parámetros [He 61]. En conclusión, se puede afirmar que la teoría del campo cristalino corresponde a un tipo simplificado de la teoría de orbitales moleculares.

II.2.- HAMILTONIANO DEL ION CENTRAL

Tomando como base el modelo de campo cristalino creado por una distribución de cargas eléctricas en el espacio, el hamiltoniano del ion central se puede considerar constituido por dos términos [Ba 62]:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_F + \mathcal{V} \qquad \text{(II.2.1)}$$

Aquí, $\mathcal{H}_F$ es el hamiltoniano del ion libre, mientras que $\mathcal{V}$ representa la interacción entre el ion y el campo cristalino creado por los ligandos.

A su vez, el hamiltoniano del ion libre consta de diversos términos [Ba 62]:

$$\mathcal{H}_F = \mathcal{H}_O + \mathcal{H}_E + \mathcal{H}_{SO} \qquad \text{(II.2.2)}$$

donde $\mathcal{H}_O$ contiene las contribuciones de las energías cinéticas de los electrones y de las interacciones electrostáticas entre éstos y el núcleo, $\mathcal{H}_E$ es el término de las repulsiones electrónicas y $\mathcal{H}_{SO}$ representará el operador de la interacción spin-órbita.

De esta forma, si el ion consta de N electrones, cada uno de estos términos viene dado por las siguientes expresiones [Co 57]:

$$\mathcal{H}_O = \sum_{i=1}^{N} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Z \cdot e^2}{r_i} \right) \qquad \text{(II.2.3)}$$

$$\mathcal{H}_E = \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}} \qquad \text{(II.2.4)}$$

$$\mathcal{H}_{SO} = \sum_{i=1}^{N} \xi(r_i) \cdot \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{s}_i \qquad \text{(II.2.5)}$$

siendo r_i la distancia que separa al electrón *i* del núcleo, r_{ij} es la distancia entre los electrones *i* y *j*, $\mathbf{l}_i$ y $\mathbf{s}_i$ son, respectivamente, los operadores de los momentos angulares orbital y de spin del electrón *i*, mientras que $\xi(r_i)$ es una función definida por la siguiente expresión [Th 26]:

$$\xi(r_i) = \frac{1}{2m^2c^2} \frac{1}{r_i} \frac{d\,\mathcal{U}(r_i)}{dr_i} \qquad \text{(II.2.6)}$$

donde $\mathcal{U}(r_i)$ es la energía potencial del electrón, que en la aproximación del campo central (apartado II.3) depende sólo de la coordenada radial [Ga 78]. Dado que $|\mathcal{U}(r_i)|$ decrece al aumentar el radio, $\xi(r_i)>0$.

De acuerdo con lo anterior, el hamiltoniano completo del ion central consta de los términos siguientes:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_E + \mathcal{H}_{SO} + \mathcal{V} \qquad \text{(II.2.7)}$$

De éstos, el término $\mathcal{H}_0$ es superior a los restantes [Co 57], lo que se sigue del hecho de que los electrones pertenecen al ion central, con lo cual la resolución de la ecuación de Schrödinger se puede abordar considerando los términos $\mathcal{H}_E$, $\mathcal{H}_{SO}$ y $\mathcal{V}$ como perturbaciones a $\mathcal{H}_0$. Según esto, se puede acudir a la teoría de perturbaciones con el objeto de determinar las energías y las funciones de onda de los estados estacionarios del ion. En tal caso, el camino para la resolución de este problema depende en gran medida de las magnitudes relativas de los tres términos anteriores.

En la práctica se suele presentar alguno de los tres casos siguientes [Be 29b]:

(a) $\mathcal{H}_E > \mathcal{H}_{SO} > \mathcal{V}$, esta situación es usual en los compuestos iónicos de tierras raras y en el estado metálico.

(b) $\mathcal{H}_E > \mathcal{V} > \mathcal{H}_{SO}$, se suele presentar en los compuestos iónicos de los metales de transición.

(c) $\mathcal{V} > \mathcal{H}_E > \mathcal{H}_{SO}$, se da en los compuestos covalentes de los elementos de transición y en algunos de los elementos actínidos.

En realidad esta clasificación es artificial, ya que de hecho se pueden presentar casos en los que dos o los tres términos sean de magnitud similar, no siendo posible simplificar el problema teniendo en cuenta perturbaciones sucesivamente menores, sino que hay que trabajar simultaneamente con dos o tres perturbaciones.

En las configuraciones f^n los desdoblamientos de campo cristalino, del orden de 100 cm^{-1}, suelen ser inferiores a los

producidos por la interacción spin-órbita, que acostumbran a ser del orden de 1000 cm^{-1} [Bl 53]. Sin embargo, en los metales de transición los desdoblamientos de campo cristalino son muy superiores ($\simeq$10000 cm^{-1}) [Mc 59]. La razón de por qué los electrones *d* se ven mucho más afectados por los campos cristalinos hay que buscarla en el hecho de que los orbitales *f* son más internos y están más apantallados que los *d* frente a los ligandos.

En este trabajo, además de considerar los casos empíricamente relevantes, se han estudiado otros que pueden ser de interés no sólo desde el punto de vista teórico sino desde el experimental en el futuro.

Los casos tratados en las diferentes configuraciones son los siguientes:

configuraciones f^1 y f^{13} $\begin{cases} \mathcal{V} \gg \mathcal{H}_{SO} \\ \mathcal{H}_{SO} \gg \mathcal{V} \\ \mathcal{H}_{SO} \simeq \mathcal{V} \end{cases}$

configuraciónes f^2, f^{12} $\begin{cases} \mathcal{H}_E \gg \mathcal{V} \\ \mathcal{V} \gg \mathcal{H}_E \\ \mathcal{H}_E \simeq \mathcal{V} \\ \mathcal{H}_E \gg \mathcal{H}_{SO} \gg \mathcal{V} \\ \mathcal{H}_E \gg \mathcal{V} \gg \mathcal{H}_{SO} \\ \mathcal{H}_{SO} \gg \mathcal{H}_E \gg \mathcal{V} \end{cases}$

configuraciónes f^n y f^{14-n} $(n > 2)$ $\begin{cases} \mathcal{H}_E \gg \mathcal{V} \\ \mathcal{V} \gg \mathcal{H}_E \\ \mathcal{H}_E \simeq \mathcal{V} \\ \mathcal{H}_E \gg \mathcal{H}_{SO} \gg \mathcal{V} \quad (n=3) \\ \mathcal{H}_E \gg \mathcal{V} \gg \mathcal{H}_{SO} \quad (n=3) \end{cases}$

De estas configuraciones sólo ha sido necesario hacer los cálculos explícitos para aquellas en las que $n \leq 7$, ya que los resultados para f^n se pueden aplicar a la f^{14-n} con solo cambiar el signo de los parámetros del campo cristalino. La razón es que los electrones son equivalentes a los huecos excepto en la carga, y los parámetros del campo cristalino (ver apartado II.7) dependen de la primera potencia de la carga electrónica; en cambio, los elementos de matriz de la interacción electrostática dependen de la segunda potencia de ésta y por tanto no cambian de signo.

II.3.- APROXIMACION DEL CAMPO CENTRAL

Si en el hamiltoniano del ion central libre despreciamos la interacción spin-órbita, el hamiltoniano del átomo formado por N electrones, que se mueven en torno a un núcleo de carga Ze, viene dado por:

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{j=1}^{N} \nabla_j^2 - \sum_{j=1}^{N} \frac{Ze^2}{r_j} + \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}} \,. \qquad \text{(II.3.1)}$$

Como consecuencia de la existencia del término de repulsión electrónica, no es posible resolver de forma exacta la ecuación de Schödinger correspondiente a este hamiltoniano, por tanto es necesario recurrir a métodos aproximados.

La aproximación del campo central supone que cada uno de los electrones se mueve en un potencial de simetría esférica , $\mathcal{U}(r_j)$,

producido por el núcleo y el resto de los electrones [Co 57]. En consecuencia, adoptando dicha aproximación, la ecuación de Schrödinger toma la forma siguiente:

$$\sum_{j=1}^{N} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_j^2 + \mathcal{U}(r_j) \right] \cdot \Psi = E \cdot \Psi. \qquad \text{(II.3.2)}$$

Al ser el operador que aparece en el miembro izquierdo suma de operadores que dependen de las coordenadas de un solo electrón, podemos utilizar la técnica de separación de variables:

$$\Psi = \prod_{j=1}^{N} \psi_{a_j}(j) = \psi_{a_1}(1) \cdot \psi_{a_2}(2) \cdot \ldots \qquad \text{(II.3.3)}$$

donde $\psi_{a_j}(j)$ es una función de las coordenadas del electrón j, la cual depende del conjunto de números cuanticos a_j. Así, la energía se puede escribir como suma de las energías de cada uno de los electrones:

$$E = \sum_{j=1}^{N} E_j(a_j). \qquad \text{(II.3.4)}$$

Cada una de las funciones $\psi_{a_j}(j)$ satisface la ecuación:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_j^2 + \mathcal{U}(r_j) \right] \cdot \psi_{a_j}(j) = E(a_j) \cdot \psi_{a_j}(j). \qquad \text{(II.3.5)}$$

Esto se interpreta físicamente como que cada electrón se mueve, independientemente de los demás, en un campo central con energía $E(a_j)$.

Las funciones de onda monoelectrónicas, $\psi_{a_j}(j)$, se pueden escribir [Co 57] como producto de una función de onda radial, dependiente de los números cuánticos *n* y *l*, por una función

UNIVERSIDAD DE GRANADA
7 MAYO 1991
COMISION DE DOCTORADO

angular, que es un armónico esférico, dependiente de los números cuánticos l y m_l, y por una función de la coordenada de spin que depende del número m_s:

$$\psi_{a_j}(j) = R_{nl}(r_j)\cdot Y_l^m(\vartheta_j,\varphi_j)\cdot\chi_{m_s}(j), \qquad \text{(II.3.6)}$$

con lo cual, a_j hace referencia al conjunto de números cuánticos (n,l,m_l,m_s). Para los valores de estos números rigen las mismas reglas que para el átomo de hidrógeno. La función de onda radial se puede determinar de forma muy precisa con el método del campo autoconsistente de Hartree-Fock [Ha 28, Fo 30].

La energía de cada electrón, $E(a_j)$, depende únicamente de los números cuánticos n y l, los cuales definen una capa. En la aproximación del campo central tiene sentido hablar de configuración electrónica, que especifica la distribución de los electrones en las diferentes capas mediante la notación $(n_1l_1)^{k_1}$ $(n_2l_2)^{k_2}\ldots$, la cual indica que en la capa n_il_i hay k_i electrones. Según el principio de exclusión de Pauli [Co 57], no puede haber más de un electrón en un mismo estado cuántico, por lo que en cada capa caben $2(2l+1)$ electrones, ya que, como es bien sabido, por cada l hay $2l+1$ valores de m_l y por cada uno de estos últimos hay 2 valores posibles de m_s.

Es posible demostrar, mediante argumentos de la teoría cuántica relativista [Be 75], que las funciones de onda de los estados cuánticos de un sistema de partículas idénticas con spin semientero son antisimétricas respecto al intercambio de dos cualesquiera de ellas. Este requisito no lo cumple la función dada en la expresión (II.3.3), la función de onda físicamente admisible sería una combinación lineal del tipo [Co 57]:

$$\Psi_{a_1a_2\ldots}(1,2,\ldots) = \frac{1}{\sqrt{(N!)}}\sum_{P\in S_N}(-1)^{\pi(P)}\cdot\psi_{a_1}(P1)\cdot\psi_{a_2}(P2)\cdot\ldots \qquad \text{(II.3.7)}$$

donde P es una permutación perteneciente al grupo de

permutaciones, S_N, de N elementos, $\pi(P)$ es un parámetro que toma valores 1 ó 2 según la permutación P contenga, respectivamente, un número impar o par de intercambios. Mientras que $\psi_{a_i}(Pi)$ representa la función del estado cuántico a_i dependiente de las coordenadas del electrón en el que se transforma el i al aplicar la permutación P.

La función de onda (II.3.7) se puede escribir en forma de determinante, de N filas y N columnas, llamado determinante de Slater [Sl 29]:

$$\Psi_{a_1 a_2 \cdots a_N}(1,2,\ldots,N) = \frac{1}{\sqrt{(N!)}} \begin{vmatrix} \psi_{a_1}(1) & \psi_{a_1}(2) & \ldots & \psi_{a_1}(N) \\ \psi_{a_2}(1) & \psi_{a_2}(2) & \ldots & \psi_{a_2}(N) \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ \psi_{a_N}(1) & \psi_{a_N}(2) & \ldots & \psi_{a_N}(N) \end{vmatrix}$$

(II.3.8)

Un determinante de Slater es antisimétrico respecto a la operación de intercambiar las coordenadas de los electrones, ya que dicha operación equivale al intercambio de columnas en el determinante. En lo sucesivo representaremos cada determinante de Slater mediante un *ket* de la forma siguiente:

$$\Psi_{a_1 a_2 \cdots a_N}(1,2,\ldots,N) = |n_1 l_1 m_{l1} m_{s1}; n_2 l_2 m_{l2} m_{s2}; \ldots; n_N l_N m_{lN} m_{sN}\rangle$$

(II.3.9)

En este trabajo trataremos únicamente con configuraciones en las que los electrones están distribuidos en varias capas completas y una incompleta; si es así, el determinante de Slater puede especificarse de forma inequívoca identificando las capas completas y dando los valores de los números m_l y m_s de los electrones que se encuentran en la capa incompleta. Como todas las

configuraciones que vamos a tratar se diferencian únicamente en el número de electrones que hay en la capa incompleta, sólo será necesario dar los valores de m_l y m_s de estos electrones. Así, el determinante de Slater de uno de los estados de una configuración en la que hay n electrones en la capa incompleta lo representaremos mediante el *ket* siguiente:

$$|m_{l1}m_{s1};m_{l2}m_{s2};\ldots;m_{ln}m_{sn}\rangle \qquad \text{(II.3.10)}$$

Como el valor absoluto de m_s siempre es 1/2, únicamente será necesario especificar su signo, que aparecerá como superíndice del correspondiente valor de m_l.

II.4.- MULTIPLETES ATOMICOS

El momento angular orbital total de un átomo de N electrones es la suma de los momentos angulares orbitales de cada uno de ellos:

$$L = \sum_{i=1}^{N} L_i . \qquad \text{(II.4.1)}$$

Si se desprecia la interacción spin-órbita, el operador del momento angular total conmuta con el hamiltoniano [Pi 68], por lo que se puede utilizar el número cuántico L para caracterizar los estados atómicos, siendo $L(L+1)\hbar^2$ el cuadrado del momento angular.

De manera análoga, el momento angular de spin total viene dado por:

$$S = \sum_{i=1}^{N} s_i , \qquad \text{(II.4.2)}$$

cuyo cuadrado toma el valor $S(S+1)\hbar^2$, donde S es el número cuántico de spin.

La descripción completa de un estado atómico está dada por el conjunto de números cuánticos L, M_L, S y M_S; donde M_L y M_S

definen, respectivamente, los valores de las proyecciones de los vectores L y S sobre una dirección arbitraria del espacio, proyecciones cuyos valores son $M_L\hbar$ y $M_S\hbar$ [Co 57].

El conjunto de los (2L+1)(2S+1) estados con los mismos valores de L y S se denomina multiplete, el cual se representa con el símbolo ^{2S+1}L.

Según lo anterior, podemos definir un estado atómico, propio de los operadores $\mathcal{H}$, L^2, L_z, S^2 y S_z que conmutan entre sí, mediante el *ket* $|LM_LSM_S\rangle$. En algunas configuraciones, aquellas en las que hay más de dos electrones en capas incompletas, suelen aparecer varios multipletes con los mismos valores de L y S, siendo necesario añadir un quinto número cuántico para poder especificar sus estados [Co 57]: $|LM_LSM_S,\alpha\rangle$. En nuestro caso, los multipletes que se van a estudiar en las configuraciones f^n con más de dos electrones no presentan esta dificultad, ya que centraremos nuestra atención en aquellos que tienen máxima multiplicidad (S=n/2), bastando para definir sus estados con los cuatro números cuánticos antes señalados [So 72].

II.5.- ENERGIA DE LOS MULTIPLETES

En la aproximación del campo central todos los estados correspondientes a una determinada configuración son degenerados [Co 57]; sin embargo, si tenemos en cuenta el término de repulsión electrónica, se produce el desdoblamiento en los diferentes multipletes, siendo posible calcular sus energías mediante la teoría de perturbaciones. Si nos limitamos a la perturbación de primer orden, las energías de los multipletes se obtienen de los valores propios de la matriz del operador hamiltoniano, dado en la expresión (II.3.1), construyendo dicha matriz tomando como base los determinantes de Slater que definen los diferentes estados de la configuración. Con lo cual, las funciones de los estados de cada multiplete serán combinaciones lineales de dichos determinantes, cuyos coeficientes se obtendrán de las componentes de los vectores propios de la matriz, por lo que tendrán la siguiente forma general:

$$|L\ M_L\ S\ M_S\rangle = \sum_{\alpha} C_\alpha(LM_LSM_S)\ |m_{l1}m_{s1}, m_{l2}m_{s2}, \ldots, m_{lN}m_{sN}\rangle \qquad \text{(II.5.1)}$$

donde el índice α recorre todos los estados monoelectrónicos de la configuración y $C_\alpha(LM_LSM_S)$ son los coeficientes de la combinación lineal.

Sin embargo, la obtención de los coeficientes $C_\alpha(LM_LSM_S)$ no requiere la diagonalización de la matriz del operador hamiltoniano, ya que se puede aprovechar el hecho de que el estado $|LM_LSM_S\rangle$ es propio de los operadores L^2, L_z, S^2 y S_z, con valores propios $L(l+1)\hbar^2$, $M_L\hbar$, $S(S+1)\hbar^2$ y $M_S\hbar$ respectivamente. De esta forma, el problema se reduce a combinar linealmente los estados monoelectrónicos $|m_{l1}m_{s1}, m_{l2}m_{s2}, \ldots, m_{lN}m_{sN}\rangle$ para obtener estados propios de los anteriores operadores. Esta transformación es el paso del esquema n,l,m_l,m_s al LM_LSM_S [Co 57], que se puede efectuar utilizando diversos procedimientos; así, los coeficientes $C_\alpha(LM_LSM_S)$ se pueden obtener a partir de los coeficientes de Clebsch-Gordan que resultan de combinar los momentos angulares monoelectrónicos [Be 68], mientras que en otros casos es más simple la utilización de los operadores ascenso y descenso del momento angular [Ba 62].

Una vez obtenidas las funciones propias $|LM_LSM_S\rangle$, se puede obtener la energía de cada uno de los multipletes eligiendo cualquiera de sus (2S+1)(2L+1) estados y calculando la integral:

$$E(^{2S+1}L) = \langle LM_LSM_S|\mathcal{H}|LM_LSM_S\rangle \qquad \text{(II.5.2)}$$

El hamiltoniano atómico, expresado en la ecuación (II.3.1), se puede escribir de la siguiente forma:

$$\mathcal{H} = \mathcal{F} + \mathcal{G} \qquad \text{(II.5.3)}$$

donde $\mathcal{F}$ es suma de operadores monoelectrónicos ℓ_i:

$$\mathcal{F} = \sum_i \ell_i \quad \text{siendo} \quad \ell_i = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{r_i}\,, \qquad \text{(II.5.4)}$$

mientras que $\mathcal{G}$ contiene las repulsiones electrónicas:

$$\mathcal{G} = \sum_{i>j} g_{ij} \quad \text{donde} \quad g_{ij} = \frac{e^2}{r_{ij}}\,. \qquad \text{(II.5.5)}$$

La principal dificultad que presenta la resolución de la integral (II.5.2) proviene del hecho de que las funciones $|LM_L SM_S\rangle$ son combinaciones lineales de determinantes de Slater, con lo cual se necesita saber cómo son los elementos de matriz de los operadores $\mathcal{F}$ y $\mathcal{G}$ en una representación generada por funciones de onda determinantales. Este problema se resuelve acudiendo a las llamadas reglas de Slater-Condon (apéndice III).

La integral del segundo miembro de (II.5.2) se puede escribir como suma de dos términos:

$$E(^{2S+1}L) = \langle LM_L SM_S|\mathcal{F}|LM_L SM_S\rangle + \langle LM_L SM_S|\mathcal{G}|LM_L SM_S\rangle; \qquad \text{(II.5.6)}$$

se puede demostrar a partir de las reglas de Slater-Condon [Be 68] que el primero de estos términos contribuye por igual a la energía de todos los multipletes de una determinada configuración. Como estamos interesados únicamente en las energías relativas de los multipletes de una misma configuración, no será necesario que tengamos en cuenta dicho término.

A su vez, el segundo término de (II.5.2) se puede expresar como suma de tres:

$$\langle LM_1 SM_S|\mathcal{G}|LM_L SM_S\rangle = \mathcal{G}(\text{core-core}) + \mathcal{G}(\text{core-capa}) + \mathcal{G}(\text{capa-capa}), \qquad \text{(II.5.7)}$$

que representan, respectivamente, la interacción eléctrica entre

los electrones de las capas internas, entre los de las capas internas y los de la capa incompleta, y entre los de la capa incompleta. Es fácil comprender que los dos primeros términos contribuyen por igual a la energía de los multipletes de una misma configuración, con lo cual es el tercero el responsable de que dichos multipletes tengan diferente energía, por lo que será el único término que tendremos en cuenta a la hora de calcular las energías.

Según las reglas de Slater-Condon, para obtener estas energías es necesario resolver integrales del tipo:

$$\langle a_i(1)a_j(2)|\frac{e^2}{r_{12}}|a_p(1)a_q(2)\rangle \qquad \text{(II.5.8)}$$

donde a_i, a_j, a_p y a_q representan estados de la capa incompleta, si estos estados los expresamos en función de los números cuánticos m_l y m_s, ecuación (II.3.10), podemos escribir:

$$\langle a_i(1)a_j(2)|\frac{e^2}{r_{12}}|a_p(1)a_q(2)\rangle=\langle m_{li}(1)\ m_{lj}(2)|\frac{e^2}{r_{12}}|m_{lp}(1)\ m_{lq}(2)\rangle\cdot$$

$$\cdot\delta_{m_{si}m_{sp}}\cdot\delta_{m_{sj}m_{sq}}, \qquad \text{(II.5.9)}$$

donde se ha utilizado el hecho de que las funciones de spin que corresponden a valores de m_s diferentes son ortogonales.

La integral que aparece en el segundo miembro de la anterior ecuación se suele escribir de forma más resumida como:

$$\langle m_{li}(1)\ m_{lj}(2)|\frac{e^2}{r_{12}}|m_{lp}(1)\ m_{lq}(2)\rangle = \langle m_{li}m_{lj}|\frac{e^2}{r_{12}}|m_{lp}m_{lq}\rangle, \qquad \text{(II.5.10)}$$

entendiéndose que el primer y segundo valor de m_l que aparecen tanto en el *bra* como en el *ket* del segundo miembro corresponden a los electrones 1 y 2 respectivamente.

La integral (II.5.10), entre otros métodos, puede resolverse desarrollando $1/r_{12}$ en serie de potencias [Ey 44], obteniéndose [Co 57]:

$$\langle m_{li} m_{lj} | \frac{e^2}{r_{12}} | m_{lp} m_{lq} \rangle = (-1)^{m_{li}-m_{lp}} \cdot \delta_{m_{li}+m_{lj}-m_{lp},m_{lq}} \cdot \sum_{k=0}^{\infty} F^k(n,l) \cdot C^k(l,m_{li};l,m_{lp}) \cdot C^k(l,m_{lj};l,m_{lq}), \tag{II.5.11}$$

donde los $C^k(l,m_l;l,m_l')$ son los coeficientes de Condon-Shortley, que se definen en función de los coeficientes de Clebsch-Gordan [Bl 52,Gr 71]:

$$C^k(l'm_l';l,m_l) \equiv \sqrt{\frac{2l+1}{2l'+1}}\, C(l,k,l';00) \cdot C(l,k,l';m_l,m_l'-m_l) \tag{II.5.12}$$

Utilizando esta ecuación y las propiedades (A.II.2) y (A.II.5) de los coeficientes de Clebsch-Gordan es fácil comprobar que los coeficientes de Condon-Shortley cumplen la siguiente propiedad:

$$C^k(l,m_l;l',m_l') = (-1)^{m_l-m_l'} \cdot C^k(l',m_l';l,m_l). \tag{II.5.13}$$

Los $F^k(n,l)$ son los parámetros de Slater-Condon, que se definen mediante [Gr 71]:

$$F^k(n,l) \equiv e^2 \int_0^\infty r_1^2 \cdot dr_1 \int_0^\infty r_2^2 \frac{r_<^k}{r_>^{k+1}} |R_{nl}(r_1)|^2 \cdot |R_{nl}(r_2)|^2 \, dr_2, \tag{II.5.14}$$

donde $\frac{r_<^k}{r_>^{k+1}} = \frac{r_1^k}{r_2^{k+1}}$ si $r_1 < r_2$ y $\frac{r_<^k}{r_>^{k+1}} = \frac{r_2^k}{r_1^{k+1}}$ si $r_1 > r_2$.

En el cálculo de elementos de matriz de e^2/r_{12} es corriente utilizar la notación [Co 57]:

$$J(m_{l1},m_{l2}) = \langle m_{l1}m_{l2}|e^2/r_{12}|m_{l1}m_{l2}\rangle \qquad \text{(II.5.15)}$$

$$K(m_{l1},m_{l2}) = \langle m_{l1}m_{l2}|e^2/r_{12}|m_{l2}m_{l1}\rangle \qquad \text{(II.5.16)}$$

que reciben los nombres de integrales de Coulomb y de canje respectivamente.

De acuerdo con las ecuaciones (II.5.11), (II.5.12) y (II.5.13), ambas integrales vienen dadas por:

$$J(m_{l1},m_{l2}) = \sum_{k=0}^{\infty} F^k(n,l)\cdot C^k(l,m_{l1};l,m_{l1})\cdot C^k(l,m_{l2};l,m_{l2}) \qquad \text{(II.5.17)}$$

$$K(m_{l1},m_{l2}) = \sum_{k=0}^{\infty} F^k(n,l)\cdot \left[C^k(l,m_{l1};l,m_{l2})\right]^2 \qquad \text{(II.5.18)}$$

En ciertos casos, como es el nuestro, no es necesario resolver la integral (II.5.2) para obtener la energía de los multipletes, sino que se puede hacer uso de un procedimiento muy simple conocido como *regla de la suma de Slater* [Sl 29], con el cual no es necesario disponer de la expresión explícita de las funciones $|LM_LSM_S\rangle$. Supongamos una configuración cualquiera; los elementos de matriz del operador hamiltoniano en la representación de los determinantes de Slater $|m_{l1}m_{s1},m_{l2}m_{s2},\ldots,m_{lN}m_{sN}\rangle$ serán nulos si conectan dos estados con valores de M_L y/o de M_S diferentes, con lo cual la matriz se podrá diagonalizar en bloques, y así obtendremos un determinante secular para cada pareja distinta (M_L,M_S). La regla de Slater se basa en que la suma de las raices de una ecuación secular es igual a la suma de los elementos diagonales de la matriz [Ho 85]. Esta regla permite escribir un conjunto de ecuaciones lineales, una para cada valor de M_L y M_S, en las que la suma de las energías son iguales a la

suma de los elementos diagonales del bloque correspondiente a estos valores de M_L y M_S. Es decir:

$$\sum_L \sum_S E(^{2S+1}L) =$$

$$= \sum_{m_{l1}} \sum_{m_{s1}} \cdots \sum_{m_{lN}} \sum_{m_{sN}} \langle m_{l1} m_{s1} \cdots m_{lN} m_{sN} | \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}} | m_{l1} m_{s1} \cdots m_{lN} m_{sN} \rangle \qquad \text{(II.5.19)}$$

donde las sumatorias del segundo miembro están extendidas a los valores de m_{li} y m_{si} tales que $M_L = m_{l1} + m_{l2} + \cdots + m_{lN}$ y $M_S = m_{s1} + m_{s2} + \cdots + m_{sN}$, mientras que las sumatorias del primer miembro están extendidas a los valores de S y de L compatibles con los de M_L y de M_S respectivamente.

Puesto que el operador de repulsión electrónica es de tipo $\mathcal{G}$, podemos resolver la integral del segundo miembro de la anterior ecuación utilizando la regla de Slater-Condon dada por la ecuación (A.III.4) y las definiciones (II.5.15) y (II.5.16):

$$\sum_L \sum_S E(^{2S+1}L) = \frac{1}{2} \sum_{m_{l1}} \sum_{m_{s1}} \sum_{m_{l2}} \sum_{m_{s2}} [J(m_{l1}, m_{l2}) -$$

$$- K(m_{l1}, m_{l2}) \cdot \delta_{m_{s1} m_{s2}}] \qquad \text{(II.5.20)}$$

II.6.- INTERACCION SPIN-ORBITA

Ésta es debida a la interacción entre el momento magnético del electrón y el campo magnético asociado a su movimiento orbital [Sc 68]. Por tratarse de un efecto relativista, es de esperar que sólo la ecuación de Dirac dé una descripción completa de ella [Di 67]; sin embargo, puede deducirse mediante razonamientos clásicos [Be 68] que el operador de la interacción spin-órbita viene dado por la expresión (II.2.5), donde puede verse que es un operador de tipo $\mathcal{F}$ al estar formado por suma de operadores monoelectrónicos.

Sus elementos de matriz pueden obtenerse a partir de la ecuación [Av 75]:

$$\langle m_l' m_s' | \xi(r) \cdot l \cdot s | m_l m_s \rangle =$$

$$= \xi_{nl} \Big[(1/2) \sqrt{\{l(l+1) - m_l(m_l+1)\}\{(3/4) - m_s(m_s-1)\}}\ \delta_{m_l', m_l+1}\ \delta_{m_s', m_s-1}$$

$$+ (1/2) \sqrt{\{l(l+1) - m_l(m_l-1)\}\{(3/4) - m_s(m_s+1)\}}\ \delta_{m_l', m_l-1}\ \delta_{m_s', m_s+1}$$

$$+ m_l m_s\ \delta_{m_l m_l'}\ \delta_{m_s m_s'} \Big], \qquad \text{(II.6.1)}$$

teniendo en cuenta (II.2.6), el parámetro ξ_{nl} vendrá dado en función de la integral respecto de la coordenada radial:

$$\xi_{nl} = \frac{e\hbar}{2m^2c^2} \int_0^\infty r\ |R_{n,l}(r)|^2\ \frac{d\ \mathcal{U}(r)}{dr}\ dr, \qquad \text{(II.6.2)}$$

expresión que puede considerarse válida en la aproximación del campo central.

La adición del término de interacción spin-órbita al hamiltoniano atómico hace que éste no conmute con los operadores L^2, L_z, S^2 y S_z; con lo cual, los números L, M_L, S y M_S dejan de ser constantes de movimiento, no pudiendo éstos utilizarse para

definir los estados cuánticos del átomo.

La experiencia muestra que la interacción spin-órbita es en la mayoría de los átomos menor que el término de repulsión electrónica. En este caso tiene validez el acoplamiento L-S o de *Russell-Saunders* [Ru 25]. En este acoplamiento se combinan linealmente los estados de cada uno de los multipletes entre sí para obtener estados propios de los operadores del momento angular total J^2 y J_z; los nuevos estados así obtenidos quedan definidos por los numeros L, S, J y M, donde J recorre los valores enteros desde |L-S| hasta L+S, mientras que $M=M_L+M_S$.

Las combinaciones lineales de los estados $|LM_LSM_S\rangle$, para dar lugar a los nuevos |LSJM>, se obtienen acoplando los momentos angulares orbital y de spin [Co 57], para lo cual hacemos uso de la ecuación (A.I.11):

$$|LSJM\rangle = \sum_{M_L} \sum_{M_S} C(LSJ;M_L M_S M)\,|LM_LSM_S\rangle \qquad (II.6.3)$$

Es posible demostrar [Gr 71] que, en el acoplamiento L-S, dentro de cada multiplete se puede reemplazar el operador $\mathcal{H}_{SO}$, dado por la ecuación (II.2.5), por el definido mediante la expresión:

$$\mathcal{H}_{SO} = \zeta \cdot L \cdot S \qquad (II.6.4)$$

donde ζ es un parámetro que depende de L y de S y es independiente de J, con lo cual es función del multiplete, por lo que en ocasiones lo representaremos mediante $\zeta(^{2S+1}L)$.

Si tenemos en cuenta la igualdad:

$$J^2 = (L+S)^2 = L^2+2LS+S^2 \qquad (II.6.5)$$

podemos escribir:

UNIVERSIDAD DE GRANADA
7 MAYO 1991
COMISION DE DOCTORADO

$$\mathcal{H}_{SO}=(\zeta/2)(J^2-L^2-S^2) \qquad \text{(II.6.6)}$$

que aplicado a la función |LSJM> da lugar a:

$$\mathcal{H}_{SO}|LSJM\rangle = (\zeta/2)[J(J+1)-L(L+1)-S(S+1)]|LSJM\rangle \qquad \text{(II.6.7)}$$

La consecuencia de esta ecuación es que el multiplete ^{2S+1}L se desdobla en varios niveles, definido cada uno de ellos por los valor de L, S y J. Dichos niveles se representan mediante el símbolo $^{2S+1}L_J$.

La relación existente entre los parámetros ξ_{nl} y ζ se puede determinar de [Ba 62]:

$$\zeta = (1/M_L M_S)\sum_i \xi_{nl}\cdot m_{li} m_{si} \qquad \text{(II.6.8)}$$

si hay más de una función de onda determinantal con los mismos valores de M_L y M_S, podemos utilizar el equivalente a la regla de la suma [Ba 62]:

$$M_L M_S\sum_{L,S} \zeta(^{2S+1}L) = \sum_{m_{li}}\sum_{m_{si}} \xi_{nl}\cdot m_{li} m_{si} \qquad \text{(II.6.9)}$$

donde la sumatoria del primer miembro está extendida a todos los multipletes y las del segundo a todos los valores de m_{li} y m_{si} de los diferentes determinantes de Slates compatibles con los valores de M_L y M_S.

Los valores del parámetro ξ_{nl} encontrados en la bibliografía [Be 37,Sp 40,Me 42,Kl 37,Mc 59] para los iones de tierras raras se dan en la tabla II.1.

Tabla II.1.- *Valores del parámetro ξ_{nl} en cm^{-1} para iones de tierras raras.*

$4f$	M		M^+		M^{2+}		M^{3+}	
La			$4f^2$	315				
Ce	$4f^2 6s^2$	623	$4f^2 6s^1$	622			$4f^1$	643
Pr							$4f^2$	800
Nd	$4f^4 6s^2$	777					$4f^3$	900
Sm	$4f^6 6s^2$	1150			$4f^6$	1090	$4f^5$	1200
Eu							$4f^6$	1415
Tb							$4f^8$	1620
Dy							$4f^9$	1820
Ho							$4f^{10}$	2080
Er							$4f^{11}$	2360
Tm	$4f^{13} 6s^2$	2500					$4f^{12}$	2800
Yb							$4f^{13}$	2940

$5f$	M^{2+}		M^{3+}		M^{4+}		M^{5+}	
Th	$5f^2$	1035	$5f^1$	1236				
U			$5f^3$	1700	$5f^2$	1600		
Np					$5f^3$	2100	$5f^2$	1900
Pu	$5f^2$	2500	$5f^5$	2300	$5f^4$	2300	$5f^3$	2700
Am			$5f^6$	3500			$5f^4$	3000

En átomos pesados la interacción spin-órbita puede llegar a ser importante. Consideremos a continuación el caso en que es de mayor orden de magnitud que la repulsión electrónica, aunque en la práctica es difícil que se produzca esta situación, siendo relativamente poco importante en átomos.

En tal caso se utiliza el llamado *acoplamiento jj* [Co 57]. Si despreciamos la repulsión electrónica, en cada electrón podemos acoplar su momento angular orbital l_i con el de spin s_i, para dar lugar a un momento angular total j_i. De esta forma pasamos del esquema $n_i l_i m_{li} m_{si}$ al $n_i l_i j_i m_i$, siendo m_i el valor de la tercera componente de j_i. En éste esquema el operador de la interacción spin-órbita es diagonal, siendo sus elementos de matriz los siguientes [Wu 86]:

$$\langle A|\mathcal{H}_{SO}|A\rangle = \sum_i (\xi_{n_i l_i}/2)\left\{j_i(j_i+1)-l_i(l_i+1)-s_i(s_i+1)\right\} \qquad \text{(II.6.10)}$$

siendo $|A\rangle$ el determinante de Slater

$$|A\rangle = |n_1 l_1 j_1 m_1, n_2 l_2 j_2 m_2, \ldots, n_N l_N j_N m_N\rangle \qquad \text{(II.6.11)}$$

Según (II.6.10), los estados con los mismos valores de los l_i y j_i tienen la misma energía.

Al considerar la interacción electrónica como una pequeña perturbación, se produce el acoplamiento de los momentos angulares electrónicos j_i, resultando un momento angular total caracterizado por los números J y M. Siendo el esquema caracterizado por el conjunto $n_i l_i j_i$JM el conocido como acoplamiento *jj* [Fl 51,Ed 52].

La matriz del operador de repulsión electrónica $\mathcal{H}_E$ en este esquema es diagonal respecto de J y sus elementos son independientes de M, con lo cual habrá un valor propio para cada J con degeneración 2J+1. Estos valores propios se pueden obtener mediante la regla de la suma de Slater, en el caso en que cada valor de J aparezca una sola vez [In 31], aunque también se pueden calcular directamente a partir de las funciones de onda, siendo este último procedimiento más laborioso.

II.7.- DETERMINACION DEL POTENCIAL ELECTRICO DEL CAMPO CRISTALINO

Tomando como base el modelo del campo cristalino creado por un conjunto de cargas puntuales, el potencial, $\Phi(\vec{r})$, producido por los ligandos en un punto del espacio, definido por el vector de posición $\vec{r}$, viene dado por:

$$\Phi(\vec{r}) = \sum_{\alpha} \frac{q_\alpha}{|\vec{r}-\vec{r}_\alpha|} \qquad (II.7.1)$$

donde q_α es la carga del ligando α y $\vec{r}_\alpha$ su vector de posición. Si desarrollamos $1/|\vec{r}-\vec{r}_\alpha|$ en función de armónicos esféricos (ver apartado IV.1), para $r_\alpha > r$ se cumple:

$$\Phi(\vec{r}) = \sum_{\alpha} q_\alpha \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{\mu=-k}^{k} \frac{4\pi}{2k+1} \frac{r^k}{r_\alpha^{k+1}} Y_k^{\mu *}(\vartheta_\alpha,\varphi_\alpha) \cdot Y_k^{\mu}(\vartheta,\varphi) \qquad (II.7.2)$$

donde r, ϑ y φ son las coordenadas esféricas del punto definido por el vector $\vec{r}$, mientras que r_α, ϑ_α y φ_α son las de la carga puntual α.

Si tomamos como origen de coordenadas la posición del núcleo del ion central, la energía de interacción entre los ligandos y uno de los electrones del ion, cuya posición está definida por $\vec{r}$, es:

$$V(\vec{r}) = -e\cdot\Phi(\vec{r}) \qquad (II.7.3)$$

Si hacemos [Av 75]:

$$A_{k,\mu} \equiv -\frac{4\pi e}{2k+1} \sum_{\alpha} \frac{q_\alpha \cdot Y_k^{\mu *}(\vartheta_\alpha,\varphi_\alpha)}{r_\alpha^{k+1}} \qquad (II.7.4)$$

podemos escribir la ecuación (II.7.3) de la forma:

$$V(\vec{r}) = \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{\mu=-k}^{k} A_{k,\mu} \cdot r^k \cdot Y_k^{\mu}(\vartheta,\varphi) \qquad \text{(II.7.5)}$$

De esta manera, la contribución, $\mathcal{V}$, del campo cristalino al hamiltoniano del ion central se obtiene sumando las interacciones del campo cristalino con cada uno de los electrones de dicho ion:

$$\mathcal{V} = \sum_{i} V(\vec{r}_i) \qquad \text{(II.7.6)}$$

En el capítulo IV se describirá el cálculo de los coeficientes $A_{k,\mu}$, cuyos valores relativos son función de la simetría de la distribución de cargas.

Este modo de expresar la interacción del campo cristalino con el ion central en función de armónicos esféricos es el utilizado por Griffith [Gr 71] y Prather [Pr 61]. A veces es más útil el llamado *método del operador equivalente*, desarrollado por Stevens [St 52], y Bleaney y Stevens [Bl 53]. Este se basa en expresar $\mathcal{V}$ en coordenadas cartesianas y sustituir *x, y* y *z* por J_x, J_y y J_z respectivamente, teniendo siempre en cuenta la no conmutatividad de estos tres operadores; esto se hace reemplazando cualquier producto de *x, y* y *z* por todas las diferentes combinaciones posibles de J_x, J_y y J_z divididas por el número total de dichas combinaciones. De esta manera, el operador así formado tiene las mismas propiedades bajo las rotaciones que el potencial creado por el campo cristalino. Este método es en esencia una aplicación del teorema de Wigner y Eckart [Hu 64].

II.8.- ELEMENTOS DE MATRIZ DEL CAMPO CRISTALINO

Para determinar los elementos de matriz del operador de interacción entre el campo cristalino y los electrones del ion central, $\mathcal{V}$, tomando como base funciones de onda determinantales, es preciso utilizar las reglas de Slater-Condon, que se encuentran

resumidas en el apéndice III.

En la ecuación (II.7.6) puede verse que $\mathcal{V}$ es un operador de tipo $\mathcal{F}$, ya que es suma de operadores monoelectrónicos, con lo cual, según las ecuaciones (A.III.3), (A.III.5) y (A.III.7), se cumplirán, respectivamente, las siguientes igualdades:

$$\langle A|\mathcal{V}|A\rangle = \sum_{i=1}^{N} \langle a_i(1)|\mathcal{V}_1|a_i(1)\rangle \qquad \text{(II.8.1)}$$

$$\langle A|\mathcal{V}|A_{i\to p}\rangle = \langle a_i(1)|\mathcal{V}_1|a_p(1)\rangle \qquad \text{(II.8.2)}$$

$$\langle A|\mathcal{V}|A_{i\to p}^{j\to q}\rangle = 0 \qquad \text{(II.8.3)}$$

siendo $\mathcal{V}_1 = V(\vec{r}_1)$, mientras que $|A\rangle$, $|A_{i\to p}\rangle$ y $|A_{i\to p}^{j\to q}\rangle$ son determinantes de Slater definidos en el apéndice III y, como se indicó anteriormente, a_i representa un estado monoelectrónico definido por los números cuánticos n_i, l_i, m_{li} y m_{si}. Así, el problema se reduce al cálculo de las integrales que aparecen en el segundo miembro de las ecuaciones (II.8.1) y (II.8.2). Según la notación descrita al final del apartado II.3, podemos escribir:

$$\langle A|\mathcal{V}|A\rangle = \sum_{m_{li}} \sum_{m_{si}} \langle m_{li} m_{si}|\mathcal{V}_1|m_{li} m_{si}\rangle \qquad \text{(II.8.4)}$$

$$\langle A|\mathcal{V}|A_{i\to p}\rangle = \langle m_{li} m_{si}|\mathcal{V}_1|m_{lp} m_{sp}\rangle \qquad \text{(II.8.5)}$$

Si sustituimos $\mathcal{V}_1$ por su expresión, dada en la ecuación (II.7.5), y además tenemos en cuenta la forma de la función de onda monoelectrónica, ecuación (II.3.6), y partimos del hecho de que:

$$\langle m_{l1} m_{s1} | r^k Y_k^\mu(\vartheta_1,\varphi_1) | m_{l2} m_{s2} \rangle = \delta_{m_{s1} m_{s2}} \langle r^k \rangle \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} \cdot$$

$$\cdot C^k(l, m_{l1}; l, m_{l2}) \cdot \delta_{m_{l1}, m_{l2}+k} \qquad \text{(II.8.6)}$$

la cual se puede obtener de la ecuación [Ga 78]:

$$\langle Y_{l_3}^{m_3}(\vartheta,\varphi) | Y_{l_2}^{m_2}(\vartheta,\varphi) | Y_{l_1}^{m_1}(\vartheta,\varphi) \rangle = \sqrt{\frac{(2l_1+1)(2l_2+1)}{4\pi(2l_3+1)}} \cdot$$

$$\cdot C(l_1 l_2 l_3; m_1 m_2 m_3) \cdot C(l_1 l_2 l_3; 00)$$

y de la definición dada por la expresión (II.5.12), obtenemos:

$$\langle A | \mathcal{V} | A \rangle = \sum_{k=0}^{2l} \langle r^k \rangle \cdot A_{k0} \sqrt{\frac{2k+1}{4\pi}} \sum_{m_l} C^k(l, m_l; l, m_l) \qquad \text{(II.8.7)}$$

$$\langle A | \mathcal{V} | A_{i\to p} \rangle = \sum_{k=0}^{2l} \langle r^k \rangle \cdot A_{k, m_{li} - m_{lp}} \sqrt{\frac{2k+1}{4\pi}} \; C^k(l, m_{li}; l, m_{lp}) \; \delta_{m_{si} m_{sp}}$$

(II.8.8)

siendo $A_{k, m_{li} - m_{lp}}$ los parámetros definidos en la ecuación (II.7.4), la segunda sumatoria de (II.8.7) recorre los valores de m_l de todos los electrones y $\langle r^k \rangle$ está definido por:

$$\langle r^k \rangle \equiv \int_0^\infty r^{k+2} \; |R_{nl}(r)|^2 \; dr. \qquad \text{(II.8.9)}$$

Las cantidades $\langle r^k \rangle A_{k,m}$ son los llamados parámetros del campo

cristalino [El 53b].

Tanto para determinar las energías de multipletes como para calcular elementos de matriz del operador r, va a ser necesario disponer de los coeficientes de Condon-Shortley para los orbitales f ($l=l'=3$); éstos se pueden encontrar en la bibliografía [Co 57]. Sin embargo, debido al gran uso que se hace de ellos en este trabajo se ha creido oportuno darlos en la tabla II.2. En ella puede verse que cada coeficiente $C^k(l,m_l;l',m_l')$ aparece multiplicado por un factor D_k que únicamente es función de l y l' [Co 57]; según puede verse, estos factores toman los siguientes valores:

$$D_0 = 1, \qquad D_2 = 15, \qquad D_4 = 33, \qquad D_6 = 429/5 \qquad \text{(II.8.10)}$$

Tabla II.2.- *Coeficientes* $C^k(l,m_l;l',m_l')$ para $l=l'=3$

m_l	m_l'	C^0	$15C^2$	$33C^4$	$(429/5)C^6$
±3	±3	1	−5	3	−1
±3	±2	0	5	−√30	√7
±3	±1	0	−√10	3√6	−2√7
±3	0	0	0	−3√7	2√21
±3	∓1	0	0	√42	−√210
±3	∓2	0	0	0	√462
±3	∓3	0	0	0	−2√231
±2	±2	1	0	−7	6
±2	±1	0	√15	4√2	−√105
±2	0	0	−2√5	−√3	4√14
±2	∓1	0	0	−√14	−3√42
±2	∓2	0	0	√70	6√14
±1	±1	1	3	1	−15
±1	0	0	√2	√15	5√14
±1	∓1	0	−2√6	−2√10	−2√105
0	0	1	4	6	20

Consideremos ahora los elementos de matriz entre estados propios del momento angular, $|LM_L SM_S;\alpha\rangle$, donde α representa un conjunto adicional de números cuánticos. Como consecuencia de las propiedades de ortogonalidad de las funciones de spin y del hecho de que $\mathcal{V}$ no depende de las coordenadas de spin, el elemento de matriz de $\mathcal{V}$ entre dos estados cualesquiera cumplirá:

$$\langle LM_L SM_S;\alpha|\mathcal{V}|L'M'_L S'M'_S;\alpha'\rangle = \langle LM_L SM_S;\alpha|\mathcal{V}|L'M'_L SM_S;\alpha'\rangle \cdot \delta_{SS'}\delta_{M_S M'_S} \qquad (II.8.11)$$

Con lo cual, la matriz de $\mathcal{V}$, tomando como base tal conjunto de funciones, estará diagonalizada en bloques, habiendo tantos bloques como parejas de valores (S,M_S) distintas.

Si sustituimos la expresión (II.7.5) en (II.8.11) obtenemos:

$$\langle LM_L SM_S;\alpha|\mathcal{V}|L'M'_L SM_S;\alpha'\rangle = \sum_{k=0}^{2l}\sum_{\mu=-k}^{k} A_{k,\mu}\langle r^k\rangle\langle LM_L SM_S;\alpha|Y_k^\mu|L'M'_L SM_S;\alpha'\rangle \qquad (II.8.12)$$

a la cual podemos aplicar el teorema de Wigner y Eckart [ecuación (A.1.13)], resultando:

$$\langle LM_L SM_S;\alpha|\mathcal{V}|L'M'_L SM_S;\alpha'\rangle = \sum_{k=0}^{2l}\langle r^k\rangle\langle LSM_S;\alpha\|Y_k\|L'SM_S;\alpha'\rangle \cdot \sum_{\mu=-k}^{k} A_{k,\mu}\cdot C(L'kL;M'_L\mu M_L) \qquad (II.8.13)$$

Si tenemos en cuenta que $C(L'kL;M'_L\mu M_L)$ es nulo a no ser que $\mu=M_L-M'_L$, la ecuación (11.8.13) se transforma en la siguiente:

$$\langle LM_L SM_S;\alpha|\mathcal{V}|L'M'_L SM_S;\alpha'\rangle=\sum_{k=0}^{2l}\langle r^k\rangle\langle LSM_S;\alpha\|Y_k\|L'SM_S;\alpha'\rangle\cdot$$

$$\cdot A_{k,\mu}\cdot C(L'kL;M'_L\ M_L-M'_L) \qquad (II.8.14)$$

En nuestro caso, como comprobaremos en el apartado V.4, el operador del campo cristalino que utilizaremos para las configuraciones f^n es combinación lineal de armónicos esféricos del mismo orden; es decir, la sumatoria respecto de k de la ecuación (II.7.5) contiene un solo término, con lo que la ecuación anterior toma la forma:

$$\langle LM_L SM_S;\alpha|\mathcal{V}|L'M'_L SM_S;\alpha'\rangle= \langle r^k\rangle\langle LSM_S;\alpha\|Y_k\|L'SM_S;\alpha'\rangle\cdot$$

$$\cdot A_{k,M_L-M'_L}\cdot C(L'kL;M'_L\ M_L-M'_L) \qquad (II.8.15)$$

La cual establece que si deseamos calcular la matriz de $\mathcal{V}$ tomando como base un conjunto de funciones $|LM_L SM_S;\alpha\rangle$, que se diferencian unas de otras en el valor de M_L, sólo necesitamos calcular un elemento de matriz haciendo uso de las ecuaciones desarrolladas al principio de este apartado, basadas en las reglas de Slater-Condon, y este elemento de matriz nos servirá para obtener el elemento de matriz reducido $\langle LS;\alpha\|\mathcal{V}\|LS;\alpha\rangle$, el cual a su vez nos permitirá obtener el resto de los elementos a partir de la ecuación (II.8.15).

Por otra parte, supongamos dos conjuntos de funciones que se diferencian en el conjunto de números cuánticos α. Según la ecuación (II.8.15), los elementos de matriz de $\mathcal{V}$ en cada uno de estos conjuntos son proporcionales:

$$\langle LM_L SM_S;\alpha|\mathcal{V}|L'M'_L SM_S;\alpha\rangle = C\cdot\langle LM_L SM_S;\alpha'|\mathcal{V}|L'M'_L SM_S;\alpha'\rangle \qquad (II.8.16)$$

donde el coeficiente de proporcionalidad, C, es función de los elementos de matriz reducidos de ambos conjuntos:

$$C = \frac{\langle LS;\alpha \| Y_k \| L'S;\alpha \rangle}{\langle LS;\alpha' \| Y_k \| L'S;\alpha' \rangle} \qquad \text{(II.8.17)}$$

Por último, es importante tener en cuenta las consideraciones de simetría a la hora de determinar elementos de matriz.

El operador $\mathcal{V}$ es invariante a las transformaciones del grupo $\mathcal{G}$, siendo éste el grupo de simetría de la distribución espacial de ligandos que rodean al ion central. Con lo cual, $\mathcal{V}$ se transformará según la representación trivial del grupo $\mathcal{G}$.

Consideremos el elemento de matriz $\langle \Psi_i | \mathcal{V} | \Psi_j \rangle$, donde Ψ_i y Ψ_j pertenecen a un conjunto, $\mathfrak{F}$, de funciones que genera una representación matricial del operador $\mathcal{V}$. Sean Γ_i y Γ_j las representaciones del grupo $\mathcal{G}$ (en general no irreducibles) bajo las cuales se transforman las funciones Ψ_i y Ψ_j respectivamente. Es sabido que el elemento de matriz antes mencionado es nulo si la representación producto directo $\Gamma_i \otimes \Gamma_j$ no contiene a la representación trivial del grupo $\mathcal{G}$ [Ha 62]. Según lo cual, podemos combinar linealmente las funciones del conjunto $\mathfrak{F}$ con el fin de obtener funciones adaptadas en simetría, y así la matriz de $\mathcal{V}$ estará diagonalizada en bloques, uno por cada representación irreducible.

CAPITULO III

SIMETRIA DE LOS NIVELES ENERGÉTICOS EN CAMPOS CRISTALINOS ICOSAÉDRICOS

III.1- GRUPOS ICOSAEDRICOS

Existen dos grupos puntuales asociados a las transformaciones de simetría del icosaedro; el grupo I es aquel que contiene todas las rotaciones que mantienen invariante al icosaedro, mientras que I_h es el conjunto de todas sus transformaciones de simetría; de forma que I es subgrupo de I_h, pudiéndose considerar este último como la unión de los conjuntos I e I⊗i, donde i es el elemento inversión; por tanto se cumplirá:

$$I_h = I \otimes C_i, \qquad \text{(III.1.1)}$$

Ambos se caracterizan por ser los grupos puntuales finitos del espacio euclídeo tridimensional de mayor simetría.

La tabla de caracteres del grupo I es la siguiente [Co 74]:

Tabla III.1.- *Tabla de caracteres del grupo I*

I	E	$12C_5^1$	$12C_5^2$	$20C_3$	$15C_2$
A	1	1	1	1	1
T_1	3	Φ	1−Φ	0	−1
T_2	3	1−Φ	Φ	0	−1
G	4	−1	−1	1	0
H	5	0	0	−1	1

donde $\Phi=(1+\sqrt{5})/2$ es el llamado "número de oro" [Pa 05]

Si tenemos en cuenta la expresión III.1.1, la tabla de I_h puede obtenerse del producto directo de las tablas de los grupos I y C_i. En la tabla III.1 puede verse que los grupos icosaédricos tienen la peculiaridad de poseer representaciones irreducibles de mayor dimensión que la del espacio físico en el que tienen existencia dichos grupos.

No es posible construir combinaciones lineales de funciones propias del momento angular que sean base de las representaciones irreducibles de los grupos I e I_h cuando el número J toma valores semienteros, lo que ocurre cuando se consideran configuraciones con número impar de electrones. En tales casos es necesario introducir los grupos dobles I' e I_h', los cuales se obtienen a partir de I e I_h añadiéndoles de manera formal el elemento R, el cual corresponde a una rotación de ángulo 2π en torno de un eje arbitrario [Be 29b]. Este elemento es diferente de la identidad, pero coincide con ella al aplicarlo dos veces: $R^2=E$. Con lo cual, las rotaciones C_n conducirán a la transformación identidad después de aplicarlas 2n veces: $C_n^n=R$, $C_n^{2n}=E$. De esta forma se obtienen grupos ficticios [La 72] llamados grupos dobles.

La tabla de caracteres del grupo I' se muestra en la tabla III.2 [Wa 87].

Tabla III.2.- *Tabla de caracteres del grupo* I'

I'	E	R	$15C_2$	$20C_3$	$20\bar{C}_3$	$12C_5$	$12\bar{C}_5$	$12C_5^2$	$12\bar{C}_5^2$
Γ_1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Γ_2	3	3	-1	0	0	Φ	Φ	$1-\Phi$	$1-\Phi$
Γ_3	3	3	-1	0	0	$1-\Phi$	$1-\Phi$	Φ	Φ
Γ_4	4	4	0	1	1	-1	-1	-1	-1
Γ_5	5	5	1	-1	-1	0	0	0	0
Γ_6	2	-2	0	1	-1	Φ	$-\Phi$	$\Phi-1$	$1-\Phi$
Γ_7	2	-2	0	1	-1	$1-\Phi$	$\Phi-1$	$-\Phi$	Φ
Γ_8	4	-4	0	-1	1	1	-1	-1	1
Γ_9	6	-6	0	0	0	-1	1	1	-1

donde $\bar{C}_n^m=R\cdot C_n^m$

A lo largo de este trabajo van a ser de utilidad los productos directos de las representaciones irreducibles de los grupos I e I'. Los cuales se han obtenido por el procedimiento usual [Ha 62] y aparecen recogidos en las tablas III.3 y III.4 respectivamente. En la correspondiente al grupo I se hallan también indicadas las partes simétricas y antisimétricas de dichos productos.

Tabla III.3.- *Productos directos de las representaciones del grupo I.*

$$A \otimes A = [A], \quad A \otimes T_1 = T_1, \quad A \otimes T_2 = T_2, \quad A \otimes G = G, \quad A \otimes H = H$$

$$T_1 \otimes T_1 = [A \oplus H] \oplus T_1, \quad T_1 \otimes T_2 = G \oplus H, \quad T_1 \otimes G = T_2 \oplus G \oplus H, \quad T_1 \otimes H = T_1 \oplus T_2 \oplus G \oplus H$$

$$T_2 \otimes T_2 = [A \oplus H] \oplus T_2, \quad T_2 \otimes G = T_1 \oplus G \oplus H, \quad T_2 \otimes H = T_1 \oplus T_2 \oplus G \oplus H$$

$$G \otimes G = [A \oplus G \oplus H] \oplus T_1 \oplus T_2, \quad G \otimes H = T_1 \oplus T_2 \oplus G \oplus H \oplus H$$

$$H \otimes H = [A \oplus G \oplus H \oplus H] \oplus T_1 \oplus T_2 \oplus G$$

[ ]: parte simétrica.

UNIVERSIDAD DE GRANADA
7 MAYO 1991
COMISION DE DOCTORADO

Tabla III.4.- *Productos directos de las representaciones del grupo I'*

$$\Gamma_1\otimes\Gamma_j=\Gamma_j \quad \text{(para todo j)}$$

$$\Gamma_2\otimes\Gamma_2=\Gamma_1\oplus\Gamma_2\oplus\Gamma_5,\quad \Gamma_2\otimes\Gamma_3=\Gamma_4\oplus\Gamma_5,\quad \Gamma_2\otimes\Gamma_4=\Gamma_3\oplus\Gamma_4\oplus\Gamma_5,$$

$$\Gamma_2\otimes\Gamma_5=\Gamma_2\oplus\Gamma_3\oplus\Gamma_4\oplus\Gamma_5,\quad \Gamma_2\otimes\Gamma_6=\Gamma_6\oplus\Gamma_8,\quad \Gamma_2\otimes\Gamma_7=\Gamma_9,$$

$$\Gamma_2\otimes\Gamma_8=\Gamma_6\oplus\Gamma_8\oplus\Gamma_9,\quad \Gamma_2\otimes\Gamma_9=\Gamma_7\oplus\Gamma_8\oplus2\Gamma_9,\quad \Gamma_3\otimes\Gamma_3=\Gamma_1\oplus\Gamma_3\oplus\Gamma_5,$$

$$\Gamma_3\otimes\Gamma_4=\Gamma_2\oplus\Gamma_4\oplus\Gamma_5,\quad \Gamma_3\otimes\Gamma_5=\Gamma_2\oplus\Gamma_3\oplus\Gamma_4\oplus\Gamma_5,\quad \Gamma_3\otimes\Gamma_6=\Gamma_9,\quad \Gamma_3\otimes\Gamma_7=\Gamma_7\oplus\Gamma_8$$

$$\Gamma_3\otimes\Gamma_8=\Gamma_7\oplus\Gamma_8\oplus\Gamma_9,\quad \Gamma_3\otimes\Gamma_9=\Gamma_6\oplus\Gamma_8\oplus2\Gamma_9,\quad \Gamma_4\oplus\Gamma_4=\Gamma_1\oplus\Gamma_2\oplus\Gamma_3\oplus\Gamma_4\oplus\Gamma_5,$$

$$\Gamma_4\otimes\Gamma_5=\Gamma_2\oplus\Gamma_3\oplus\Gamma_4\oplus\Gamma_5\oplus\Gamma_5,\quad \Gamma_4\otimes\Gamma_6=\Gamma_7\oplus\Gamma_9,\quad \Gamma_4\otimes\Gamma_7=\Gamma_6\oplus\Gamma_9,\quad \Gamma_4\otimes\Gamma_8=\Gamma_8\oplus2\Gamma_9$$

$$\Gamma_4\otimes\Gamma_9=\Gamma_6\oplus\Gamma_7\oplus2\Gamma_8\oplus2\Gamma_9,\quad \Gamma_5\otimes\Gamma_5=\Gamma_1\oplus\Gamma_2\oplus\Gamma_3\oplus2\Gamma_4\oplus2\Gamma_5,\quad \Gamma_5\otimes\Gamma_6=\Gamma_8\oplus\Gamma_9,$$

$$\Gamma_5\otimes\Gamma_7=\Gamma_8\oplus\Gamma_9,\quad \Gamma_5\otimes\Gamma_8=\Gamma_6\oplus\Gamma_7\oplus\Gamma_8\oplus2\Gamma_9,\quad \Gamma_5\otimes\Gamma_9=\Gamma_6\oplus\Gamma_7\oplus2\Gamma_8\oplus3\Gamma_9,$$

$$\Gamma_6\otimes\Gamma_6=\Gamma_1\oplus\Gamma_2,\quad \Gamma_6\otimes\Gamma_7=\Gamma_4,\quad \Gamma_6\otimes\Gamma_8=\Gamma_2\oplus\Gamma_5,\quad \Gamma_6\otimes\Gamma_9=\Gamma_3\oplus\Gamma_4\oplus\Gamma_5,$$

$$\Gamma_7\otimes\Gamma_7=\Gamma_1\oplus\Gamma_3,\quad \Gamma_7\otimes\Gamma_8=\Gamma_3\oplus\Gamma_5,\quad \Gamma_7\oplus\Gamma_9=\Gamma_2\oplus\Gamma_4\oplus\Gamma_5,$$

$$\Gamma_8\otimes\Gamma_8=\Gamma_1\oplus\Gamma_2\oplus\Gamma_3\oplus\Gamma_4\oplus\Gamma_5,\quad \Gamma_8\otimes\Gamma_9=\Gamma_2\oplus\Gamma_3\oplus2\Gamma_4\oplus2\Gamma_5,$$

$$\Gamma_9\otimes\Gamma_9=\Gamma_1\oplus2\Gamma_2\oplus2\Gamma_3\oplus2\Gamma_4\oplus3\Gamma_5$$

III.2.- DESCENSO EN SIMETRIA DESDE EL GRUPO K HASTA EL I

Cuando a un átomo se le somete a la acción de un campo cristalino está sujeto a fuerzas eléctricas que destruyen la isotropía del espacio, lo cual hace que se produzca una reducción en simetría desde el grupo de rotaciones tridimensional, K, hasta el grupo de simetría del campo. De esta forma, las representaciones irreducibles, $\mathcal{D}^{(l)}$, del grupo K, de las que son

COMISIÓN DE DOCTORADO

base las funciones propias de momento angular de los estados electrónicos del ion, se reducen en las correspondientes del nuevo grupo, que, en general, tienen dimensión inferior. Esta reducción en la dimensión de las representaciones trae consigo el que disminuya la degeneración de los niveles del átomo en el entorno anisótropo respecto a la que tenían cuando el átomo estaba aislado. Esto se traduce en que el campo cristalino conlleva el desdoblamiento de los niveles atómicos.

En consecuencia, utilizando únicamente razonamientos de la teoría de grupos, podemos hacer predicciones cualitativas sobre los tipos de desdoblamientos que se van a producir. Sin embargo, el cálculo de las magnitudes de estos desdoblamientos, o el simple hecho de averiguar cómo están colocados los niveles en orden creciente de energía, requiere la utilización de la teoría del campo cristalino.

Para llevar a cabo la reducción de las representaciones del grupo K en las del grupo de rotaciones del icosaedro, I, hemos de obtener los caracteres de las transformaciones de I en las representaciones del grupo K. Así, el carácter de una rotación de ángulo α en la representación $\mathcal{D}^{(l)}$ de K viene dado por [Ha 62]:

$$\chi^{(l)}(C_\alpha) = \sum_{m=-l}^{m=l} e^{-im\alpha} = \begin{cases} \dfrac{\operatorname{sen}(l+1/2)\alpha}{\operatorname{sen}(\alpha/2)} & \text{para } \alpha \neq 0 \\ 2l+1 \quad \text{para } \alpha = 0 \end{cases} \qquad \text{(III.2.1)}$$

Una vez que se han obtenido los caracteres de las primeras representaciones ($D^{(0)}$-$D^{(4)}$) ya no es necesario utilizar las expresiones (III.2.1) sino que se puede utilizar el hecho de que el caracter de una rotación C_n tiene periodicidad n a medida que varia l [Al 56]; así por ejemplo, el carácter de C_n en la representación $D^{(l)}$ es el mismo que en $D^{(l+n)}$.

Los caracteres obtenidos de esta forma para las rotaciones del grupo I se dan en la tabla III.5.

Tabla III.5.- *Caracteres de las transformaciones del grupo I en las primeras representaciones irreducibles de K.*

I	E	$12C_5^1$	$12C_5^2$	$20C_3$	$15C_2$
$D^{(0)}$	1	1	1	1	1
$D^{(1)}$	3	Φ	$1-\Phi$	0	-1
$D^{(2)}$	5	0	0	-1	1
$D^{(3)}$	7	$-\Phi$	$\Phi-1$	1	-1
$D^{(4)}$	9	-1	-1	0	1
$D^{(5)}$	11	1	1	-1	-1
$D^{(6)}$	13	Φ	$1-\Phi$	1	1
$D^{(7)}$	15	0	0	0	-1
$D^{(8)}$	17	$-\Phi$	$\Phi-1$	-1	1
$D^{(9)}$	19	-1	-1	1	-1
$D^{(10)}$	21	1	1	0	1
$D^{(11)}$	23	Φ	$1-\Phi$	-1	-1
$D^{(12)}$	25	0	0	1	1
$D^{(20)}$	41	1	1	-1	1

La ecuación [Ha 62]:

$$a_i = \frac{1}{g} \sum_R \chi_i(\mathcal{R})^* \cdot \chi(\mathcal{R}) \qquad \text{(III.2.2)}$$

nos dice el número de veces, a_i, que una representación Γ_i está contenida en otra Γ, donde $\chi_i(\mathcal{R})$ y $\chi(\mathcal{R})$ son, respectivamente, los caracteres de la transformación $\mathcal{R}$ en ambas representaciones. Su uso nos permite reducir las representaciones del grupo K, dadas en la tabla III.5, en las del grupo I. De esta forma se han obtenido

las reducciones que se dan en la tabla III.6, que coinciden hasta la representación $D^{(6)}$ con las encontradas en la bibliografía [Bo 73].

Tabla III.6.- *Reducción de las representaciones del grupo K en las del grupo I.*

K	I
$D^{(0)}$	A
$D^{(1)}$	T_1
$D^{(2)}$	H
$D^{(3)}$	$T_2 \oplus G$
$D^{(4)}$	$G \oplus H$
$D^{(5)}$	$T_1 \oplus T_2 \oplus H$
$D^{(6)}$	$A \oplus T_1 \oplus G \oplus H$
$D^{(7)}$	$T_1 \oplus T_2 \oplus G \oplus H$
$D^{(8)}$	$T_2 \oplus G \oplus 2H$
$D^{(9)}$	$T_1 \oplus T_2 \oplus 2G \oplus H$
$D^{(10)}$	$A \oplus T_1 \oplus T_2 \oplus G \oplus 2H$
$D^{(11)}$	$2T_1 \oplus T_2 \oplus G \oplus 2H$
$D^{(12)}$	$A \oplus T_1 \oplus T_2 \oplus 2G \oplus 2H$
$D^{(20)}$	$A \oplus 2T_1 \oplus 2T_2 \oplus 2G \oplus 4H$

De la tabla III.6 se pueden sacar algunas consecuencias inmediatas respecto del desdoblamiento que sufrirán diversos niveles monoelectrónicos. Si tenemos en cuenta que la funciones de los orbitales atómicos con número cuántico *l* se transforman según la representación $D^{(1)}$ del grupo K [Co 77], podemos construir la tabla III.7.

Tabla III.7.- *Desdoblamiento de niveles monoelectrónicos en un entorno de simetría icosaédrica.*

Tipo de nivel	Niveles en entorno icosaédrico
s	a
p	t_1
d	h
f	$t_2 + g$
g	$g + h$
h	$t_1 + t_2 + h$
i	$a + t_1 + g + h$

En esta tabla puede verse que los orbitales *s*, *p* y *d* no se desdoblan por acción del campo icosaédrico, siendo los *f* los primeros que se ven afectados de la forma en que se muestra en la figura III.1.

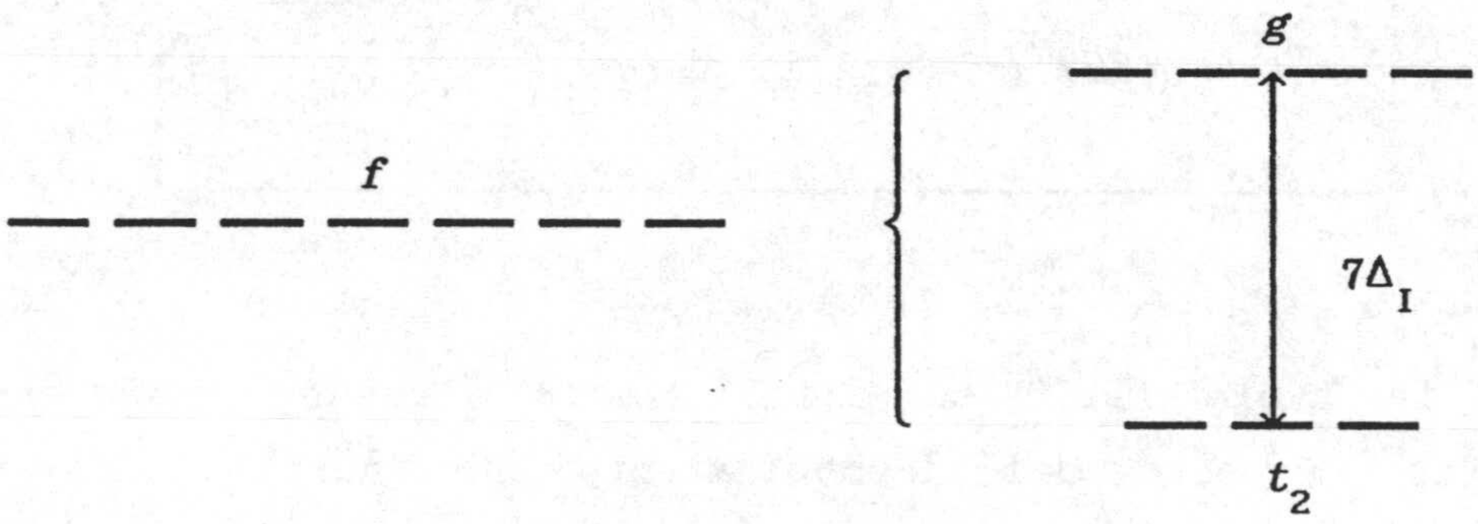


Figura III.1.- *Desdoblamiento de los orbitales f por un campo cristalino icosaédrico.*

La magnitud del desdoblamiento producido por el campo icosaédrico sobre los orbitales *f*, que hacemos igual a $7\Delta_I$, dependerá de la intensidad de éste.

Ya se indicó en el apartado II.6 que cuando la interacción spin-órbita no es despreciable los estados quedan descritos mediante los números J y M, que pueden tomar valores enteros o semienteros. Cuando toman valores semienteros, las funciones de onda se transforman según las representaciones irreducibles de los grupos dobles.

El descenso en simetría desde el grupo K' hasta I', que se recoge en la tabla III.8, se puede obtener del mismo modo que obtuvimos el de K hasta I.

En el siguiente apartado se va a describir, de forma cualitativa y empleando únicamente argumentos de simetría, cómo afecta el campo cristalino icosaédrico a las diversas configuraciones f^n en distintas situaciones con el fin de clasificar los niveles de acuerdo con su simetría. Para ello se utilizarán los resultados obtenidos en el presente apartado.

Tabla III.8.- *Descenso en simetría desde K' hasta I'*

$D^{(J)}$	reducción
$D^{(0)}$	Γ_1
$D^{(1/2)}$	Γ_6
$D^{(1)}$	Γ_2
$D^{(3/2)}$	Γ_8
$D^{(2)}$	Γ_5
$D^{(5/2)}$	Γ_9
$D^{(3)}$	$\Gamma_3 \oplus \Gamma_4$
$D^{(7/2)}$	$\Gamma_7 \oplus \Gamma_9$
$D^{(4)}$	$\Gamma_4 \oplus \Gamma_5$
$D^{(9/2)}$	$\Gamma_8 \oplus \Gamma_9$
$D^{(5)}$	$\Gamma_2 \oplus \Gamma_3 \oplus \Gamma_5$
$D^{(11/2)}$	$\Gamma_6 \oplus \Gamma_8 \oplus \Gamma_9$
$D^{(6)}$	$\Gamma_1 \oplus \Gamma_2 \oplus \Gamma_4 \oplus \Gamma_5$
$D^{(13/2)}$	$\Gamma_6 \oplus \Gamma_7 \oplus \Gamma_8 \oplus \Gamma_9$
$D^{(7)}$	$\Gamma_2 \oplus \Gamma_3 \oplus \Gamma_4 \oplus \Gamma_5$
$D^{(15/2)}$	$\Gamma_8 \oplus 2\Gamma_9$
$D^{(8)}$	$\Gamma_3 \oplus \Gamma_4 \oplus 2\Gamma_5$
$D^{(17/2)}$	$\Gamma_7 \oplus \Gamma_8 \oplus 2\Gamma_9$
$D^{(9)}$	$\Gamma_2 \oplus \Gamma_3 \oplus 2\Gamma_4 \oplus \Gamma_5$
$D^{(19/2)}$	$\Gamma_6 \oplus \Gamma_7 \oplus \Gamma_8 \oplus 2\Gamma_9$
$D^{(10)}$	$\Gamma_1 \oplus \Gamma_2 \oplus \Gamma_3 \oplus \Gamma_4 \oplus 2\Gamma_5$
$D^{(21/2)}$	$\Gamma_6 \oplus 2\Gamma_8 \oplus 2\Gamma_9$
$D^{(11)}$	$2\Gamma_2 \oplus \Gamma_3 \oplus \Gamma_4 \oplus \Gamma_5$
$D^{(23/2)}$	$\Gamma_6 \oplus \Gamma_7 \oplus 2\Gamma_8 \oplus \Gamma_9$
$D^{(12)}$	$\Gamma_1 \oplus \Gamma_2 \oplus \Gamma_3 \oplus 2\Gamma_4 \oplus 2\Gamma_5$
$D^{(20)}$	$\Gamma_1 \oplus 2\Gamma_2 \oplus 2\Gamma_3 \oplus 2\Gamma_4 \oplus \Gamma_5$

III.3.- SIMETRIA DE LOS ESTADOS ATOMICOS EN UN CAMPO CRISTALINO ICOSAEDRICO

Veamos de qué forma podemos obtener las especies de simetría de los estados atómicos en presencia de un campo cristalino de simetría icosaedrica. La manera de proceder dependerá de las interacciones que estén presentes y de sus intensidades relativas. En primer lugar despreciaremos la interacción spin-órbita y estudiaremos los dos casos límites que se pueden presentar según cuál sea la interacción predominante, bien la repulsión electrónica o bien la interacción entre el ion central y el campo cristalino. En una segunda etapa tendremos en cuenta la interacción spin-órbita. En resumen, los casos que vamos a considerar son los siguientes: (a) $\mathcal{H}_E \gg \mathcal{V}$, (b) $\mathcal{V} \gg \mathcal{H}_E$, (c) $\mathcal{H}_E \gg \mathcal{H}_{SO} \gg \mathcal{V}$, (d) $\mathcal{H}_E \gg \mathcal{V} \gg \mathcal{H}_{SO}$.

(a) $\mathcal{H}_E \gg \mathcal{V}$:

Consideremos un ion metálico libre, si despreciamos la interacción spin-órbita, éste poseerá una serie de multipletes, ^{2S+1}L. Dentro de cada uno de estos multipletes, las funciones de los 2L+1 estados con un mismo valor de M_S son base de la representación $\mathcal{D}^{(L)}$ del grupo K. Si el átomo se ve sometido a un campo cristalino icosaédrico, las funciones de onda de sus estados pasan a ser base de las representaciones irreducibles del grupo I. De esta manera, si tenemos en cuenta el descenso en simetría desde el grupo K hasta el I, podemos predecir de forma cualitativa los desdoblamientos que sufrirán los multipletes del ion en presencia de un campo icosaédrico, siendo la intensidad de éste pequeña en comparación con la repulsión electrónica.

En la figura III.2 se muestran los desdoblamientos producidos por un campo icosaédrico en diversos multipletes atómicos; tales desdoblamientos tienen lugar a la vista de los resultados expuestos en la tabla III.6. En dicha figura podemos ver que la multiplicidad de los niveles no se ve afectada por el campo cristalino, ya que éste no depende de las coordenadas de spin.

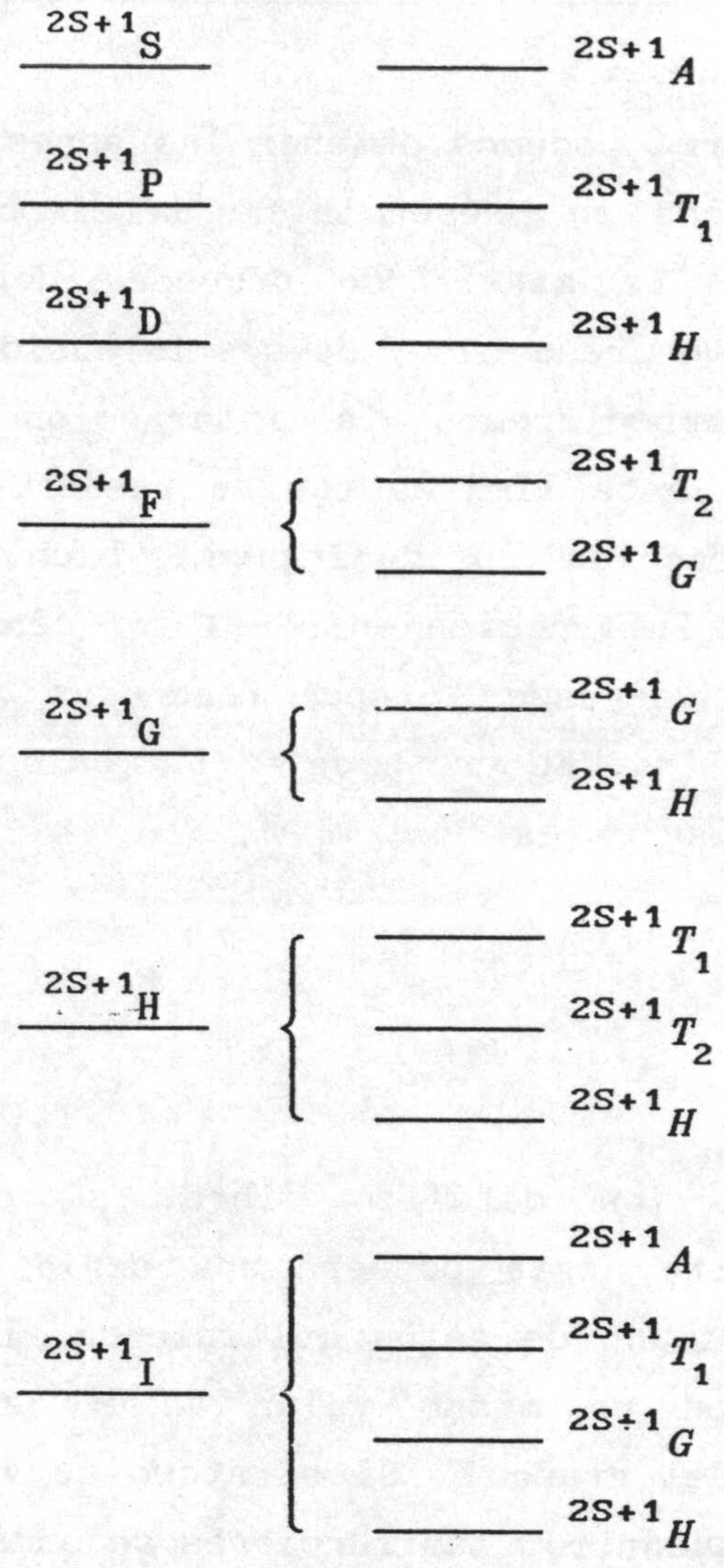


Figura III.2.- *Desdoblamiento de multipletes por un campo cristalino icosaédrico débil.*

(b) $\mathcal{V} \gg \mathcal{H}_E$:

El efecto del campo cristalino icosaédrico sobre un ion cuyos últimos electrones se encuentran en orbitales *f*, es producir el desdoblamiento de los siete orbitales *f* en cuatro orbitales *g* y tres t_2, como puede verse en la figura III.1. Con lo cual,

aparecerán varios niveles de energía como consecuencia de la diferentes formas en que se pueden repartir los electrones en dichos orbitales. Así, si partimos de la configuración f^N, el número de niveles $t_2^{N-m}g^m$ posibles es N+1 si $1 \leq N \leq 6$, 7 si N=7,8 y 15-N si $9 \leq N \leq 14$.

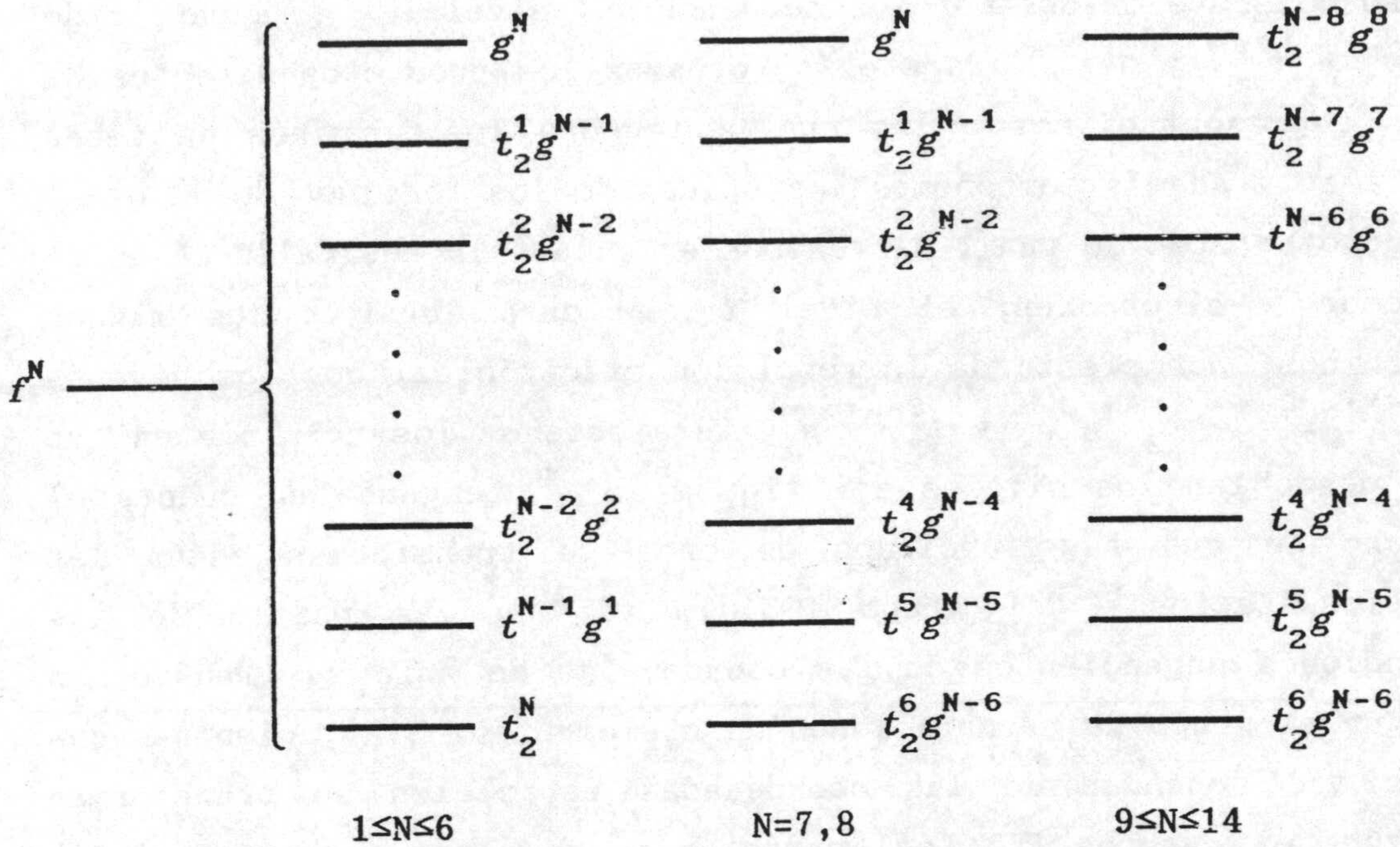


Figura III.3.- *Desdoblamiento de configuraciones f^N por un un campo cristalino de simetría icosaédrica.*

La repulsión electrónica provocará el desdoblamiento de cada nivel $t_2^{N-m}g^m$. Aunque es más complicado que en el caso del campo cristalino débil considerado en (a), también es posible clasificar los términos resultantes según sus especies de simetría. Así los estados de los términos provenientes de la configuración $t_2^{N-m}g^m$ se transformarán según las representaciones irreducibles del grupo I contenidas en el producto directo $T_2^{N-m} \otimes G^m$.

La mayor dificultad se presenta a la hora de determinar la multiplicidad de estos términos. Para ello puede utilizarse el método de la simetría decreciente de Bethe [Be 29b]. Sin embargo,

aunque este método es fácil de aplicar en los grupos cúbicos y tetraédrico es difícil de llevar a la práctica en el icosaédrico por la elevada dimensión de algunas de sus representaciones irreducibles. Se han descrito diversos procedimientos para clasificar términos [Fo 72, Hy 75, Mc 77,Gu 87,Ki 87,Cu 60,Wy 66,Ju 67,Fl 80,Fl 83], los cuales fundamentalmente se han usado para configuraciones de átomos libres. Lo más cómodo en nuestro caso consiste en obtener los términos del nivel $t_2^{N-m}g^m$ a partir de los de t_2^{N-m} y de g^m. Para ello formamos los productos directos de las representaciones a las que pertenecen los términos de ambos niveles y además componemos los spines de los términos de un nivel y de otro; con lo cual, si tenemos en cuenta la equivalencia entre huecos y electrones, el nivel $t_2^{N-m}g^m$ dará lugar a los mismos términos, por efecto de la repulsión electrónica, que los niveles $t_2^{6-N+m}g^{8-m}$, $t_2^{N-m}g^{8-m}$ y $t_2^{6-N+m}g^m$. Para obtener los términos en que se desdoblan los niveles del tipo t_2^n o g^n tengamos en cuenta el hecho de que sus funciones de onda se transforman según las representaciones del grupo I⊗S(n), ya que las partes de las funciones dependientes de las coordenadas de spin se transforman según el grupo de permutaciones de n elementos, S(n), mientras que las que dependen de las coordenadas espaciales se transforman según el grupo I. Los caracteres de las representaciones irreducibles del grupo I⊗S(n) vienen dadas por la siguiente ecuación [Ch 89]:

$$\chi(R,\overline{\Gamma},\Gamma) = \frac{1}{n!}\sum_{\rho\in S(n)} h_\rho \cdot \chi^{\overline{\Gamma}}(\rho)\left\{ \prod_{i=1}^{n} \left[\chi^{\Gamma}(R^i) \right]^{b_i} \right\} \qquad \text{(III.3.1)}$$

a partir de la cual podemos obtener el carácter de la transformación R en una de las representaciones de I⊗S(n), representación de la que son base las funciones de los estados cuyas partes dependientes de las coordenadas espaciales son base de la representación Γ del grupo I, mientras que las partes dependientes de las coordenadas de spin son base de la

representación irreducible $\overline{\Gamma}$ del grupo de permutaciones de n elementos, S(n). En dicha ecuación h_ρ y $\chi^{\overline{\Gamma}}(\rho)$ son, respectivamente, el orden y el caracter de la clase ρ en la representación $\overline{\Gamma}$ de S(n), b_i es el número de ciclos de longitud i en las diferentes permutaciones de n elementos, mientras que $\chi^{\Gamma}(R^i)$ es el caracter del elemento R^i en la representación irreducible Γ del grupo I. En nuestro caso $\Gamma=T_2,G$ mientras que, por otra parte, la representación $\overline{\Gamma}$ del grupo S(n) determina la multiplicidad, 2S+1, de los términos [Ch 87].

Para n=2 la ecuación III.3.1 da lugar a las siguientes ecuaciones ya conocidas:

$$\chi(R,\text{singlete},\Gamma) = (1/2)\left\{\left[\chi^{\Gamma}(R)\right]^2 + \chi^{\Gamma}(R^2)\right\} \qquad \text{(III.3.2)}$$

$$\chi(R,\text{triplete},\Gamma) = (1/2)\left\{\left[\chi^{\Gamma}(R)\right]^2 - \chi^{\Gamma}(R^2)\right\} \qquad \text{(III.3.3)}$$

mientras que para los siguientes valores de n tenemos [Fo 72]:

n=3:

$$\chi(R,\text{doblete},\Gamma)=(1/3)\left\{\left[\chi^{\Gamma}(R)\right]^3 - \chi^{\Gamma}(R^3)\right\} \qquad \text{(III.3.4)}$$

$$\chi(R,\text{cuartete},\Gamma)=(1/6)\left\{\left[\chi^{\Gamma}(R)\right]^3 - 3\cdot\chi^{\Gamma}(R)\cdot\chi^{\Gamma}(R^2) + 2\chi(R^3)\right\}$$

$$\text{(III.3.5)}$$

n=4:

$$\chi(R,\text{singlete},\Gamma)=(1/12)\left\{\left[\chi^{\Gamma}(R)\right]^4 - 4\cdot\chi^{\Gamma}(R)\cdot\chi^{\Gamma}(R^3) + 3\left[\chi^{\Gamma}(R^2)\right]^2\right\}$$

$$\text{(III.3.6)}$$

$$\chi(R,\text{triplete},\Gamma)=(1/8)\left\{\left[\chi^{\Gamma}(R)\right]^4 - 2\left[\chi^{\Gamma}(R)\right]^2\chi^{\Gamma}(R^2) + 2\chi^{\Gamma}(R^4) - \left[\chi(R^2)\right]^2\right\} \qquad \text{(III.3.7)}$$

$$\chi(R,\text{quintete},\Gamma)=(1/24)\left\{\left[\chi^{\Gamma}(R)\right]^4 - 6\left[\chi^{\Gamma}(R)\right]^2\chi^{\Gamma}(R^2) + 8\cdot\chi^{\Gamma}(R)\cdot\chi^{\Gamma}(R^3) - 6\cdot\chi^{\Gamma}(R^4) + 3\left[\chi^{\Gamma}(R^2)\right]^2\right\} \qquad \text{(III.3.8)}$$

De estas ecuaciones obtenemos los caracteres de las distintas representaciones de I⊗S(n) correspondientes a $\Gamma=T_2, G$. Éstas se dan en la tabla III.9, en la que también se pueden ver sus respectivas reducciones en representaciones irreducibles de I.

Tabla III.9.- *Caracteres de varias representaciones de* I⊗S(n)

n	Γ	2S+1($\bar{\Gamma}$)	E	$12C_5^1$	$12C_5^2$	$20C_3$	$15C_2$	reducción
2	T_2	1	6	1	1	1	2	$A \oplus H$
2	T_2	3	3	1-Φ	Φ	0	-1	T_2
2	G	1	10	0	0	1	2	$A \oplus G \oplus H$
2	G	3	6	1	1	0	-2	$T_1 \oplus T_2$
3	T_2	2	8	1-Φ	Φ	-1	0	$T_2 \oplus H$
3	T_2	4	1	1	1	1	1	A
3	G	2	20	0	0	-1	0	$T_1 \oplus T_2 \oplus G \oplus 2H$
3	G	4	4	-1	-1	1	0	G
4	T_2	1	6	1	1	1	1	$A \oplus H$
4	T_2	3	3	1-Φ	Φ	0	-1	T_2
4	T_2	5	0	0	0	0	0	—
4	G	1	20	0	0	-1	4	$A \oplus G \oplus 3H$
4	G	3	15	0	0	0	-1	$T_1 \oplus T_2 \oplus G \oplus H$
4	G	5	1	1	1	1	1	A

De los anteriores resultados podemos concluir que los diferentes niveles t_2^n y g^n se desdoblarán de la forma en que se indica en la tabla III.10. Cuando un término aparece más de una vez, el número de veces que se repite se indica debajo de él.

Tabla III.10.- *Desdoblamientos de los niveles* t_2^n *y* g^n.

nivel	términos
t_2^1, t_2^5	$^2T_2$
g^1, g^7	^2G
t_2^2, t_2^4	^1A ^1H $^3T_2$
g^2, g^6	^1A ^1G ^1H $^3T_1$ $^3T_2$
t_2^3	$^2T_2$ ^2H ^4A
g^3, g^5	$^2T_1$ $^2T_2$ ^2G $^2H_2$ ^4G
g^4	^1A ^1G $^1H_3$ $^3T_1$ $^3T_2$ ^3G ^3H ^5A

Determinemos ahora los términos en que se desdoblan los niveles del tipo $t_2^{N-m}g^m$. Consideremos el ejemplo del $t_2^2g^1$; en primer lugar formamos los productos directos de las representaciones de acuerdo con las cuales se transforman los términos procedentes de t_2^1 y de g^1, que según las tablas III.3 y III.10 son:

$$(A \oplus H) \otimes G = T_1 \oplus T_2 \oplus G \oplus G \oplus H \oplus H \qquad \text{(III.3.9)}$$

$$T_2 \otimes G = T_1 \oplus G \oplus H \qquad \text{(III.3.10)}$$

A continuación componemos los spines de los términos procedentes

de un nivel y del otro: los términos ${}^1A$ y ${}^1H$ de t_2^2 tienen spin nulo, S=0, mientras que el término ${}^2G$ de g^1 tiene S=1/2, con lo cual el spin resultante será 1/2 y los términos cuyas simetrías son las que aparecen en la ecuación (III.3.9) serán dobletes:

$$ {}^2T_1 \quad {}^2T_2 \quad {}^2G_2 \quad {}^2H_2 $$

Por otra parte, el término ${}^3T_2$ de t_2^2 tiene S=1, con lo que al componerlo con el spin de ${}^2G$ obtendremos los spines S=1/2, 3/2, lo que dará lugar a los siguientes términos:

$$ {}^2T_1 \quad {}^2G \quad {}^2H \quad {}^4T_1 \quad {}^4G \quad {}^4H $$

En resumen, el nivel $t_2^2 g^1$ se desdoblará en:

$$ t_2^2 g^1 \longrightarrow {}^2T_{1_2} \quad {}^2T_2 \quad {}^2G_3 \quad {}^2H_3 \quad {}^4T_1 \quad {}^4G \quad {}^4H $$

Pudiendo comprobarse que la suma de los estados de todos estos términos es 120, número que se obtiene sumando los productos de las multiplicidades por las dimensiones de las representaciones de los términos. Esta cantidad coincide con el producto del número de estados de t_2^2 y de g^1: $\binom{6}{2}\cdot\binom{8}{1}=15\cdot 8=120$. De esta forma hemos podido comprobar los resultados obtenidos, los cuales vienen recogidos en la tabla III.11.

Tabla III.11.- *Desdoblamiento de los niveles* $t_2^{N-m} g^m$.

niveles	términos
$t_2^1 g^1$, $t_2^5 g^7$, $t_2^1 g^7$, $t_2^5 g^1$	$^1T_1$ ^1G ^1H ^3G ^3H
$t_2^2 g^1$, $t_2^4 g^7$, $t_2^2 g^7$, $t_2^4 g^1$	$^2T_1$ $^2T_2$ ^2G ^3H $^4T_1$ ^4G ^4H
$t_2^1 g^2$, $t_2^5 g^6$, $t_2^1 g^6$, $t_2^5 g^2$	^2A $^2T_1$ $^2T_2$ ^2G ^2H ^4A $^4T_2$ ^4G ^4H
$t_2^2 g^2$, $t_2^4 g^6$, $t_2^2 g^6$, $t_2^4 g^2$	^1A $^1T_1$ $^1T_2$ ^1G ^1H ^3A $^3T_1$ $^3T_2$ ^3G ^3H ^5A $^5T_2$ ^5G ^5H
$t_2^3 g^1$, $t_2^3 g^7$	$^1T_1$ $^1T_2$ ^1G ^1H $^3T_1$ $^3T_2$ ^3G ^3H ^5G
$t_2^1 g^3$, $t_2^5 g^5$, $t_2^1 g^5$, $t_2^5 g^3$	^1A $^1T_1$ $^1T_2$ ^1G ^1H ^3A $^3T_1$ $^3T_2$ ^3G ^3H $^5T_1$ ^5G ^5H

UNIVERSIDAD DE GRANADA
7 MAYO 1991
COMISION DE DOCTORADO

Tabla III.11(cont.).- *Desdoblamiento de los niveles* $t_2^{N-m} g^m$.

niveles	términos
$t_2^3 g^2$, $t_2^3 g^6$	$^2A_2$ $^2T_1$ $^2T_2$ $^2G_8$ $^2H_{11}$ $^4A_2$ $^4T_1$ $^4T_2$ $^4G_4$ $^4H_5$ $^6T_1$ $^6T_2$
$t_2^2 g^3$, $t_2^4 g^5$, $t_2^2 g^5$, $t_2^4 g^3$	$^2A_3$ $^2T_1$ $^2T_2$ $^2G_{13}$ $^2H_{16}$ ^4A $^4T_1$ $^4T_2$ $^4G_7$ $^4H_8$ $^6T_1$ ^6G ^6H
$t_2^1 g^4$, $t_2^5 g^4$	^2A $^2T_1$ $^2T_2$ $^2G_7$ $^2H_8$ ^4A $^4T_1$ $^4T_2$ $^4G_3$ $^4H_4$ $^6T_2$
$t_2^3 g^3$, $t_2^3 g^5$	$^1A_3$ $^1T_1$ $^1T_2$ $^1G_{12}$ $^1H_{13}$ $^3A_3$ $^3T_1$ $^3T_2$ $^3G_{15}$ $^3H_{18}$ $^5T_1$ $^5T_2$ $^5G_4$ $^5H_5$ ^7G

Tabla III.11(cont.).- *Desdoblamiento de los niveles* $t_2^{N-m} g^m$.

niveles	términos
$t_2^2 g^4$, $t_2^4 g^4$	$^1A_5$ $^1T_1{}_6$ $^1T_2{}_6$ $^1G_{11}$ $^1H_{16}$ $^3A_2$ $^3T_1{}_{11}$ $^3T_2{}_{12}$ $^3G_{13}$ $^3H_{15}$ $^5A_2$ $^5T_1{}_3$ $^5T_2{}_2$ $^5G_3$ $^5H_5$ $^7T_2$
$t_2^3 g^4$	$^2A_6$ $^2T_1{}_{15}$ $^2T_2{}_{15}$ $^2G_{20}$ $^2H_{24}$ $^4A_4$ $^4T_1{}_7$ $^4T_2{}_8$ $^4G_{10}$ $^4H_{15}$ $^6A_1$ $^6T_1{}_1$ $^6T_2{}_2$ $^6G_1$ $^6H_2$ ^8A

(c) $\mathcal{H}_E \gg \mathcal{H}_{SO} \gg \mathcal{V}$

Si suponemos el caso en que la interacción spin-órbita es lo suficientemente débil como para que podamos hacer uso del acoplamiento LS, las funciones de onda resultantes de este acoplamiento son base de la representación producto directo $D^{(L)} \otimes D^{(S)}$, el cual se reduce en la siguiente serie de Clebsch-Gordan [Ga 78]:

$$D^{(L)} \otimes D^{(S)} = D^{(L-S)} \oplus D^{(L-S+1)} \oplus \ldots \oplus D^{(J)} \oplus \ldots \oplus D^{(L+S)} \qquad \text{(III.3.11)}$$

Lo que dará lugar a un desdoblamiento del multiplete ^{2S+1}L en tantos niveles como representaciones aparezcan en la reducción anterior, que es igual al número de valores de J que aparecen al componer L y S. Con lo cual, las funciones de onda de los estados del nivel $^{2S+1}L_J$ son base de la representación $D^{(J)}$.

El efecto de un campo cristalino icosaédrico, débil comparado con la interacción spin-órbita, sobre el término $^{2S+1}L_J$ será desdoblarlo en tantos niveles como representaciones aparezcan al reducir $D^{(J)}$ en representaciones irreducibles del grupo I'. Tal información se encuentra contenida en la tabla III.8.

(d) $\mathcal{H}_E \gg \mathcal{V} \gg \mathcal{H}_{SO}$

Veamos cómo proceder cuando el campo cristalino es fuerte comparado con la interacción spin-órbita. Como se ha visto en los apartados (a) y (b), la repulsión electrónica y el campo cristalino conjuntamente darán lugar a niveles del tipo $^{2S+1}\Gamma$, siendo Γ una de las representaciones irreducibles del grupo I. Por lo tanto, la parte espacial de las funciones de onda de sus estados serán base de dicha representación, mientras que las que dependen de las coordenadas de spin son base de la representación $D^{(S)}$ del grupo K'. Al tener en cuenta la interacción spin-órbita, las funciones de onda de los estados pasan a ser base de la representación producto directo $\Gamma \otimes D^{(S)}$, la cual es reducible en el grupo I'. De esta forma, por efecto de la interacción spin-órbita, el nivel $^{2S+1}\Gamma$ se desdoblará en tantos niveles como representaciones irreducibles del grupo I' aparezcan en la reducción de $\Gamma \otimes D^{(S)}$, tales representaciones se pueden obtener de los descensos en simetría y de las tablas de productos directos obtenidos en los apartados anteriores.

Para ilustrar los casos (c) y (d) supongamos el multiplete ^6I y veamos de forma cualitativa qué desdoblamientos tendrán lugar en él considerando cada uno de tales casos. En este multiplete L=6 y S=5/2, por lo que la reducción definida por la ecuación III.3.11 tiene la forma:

$$D^{(6)} \otimes D^{(5/2)} = D^{(7/2)} \oplus D^{(9/2)} \oplus D^{(11/2)} \oplus D^{(13/2)} \oplus D^{(15/2)} \oplus D^{(17/2)}$$

En la tabla III.8 se encuentra la reducción de estas representaciones, de manera que los desdoblamientos que son de esperar serán aquellos que se representan en la figura III.4.

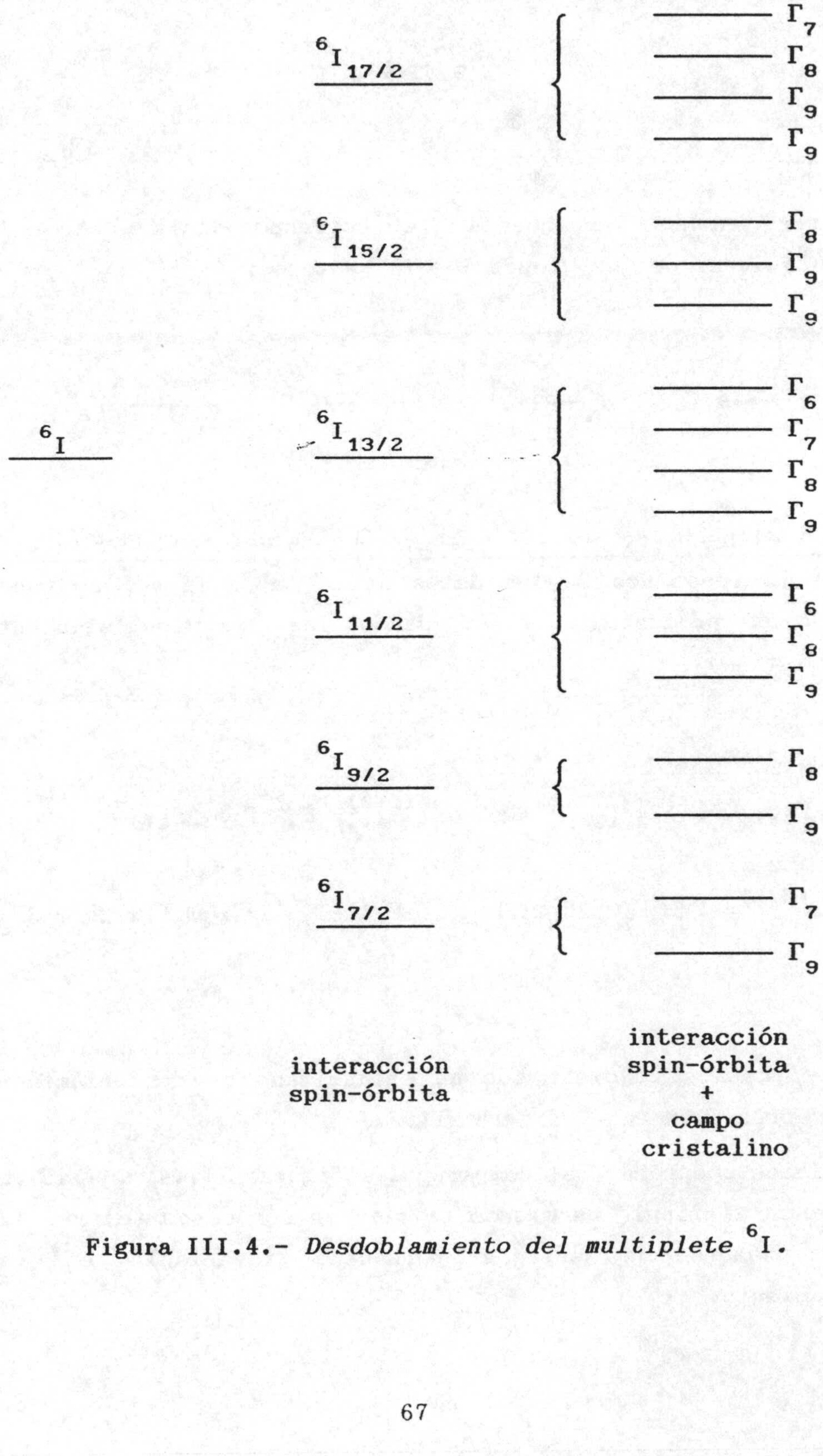


Figura III.4.- *Desdoblamiento del multiplete* ^6I.

Para el caso contrario, en que la interacción del campo cristalino es mayor que la interacción spin-órbita, primeramente habrá que reducir la representación $D^{(6)}$ en representaciones irreducibles de I, según la tabla III.6:

$$D^{(6)} = A \oplus T_1 \oplus G \oplus H$$

Si ahora tenemos en cuenta la correspondencia entre las representaciones de los grupos I e I', esto es:

$$A \longrightarrow \Gamma_1, \quad T_1 \longrightarrow \Gamma_2, \quad G \longrightarrow \Gamma_4, \quad H \longrightarrow \Gamma_5$$

junto con el hecho de que $D^{(5/2)}=\Gamma_9$, como se desprende de la tabla III.8, y haciendo uso de los datos de la tabla III.4, se pueden obtener los productos $\Gamma \otimes D^{(S)}$, dando lugar a los siguientes resultados:

$$\Gamma_1 \otimes D^{(5/2)} = \Gamma_9, \qquad \Gamma_2 \otimes D^{(5/2)} = \Gamma_7 \oplus \Gamma_8 \oplus 2\Gamma_9,$$

$$\Gamma_4 \otimes D^{(5/2)} = \Gamma_6 \oplus \Gamma_7 \oplus 2\Gamma_8 \oplus 2\Gamma_9, \qquad \Gamma_5 \otimes D^{(5/2)} = \Gamma_6 \oplus \Gamma_7 \oplus 2\Gamma_8 \oplus 3\Gamma_9$$

De donde podemos concluir que se producirán los desdoblamientos que se representan en la figura III.5.

Podemos comprobar, al comparar las figuras III.4 y III.5, que se obtienen al final los mismos niveles en los casos (c) y (d), y que el número de estados permanece invariable en cada desdoblamiento.

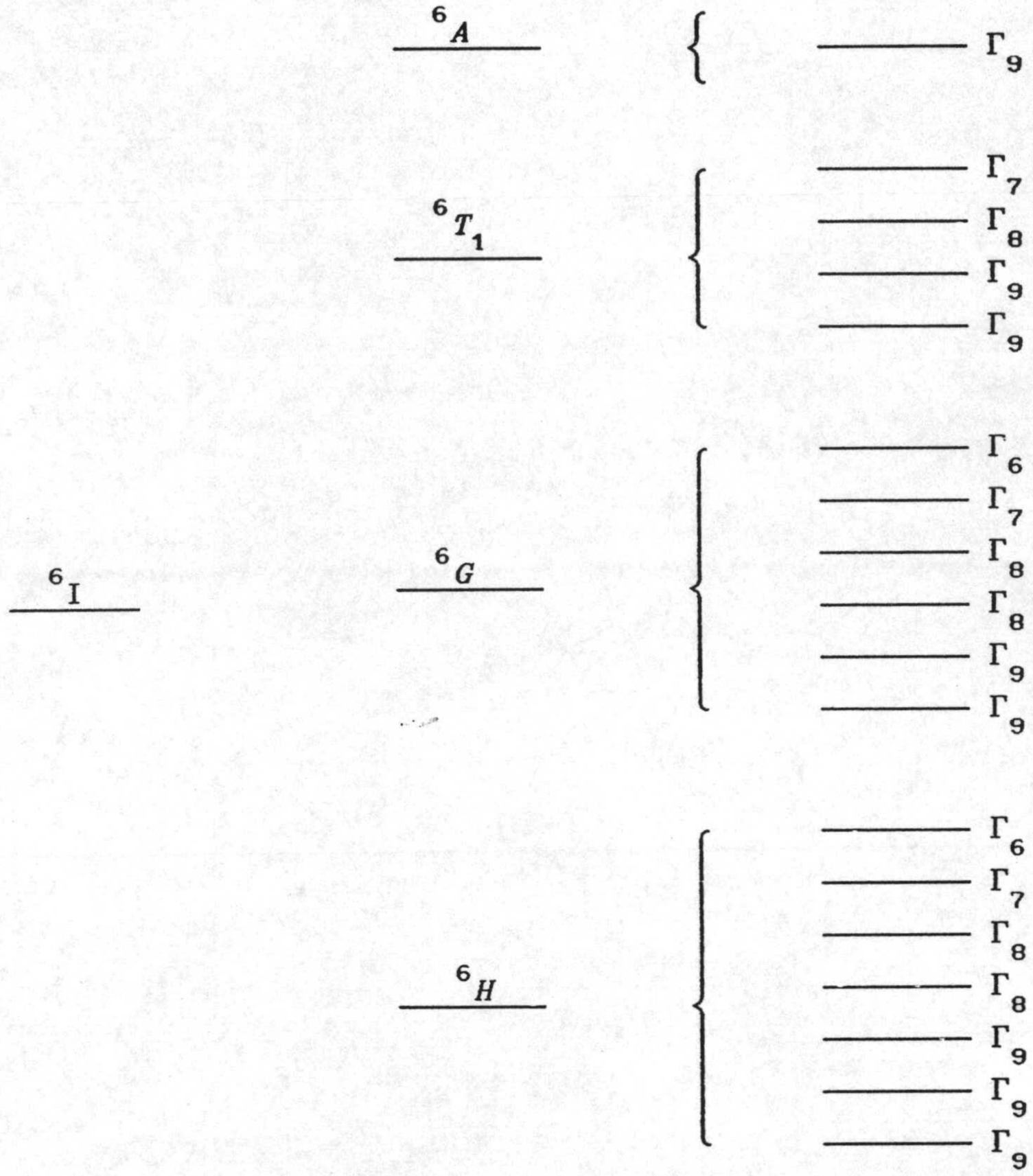


Figura III.5.- *Desdoblamiento del multiplete* ^6I.

CAPITULO IV

METODO PARA LA OBTENCION DE FUNCIONES ADAPTADAS EN SIMETRIA

IV.1.- INTRODUCCION.

La utilización de funciones adaptadas en simetría, es decir, funciones base de las representaciones irreducibles de los grupos puntuales de simetría, es de vital importancia en el tratamiento de gran cantidad de problemas teóricos, entre los que se encuentran los relacionados con la teoría del campo cristalino. El uso de un conjunto base de tales funciones permite diagonalizar, según las representaciones irreducibles del grupo, los operadores que son invariantes a las transformaciones del grupo de simetría, entre los que destaca el operador hamiltoniano.

Se han descrito diversos procedimientos para obtener dichas funciones. A continuación se menciona cómo se han obtenido éstas en los métodos más utilizados:

(1) Como conjuntos ortogonales de derivadas parciales de $1/r$ que tienen la simetría de la representación irreducible deseada. Este método fue ideado simultaneamente por Bethe [Be 29b], con el que calculó armónicos cúbicos hasta l=4, y Elert [El 28]; posteriormente fue formulado por von der Lange y Bethe [La 47] y perfeccionado por Moret-Bailly [Mo 61]. Sus principales desventajas son su laboriosidad y no ser utilizable en grupos dobles, en los que hay representaciones que provienen de aquellas del grupo K' con valores de l semienteros.

(2) Como vectores propios de polinomios homogeneos de los operadores J_+, J_- y J_z que se transformen según la representación trivial del grupo de simetría; es decir, que sean invariantes a las transformaciones de éste. Esta técnica, llamada del operador equivalente, fue esbozada por Kynch [Ky 37], formulada por Stevens [St 52] y aplicada al estudio del efecto del campo cristalino cúbico en los electrones f por Lea y col. [Le 62].

(3) Como vectores propios de operadores de proyección, obtenidos éstos a partir de los caracteres y de las representaciones matriciales de los elementos del grupo [Wi 59,Me 56,Mc 60,Al 57,Al 63, Fo 70,Fo 77]. Así, en la expresión siguiente, $\mathcal{P}^{i}_{ts}$ es el operador que genera una

función que se transforma según la columna t de la representación i:

$$\mathcal{P}^{i}_{ts} \equiv \frac{l_i}{h} \sum_{R} \Gamma^{i}_{ts}(\mathcal{R})^{*} \cdot R, \qquad \text{(IV.1.1)}$$

donde l_i es la dimensión de la representación, h el orden del grupo y $\Gamma^{i}_{ts}(\mathcal{R})^{*}$ el conjugado complejo del elemento de matriz *ts* de la transformación $\mathcal{R}$ en dicha representación. El uso de estos operadores constituye el método standar por su generalidad; sin embargo, tiene el inconveniente de que es muy laboriosa la construcción y aplicación de estos operadores cuando se trabaja con grupos de elevado número de elementos, como es el caso de los cúbicos e icosaédricos, aparte de que se ha de disponer de las representaciones matriciales del grupo en cada una de sus representaciones irreducibles.

Además de éstos se pueden encontrar otros procedimientos en la bibliografía. Así, Kim ha desarrollado un método, basado en el teorema de correspondencia, en el que se requiere disponer de funciones de las coordenadas, adaptadas en simetría, como las que suelen aparecer en las tablas de caracteres de los grupos de simetría [Ki 81a,Ki 81b,Ki 86]. Fieck ha encontrado fórmulas algebraicas para los coeficientes de combinaciones lineales adaptadas en simetría [Fi 77,Fi 78a,Fi 78b].

La obtención de funciones adaptadas en simetría para el grupo icosaédrico utilizando cualquiera de los anteriores métodos es complicado por tratarse de un grupo con gran número de elementos y tener representaciones de elevada dimensión; por lo cual, en este capítulo proponemos un nuevo procedimiento para la obtención de dichas funciones como combinaciones lineales de armónicos esféricos o, en general, de funciones propias del momento angular, $|L\ M_L\rangle$. Dicho método permite obtener expresiones generales sencillas para estas funciones; presenta como inconveniente el no ser utilizable para valores semienteros de L, lo cual es un obstáculo a la hora de resolver algunos problemas en sistemas en los que es necesario tener en cuenta la interacción spin-órbita y

contienen un número impar de electrones.

IV.2.- POTENCIAL CREADO POR UNA PARTICULA

Supongamos una partícula, ε, de carga q_ε, situada en el punto Q de coordenadas $(r_\varepsilon,\vartheta_\varepsilon,\varphi_\varepsilon)$, el potencial que esta partícula origina en el punto P de coordenadas (r,ϑ,φ) (figura IV.1) viene dado por:

$$V_\varepsilon = \frac{q_\varepsilon}{R} \quad . \qquad (IV.2.1)$$

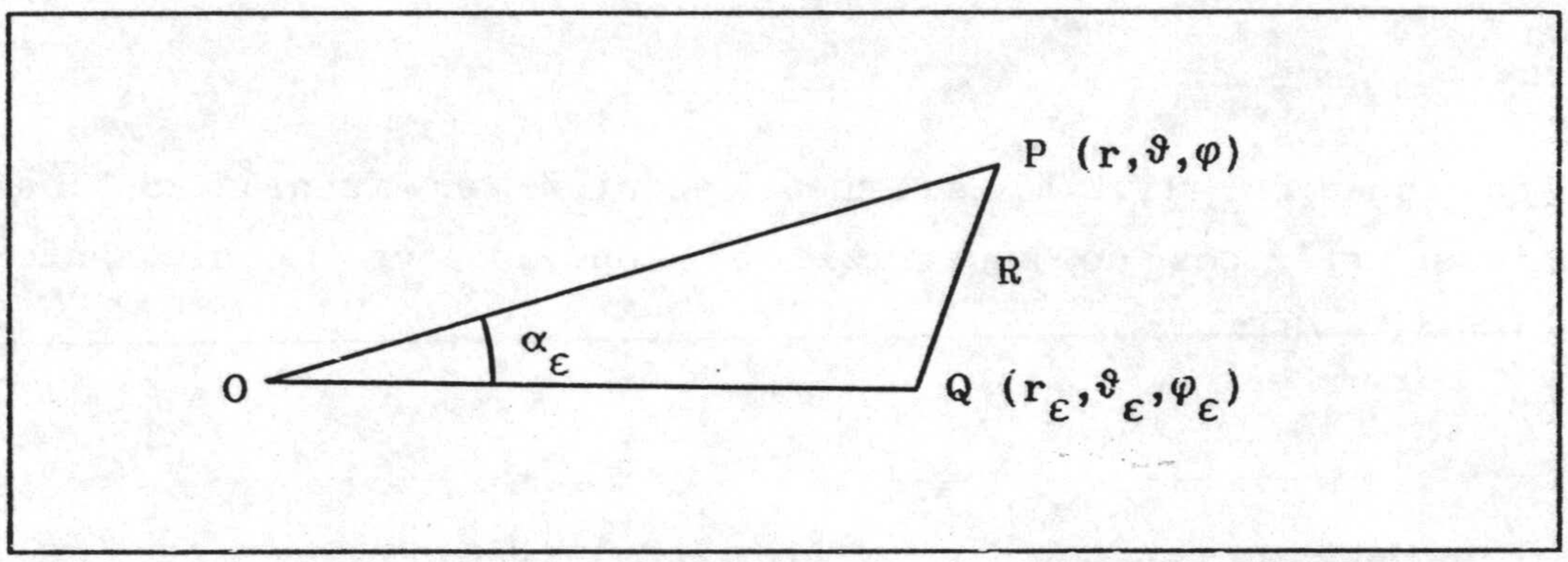


Figura IV.1

El vector $\overrightarrow{QP}$, cuyo módulo es la distancia R, es igual a $\vec{r}-\vec{r}_\varepsilon$, de forma que multiplicado escalarmente consigo mismo da lugar a la siguiente igualdad:

$$R^2 = r^2 + r_\varepsilon^2 - 2\cdot r\cdot r_\varepsilon\cdot\cos\alpha_\varepsilon, \qquad (IV.2.2)$$

de donde

$$R = r_\varepsilon \left[1 - \frac{2r}{r_\varepsilon}\cos\alpha_\varepsilon + \frac{r^2}{r_\varepsilon^2} \right]^{1/2} . \qquad (IV.2.3)$$

Tengamos en cuenta la relación [Ma 52]:

$$(1 - 2xy + y^2)^{-1/2} = \sum_{l=0}^{\infty} P_l(x)\cdot y^l \qquad (\ |x|\leq 1,\ y<1\ ), \qquad \text{(IV.2.4)}$$

donde $P_l(x)$ es el polinomio de Legendre de grado l. Si consideramos que el punto P es cercano al origen, para que se cumplan las condiciones de la ecuación (IV.2.4), podemos establecer la correspondencia $x \longrightarrow \cos\alpha_\varepsilon$, $y \longrightarrow r/r_\varepsilon$, obteniéndose la siguiente expresión para el potencial V_ε:

$$V_\varepsilon = \frac{q_\varepsilon}{r_\varepsilon} \sum_{l=0}^{\infty} \left[\frac{r}{r_\varepsilon}\right]^l P_l(\cos\alpha_\varepsilon). \qquad \text{(IV.2.5)}$$

La ecuación (IV.2.5) se puede escribir en función de los armónicos esféricos de superficie si consideramos la siguiente ecuación [Ga 78]:

$$P_l(\cos\alpha_\varepsilon) = \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^{m=l} Y_l^{m*}(\vartheta_\varepsilon,\varphi_\varepsilon)\cdot Y_l^m(\vartheta,\varphi). \qquad \text{(IV.2.6)}$$

De manera que eligiendo un sistema de unidades en el que la relación $q_\varepsilon/r_\varepsilon$ valga la unidad y sustituyendo la ecuación (IV.2.6) en la (IV.2.5) obtenemos:

$$V_\varepsilon = \sqrt{4\pi} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{r^l}{\sqrt{2l+1}}\ V_\varepsilon^{(l)}, \qquad \text{(IV.2.7)}$$

donde la función $V_\varepsilon^{(l)}$ queda definida mediante:

$$V_\varepsilon^{(l)} = \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} \sum_{m=-l}^{m=l} Y_l^{m*}(\vartheta_\varepsilon,\varphi_\varepsilon)\cdot Y_l^m(\vartheta,\varphi) \qquad \text{(IV.2.8)}$$

IV.3.- CONJUNTOS INVARIANTES DE PARTICULAS

Sea $\Omega^{(n)}$ un conjunto de n partículas situadas en un sistema de coordenadas, de forma que la posición de cada partícula $\epsilon \in \Omega^{(n)}$ se puede especificar mediante un vector $\vec{r}_\epsilon$.

Supongamos que $\Omega^{(n)}$ es invariante a las transformaciones del grupo de simetría $\mathcal{G}$; con lo cual, en $\Omega^{(n)}$ podemos establecer clases de partículas equivalentes entre sí respecto de las transformaciones de dicho grupo, de tal forma que si dos partículas, ν y ξ, pertenecen a una misma clase, existirá una o varias transformaciones, R, del grupo $\mathcal{G}$ que lleve a una de las partículas a ocupar la posición de la otra. Así, si la transformación R lleva a la partícula ϵ a ocupar la posición de ξ, se cumplirá:

$$\vec{r}_\xi = R \cdot \vec{r}_\nu \ , \qquad \text{(IV.3.1)}$$

donde $\vec{r}_\xi$ y $\vec{r}_\nu$ son los vectores de posición de las partículas ξ y ν respectivamente.

La equivalencia entre partículas respecto de las transformaciones del grupo $\mathcal{G}$ cumple con las siguientes propiedades, las cuales son consecuencia de los axiomas de grupo [Sc 65]:

a) **reflexiva:** cualquier partícula es equivalente a sí misma como consecuencia de que todos los grupos poseen el elemento identidad.

b) **simétrica:** si la partícula ν es equivalente a la ξ, a causa de la transformación R, que cumple $R\nu=\xi$, también ξ es equivalente a ν, ya que si R es elemento de $\mathcal{G}$ también lo es R^{-1}.

c) **transitiva:** si ν es equivalente a ξ ($\xi=R\nu$) y ésta a ζ ($\zeta=R'\xi$), se ha de cumplir que ν es equivalente a ζ, ya que $\zeta=R''\nu$, donde $R''=R'\cdot R$.

La consecuencia de estas propiedades es que el criterio de equivalencia entre partículas realiza una partición de $\Omega^{(n)}$ en

clases disjuntas de elementos equivalentes entre sí [Bi 74]; con lo que el conjunto $\Omega^{(n)}$ estará formado por la unión de varias clases:

$$\Omega^{(n)} = \bigsqcup_t \mathfrak{C}_t \qquad \text{(IV.3.2)}$$

donde $\mathfrak{C}_t$ representa la clase t de elementos equivalentes. En general, la clase $\mathfrak{C}_t$ es invariante a las transformaciones de un grupo $\mathfrak{G}_t$ del que $\mathfrak{G}$ será un subgrupo. El grupo $\mathfrak{G}$ estará formado por los elementos comunes a todos los grupos $\mathfrak{G}_t$ a los que son invariantes cada una de las clases de elementos equivalentes que componen $\Omega^{(n)}$:

$$\mathfrak{G} = \bigsqcap_t \mathfrak{G}_t \qquad \text{(IV.3.3)}$$

La ecuación (IV.3.1) se puede escribir en forma matricial:

$$R\cdot\vec{r}_\nu = \sum_{\mu=1}^{n} \vec{r}_\mu \cdot \Delta(R)_{\mu\nu} \qquad \text{(IV.3.4)}$$

donde

$$\Delta(R)_{\mu\nu} = \begin{cases} 1 \text{ si } \vec{r}_\mu = R\cdot\vec{r}_\nu \\ 0 \text{ si } \vec{r}_\mu \neq R\cdot\vec{r}_\nu \end{cases} \qquad \text{(IV.3.5)}$$

con lo cual, los vectores $\vec{r}_\varepsilon$ son base de una representación, Δ, del grupo $\mathfrak{G}$ de dimensión n (número de partículas que componen Ω^n), formada por matrices cuyos elementos son $\Delta_{\mu\nu}(R)$. Esta representación es ortogonal, ya que se cumple:

$$\Delta(R^{-1})_{\nu\mu}=1 \quad \text{si} \quad \Delta(R)_{\mu\nu}=1$$
$$\Delta(R^{-1})_{\nu\mu}=0 \quad \text{si} \quad \Delta(R)_{\mu\nu}=0, \qquad \text{(IV.3.6)}$$

las cuales son consecuencia, respectivamente, de las siguientes condiciones:

$$R^{-1}\cdot\vec{r}_\nu = r_\mu \qquad \text{si} \qquad R\cdot\vec{r}_\mu = \vec{r}_\nu \tag{IV.3.7}$$

$$R^{-1}\cdot\vec{r}_\nu \neq r_\mu \qquad \text{si} \qquad R\cdot\vec{r}_\mu \neq \vec{r}_\nu,$$

por tanto, se ha de cumplir que $\Delta(R)^T=\Delta(R^{-1})$, donde $\Delta(R)^T$ representa la transpuesta de la matriz $\Delta(R)$.

Los caracteres de la representación Δ se obtienen sin necesidad de escribir explícitamente las matrices que la componen, ya que el carácter de R en dicha representación es igual al número de partículas de $\Omega^{(n)}$ que conservan sus posiciones cuando aplicamos la transformación R. Esto es consecuencia de que si en una reflexión o rotación, R, la partícula ε pasa a ocupar la posición en la que antes se encontraba otra partícula, ξ, el elemento de la diagonal principal perteneciente a la fila ε de la matriz $\Delta(R)$ será nulo; por el contrario, dicho elemento será la unidad cuando la partícula ε se transforme en sí misma. Una partícula se transformará en sí misma, por acción de una reflexión o rotación, cuando esté contenida en el eje o plano respectivamente. Así, el carácter de una rotación o reflexión será igual al número de partículas contenidas en el eje o plano respectivamente.

La representación Δ del grupo $\mathcal{G}$ generada por $\Omega^{(n)}$ estará diagonalizada en bloques; así, para cualquier elemento R de $\mathcal{G}$:

$$\Delta(R) = \begin{bmatrix} \Delta_1(R) & & & 0 \\ & \Delta_2(R) & & \\ & & \ddots & \\ 0 & & & \Delta_t(R) \\ & & & \ddots \end{bmatrix} \tag{IV.3.8}$$

Esto es consecuencia de que partículas pertenecientes a diferentes clases no se transforman entre sí, es decir:

$$\Delta(R)_{\mu\nu} = 0 \quad \text{si} \quad \mu \in \mathfrak{C}_r, \quad \nu \in \mathfrak{C}_s \quad \text{y} \quad \mathfrak{C}_r \neq \mathfrak{C}_s \qquad \text{(IV.3.9)}$$

con lo que aparecerán tantos bloques diagonales en $\Delta(R)$ como clases de partículas equivalentes compongan $\Omega^{(n)}$; así, $\Delta_t(R)$ será la representación del elemento R del grupo $\mathcal{G}$ generada por la clase $\mathfrak{C}_t$ de partículas equivalentes.

La representación Δ será en general reducible; así, el número de veces, n_i, que la representación irreducible Γ_i, del grupo $\mathcal{G}$, está contenida en Δ viene dada por la siguiente ecuación [Ha 62]:

$$n_i = \frac{1}{g} \sum_R \chi^{(\Gamma_i)}(R)^* \cdot \chi^{(\Delta)}(R) \qquad \text{(IV.3.10)}$$

siendo $\chi^{(\Gamma_i)}(R)$ y $\chi^{(\Delta)}(R)$ los caracteres de la transformación R en las representaciones Γ_i y Δ respectivamente.

Puesto que $\mathfrak{C}_t$ es invariante a las transformaciones del grupo $\mathcal{G}_t$, la representación Δ_t se podrá reducir en representaciones irreducibles de dicho grupo:

$$\Delta_t = \Gamma_{t1} \oplus \Gamma_{t2} \oplus \cdots \oplus \Gamma_{ti} \oplus \cdots \qquad \text{(IV.3.11)}$$

siendo Γ_{ti} la *i*-ésima representación irreducible del grupo $\mathcal{G}_t$.

Al ser $\mathcal{G}$ subgrupo de $\mathcal{G}_t$, cada una de las representaciones Γ_{ti} de $\mathcal{G}_t$ se reducirá en representaciones irreducibles de $\mathcal{G}$:

$$\Gamma_{ti} = \sum_j \Gamma_{tij} \qquad \text{(IV.3.12)}$$

donde Γ_{tij} es la *j*-ésima representación irreducible del grupo $\mathcal{G}$ que procede de la *i*-ésima del grupo $\mathcal{G}_t$.

En lo que sigue, representaremos cada partícula de $\Omega^{(n)}$ bien con un índice "ε" o con dos "$t\varepsilon$". Utilizaremos un subíndice cuando nos refiramos a la partícula como a una cualquiera de las que componen $\Omega^{(n)}$; sin embargo, a veces nos interesará especificar la clase a la que pertenece y en este caso se hará uso de los dos subíndices. Con lo cual, si X_ε representa la función X de la partícula ε del conjunto $\Omega^{(n)}$, $X_{t\varepsilon}$ representará la misma función de la partícula ε perteneciente a la clase $\mathbb{C}_t$ del conjunto $\Omega^{(n)}$.

IV.4.- PROPIEDADES DE LOS CONJUNTOS DE PARTICULAS EQUIVALENTES

Sea $\mathbb{C}_t$ un conjunto de n_t partículas equivalentes, invariante a las transformaciones del grupo $\mathcal{G}_t$, para cada par de partículas ε y ξ deberá de existir al menos una transformación $R \in \mathcal{G}_t$ que cumpla $\varepsilon = R\xi$.

Tomando en $\mathbb{C}_t$ a α_t como partícula de referencia, podemos establecer un homomorfismo [Bi 74] $\hbar$ de los elementos del grupo $\mathcal{G}_t$ sobre las partículas de $\mathbb{C}_t$:

$$\mathcal{G}_t \xrightarrow{\hbar} \mathbb{C}_t \qquad \text{(IV.4.1)}$$

en el que el elemento R se hace corresponder con la partícula β_t si se cumple que $R\alpha_t = \beta_t$ $(R \in \mathcal{G}_t)$, esto es:

$$\hbar(R) = \beta_t \quad \text{si} \quad R\alpha_t = \beta_t \qquad \text{(IV.4.2)}$$

Con lo cual, el "producto" de dos partículas queda definido de la siguiente forma: el producto de las partículas β_t y γ_t es igual a la δ_t, que simbolizamos $\beta_t * \gamma_t = \delta_t$, si se cumple que $R'' = R \cdot R'$, donde R, R' y R'' son tales que $R\alpha_t = \beta_t$, $R'\alpha_t = \gamma_t$ y $R''\alpha_t = \delta_t$. Mediante esta ley de composición interna, el conjunto $(\mathbb{C}_t, *)$ adquiere

estructura de grupo.

El conjunto $\mathcal{N}_t$ de transformaciones de $\mathcal{G}_t$, definido por:

$$\mathcal{N}_t = \left\{ R \in \mathcal{G}_t \mid R\alpha_t = \alpha_t \right\} \qquad \text{(IV.4.3)}$$

es el núcleo del homomorfismo h, con lo cual $\mathcal{N}_t$ es un subgrupo invariante del grupo $\mathcal{G}_t$ [Wi 59]. Es decir, para cualquier elemento R de $\mathcal{G}_t$ se cumple:

$$R^{-1} \cdot \mathcal{N}_t \cdot R = \mathcal{N}_t \qquad \text{(IV.4.4)}$$

El subgrupo invariante $\mathcal{N}_t$ dará lugar a un grupo cociente de $\mathcal{G}_t$, que representaremos por $\mathcal{G}_t/\mathcal{N}_t$, definido por:

$$\mathcal{G}_t/\mathcal{N}_t = \left\{ X \mid X = h^{-1}(\epsilon_t),\ \epsilon_t \in \mathbb{C}_t \right\} \qquad \text{(IV.4.5)}$$

el cual es isomorfo con el conjunto $\mathbb{C}_t$.

Al ser isomorfos $\mathbb{C}_t$ y $\mathcal{G}_t/\mathcal{N}_t$, ambos han de poseer el mismo número de elementos, con lo cual queda establecido que $\mathcal{G}_t/\mathcal{N}_t$ tiene n_t elementos. De esta forma se demuestra que el orden del grupo $\mathcal{G}_t$ cumple:

$$g_t = a \cdot n_t \qquad \text{(IV.4.6)}$$

donde a es un entero igual al número de elementos del subgrupo invariante $\mathcal{N}_t$. Así, el número de partículas equivalentes del conjunto $\mathbb{C}_t$ siempre ha de ser un divisor del orden del grupo $\mathcal{G}_t$.

Según (IV.4.6), el valor máximo que puede tomar n_t es g_t; en este caso el homomorfismo h se convierte en un isomorfismo, en el que cada elemento de $\mathcal{G}_t$ viene representado por una partícula diferente de $\mathbb{C}_t$. De aquí que del conjunto $\mathbb{C}_t$ con g_t elementos podamos obtener toda la información posible acerca del grupo $\mathcal{G}_t$.

En este caso la representación Δ_t generada por $\mathcal{C}_t$ coincide con la representación regular de $\mathcal{G}_t$, cuyas matrices también se pueden obtener de la tabla de multiplicación del grupo [Ha 62]. Como es sabido, la representación regular contiene a cada representación irreducible de $\mathcal{G}_t$ un número de veces igual a la dimensión de esta última.

IV.5.- REPRESENTACION GENERADA POR LAS FUNCIONES $V_\varepsilon^{(l)}$

Cada partícula $\varepsilon \in \Omega^{(n)}$ puede venir definida, además de por su vector de posición $\vec{r}_\varepsilon$, por la expresión del potencial, V_ε, que dicha partícula produce en un punto genérico (r,ϑ,φ) cercano al origen de coordenadas. Con lo cual, las funciones V_ε, definidas por la ecuación (IV.2.5), generan, al igual que los vectores $\vec{r}_\varepsilon$, la representación Δ del grupo $\mathcal{G}$ definida en el apartado IV.3; es decir:

$$R\cdot V_\varepsilon = V_\xi \qquad \text{si} \qquad R\cdot\vec{r}_\varepsilon = \vec{r}_\xi \tag{IV.5.1}$$

Para averiguar qué representación generan los conjuntos de n funciones $V_\varepsilon^{(l)}$ ($\varepsilon \in \Omega^{(n)}$), definidas en la ecuación (IV.2.8), apliquemos una transformación $R\in\mathcal{G}$ a una de dichas funciones; así, según la ecuación (IV.2.8) se cumplirá:

$$R\cdot V_\varepsilon^{(l)} = \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} \sum_{m=-l}^{m=l} Y_l^{m*}(\vartheta_\varepsilon,\varphi_\varepsilon)\cdot\left[\, R\cdot Y_l^m(\vartheta,\varphi)\right] \tag{IV.5.2}$$

de manera que, teniendo en cuenta la ley de transformación de los armónicos esféricos [Ga 78]:

$$R\cdot Y_l^m(\vartheta,\varphi) = \sum_{m'=-1}^{m'=1} D^{(1)}_{m',m}(R)\cdot Y_l^{m'}(\vartheta,\varphi), \qquad \text{(IV.5.3)}$$

y reagrupando los factores, obtenemos:

$$R\cdot V_\varepsilon^{(l)} = \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} \sum_{m'=-1}^{m'=1} Y_l^{m'}(\vartheta,\varphi) \sum_{m=-1}^{m=1} D^{(1)}_{m',m}(R)\cdot Y_l^{m*}(\vartheta_\varepsilon,\varphi_\varepsilon) \qquad \text{(IV.5.4)}$$

Si intercambiamos m y m' y tenemos en cuenta la siguiente propiedad:

$$D^{(1)}_{m',m}(R) = D^{(1)*}_{m\ m},(R^{-1}) \ , \qquad \text{(IV.5.5)}$$

la ecuación (IV.5.4) se transforma en la siguiente:

$$R\cdot V_\varepsilon^{(l)} = \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} \sum_{m=-1}^{m=1} Y_l^m(\vartheta,\varphi)\cdot \left[\ R^{-1}\cdot\ Y_l^m(\vartheta_\varepsilon,\varphi_\varepsilon)\right]^* \ , \qquad \text{(IV.5.6)}$$

donde

$$R^{-1}\cdot Y_l^m(\vartheta_\varepsilon,\varphi_\varepsilon) = Y_l^m(\vartheta_{R\varepsilon},\varphi_{R\varepsilon}) = Y_l^m(\vartheta_\xi,\varphi_\xi), \qquad \text{(IV.5.7)}$$

siendo ξ la partícula en que se transforma la ε cuando se le aplica la transformación R. Resultando:

$$R\cdot V_\varepsilon^{(l)} = V_\xi^{(l)} \qquad \text{si} \qquad R\cdot\vec{r}_\varepsilon = \vec{r}_\xi \ , \qquad \text{(IV.5.8)}$$

lo que demuestra que las funciones $V_{\varepsilon}^{(l)}$ se transforman de la misma forma que las V_{ε}; con lo cual, en conjunto de n funciones $\{V_{\varepsilon}^{(l)} | \varepsilon \in \Sigma^{(n)}\}$ es base de la representación Δ. Sin embargo, según la ecuación (IV.2.8), las funciones $V_{\varepsilon}^{(l)}$ están formadas por combinaciones lineales de armónicos esféricos de orden l, por lo cual no podremos utilizarlas para obtener funciones base de representaciones irreducibles del grupo $\mathcal{G}$ no contenidas en la representación $D^{(l)}$ de K, aunque sí lo estén en Δ.

El conjunto de funciones $V_{t\varepsilon}^{(l)}$ correspondientes a las partículas que componen cada clase de partículas equivalentes, $\mathfrak{C}_t$, generan la representación Δ_t del grupo $\mathcal{G}_t$.

IV.6.- MATRIZ DE GRAM DE LOS CONJUNTOS DE PUNTOS $\mathfrak{C}_t$

Podemos utilizar el criterio de Gram [Vo 82] para determinar, para cada valor de l, el número de funciones $V_{t\varepsilon}^{(l)}$ linealmente independientes en un conjunto $\mathfrak{C}_t$; según dicho criterio, el número de funciones linealmente independientes es igual al rango de la matriz de Gram, $G_t^{(l)}$, cuyos elementos vienen dados por la siguiente integral:

$$(G_t^{(l)})_{\mu\nu} = \langle V_{t\mu}^{(l)} | V_{t\nu}^{(l)} \rangle \qquad \text{(IV.6.1)}$$

La forma explícita de estos elementos de matriz se obtiene sustituyendo (IV.2.8) en (IV.6.1); si tenemos en cuenta las relaciones de ortogonalidad de los armónicos esféricos:

$$\langle Y_l^m(\vartheta,\varphi) | Y_l^{m'}(\vartheta,\varphi) \rangle = \delta_{mm'} \cdot \delta_{ll'} \qquad \text{(IV.6.2)}$$

se llega a

$$(G_t^{(l)})_{\mu\nu} = \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^{m=l} Y_l^m(\vartheta_{t\mu},\varphi_{t\mu}) \cdot Y_l^{m*}(\vartheta_{t\nu},\varphi_{t\nu}) \qquad \text{(IV.6.3)}$$

que se puede escribir de forma más compacta en función de los polinomios de Legendre [Ga 78]:

$$(G_t^{(l)})_{\mu\nu} = P_l(\cos\alpha_{t\mu,t\nu}) \qquad \text{(IV.6.4)}$$

donde $\alpha_{t\mu,t\nu}$ es el ángulo formado por los vectores $\vec{r}_{t\mu}$ y $\vec{r}_{t\nu}$. En la ecuación (IV.6.4) puede comprobarse que la matriz de Gram es simétrica y real, ya que los polinomios de Legendre son funciones reales.

Si tenemos en cuenta la definición del producto escalar de dos vectores, obtenemos para los elementos de la matriz de Gram la expresión siguiente:

$$G^{(l)}_{t\mu,t\nu} = P_l(\vec{r}_{t\mu}\cdot\vec{r}_{t\nu}) \qquad \text{(IV.6.5)}$$

El número máximo de funciones $V^{(l)}_{t\varepsilon}$ (ε=1,2,...,n_t) linealmente independientes será igual a 2l+1; es decir, igual al número de armónicos esféricos de grado l. Por tanto, cuando n_t>2l+1 no todas las funciones $V^{(l)}_{t\varepsilon}$ con el mismo valor de l serán linealmente independientes y la matriz de Gram, $G_t^{(l)}$, tendrá determinante nulo.

Por otra parte, la matriz de Gram es invariante a las transformaciones del grupo $\mathcal{G}_t$:

$$\Delta_t(R)\cdot G_t^{(l)}\cdot\left[\Delta_t(R)\right]^{-1} = G_t^{(l)} \qquad \text{(IV.6.6)}$$

En efecto, cuando a $G_t^{(l)}$ la sometemos a una transformación $R \in \mathcal{G}_t$, el elemento $(G_t^{(l)})_{\mu\nu}$ se transforma en el $(G_t^{(l)})_{\mu',\nu'}$, , de forma que los subíndices $t\nu$, $t\mu$, $t\nu'$ y $t\mu'$ son tales que

$$V^{(1)}_{t\nu'} = R\cdot V^{(1)}_{t\nu} \qquad y \qquad V^{(1)}_{t\mu'} = R\cdot V^{(1)}_{t\mu} \tag{IV.6.7}$$

El valor de $(G^{(1)}_t)_{\mu\nu}$, según la ecuación (IV.6.4), únicamente depende del ángulo que forman los vectores $\vec{r}_{t\nu}$ y $\vec{r}_{t\mu}$ y éste no se modificará al aplicar una transformación de simetría, ya que la posición relativa de ambos vectores no se verá afectada.

De la ecuación (IV.6.6) concluimos que $G^{(1)}_t$ conmuta con las matrices $\Delta_t(R)$ (para todo $R \in \mathcal{G}_t$):

$$\Delta_t(R)\cdot G^{(1)}_t = G^{(1)}_t\cdot\Delta_t(R) \tag{IV.6.8}$$

IV.7.- DIAGONALIZACION DE LA MATRIZ DE GRAM

Al ser $G^{(1)}_t$ una matriz simétrica y real, es diagonalizable mediante una transformación ortogonal [Be 64]:

$$O^T_t\cdot G^{(1)}_t\cdot O_t = \Lambda^{(1)}_t \tag{IV.7.1}$$

donde O^T_t es la matriz transpuesta de O_t, que por ser ortogonal cumple $O^T_t = O^{-1}_t$. Como se demostrará más adelante, la matriz O_t no depende del parámetro l, por lo que nos servirá para diagonalizar simultaneamente a todas las matrices $G^{(1)}_t$ (l=1,2,...).

La matriz $\Lambda^{(1)}_t$ es diagonal:

$$\Lambda^{(1)}_t = \begin{pmatrix} \lambda^{(1)}_1 & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & \lambda^{(1)}_2 & 0 & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \lambda^{(1)}_n \end{pmatrix} \tag{IV.7.2}$$

UNIVERSIDAD DE GRANADA
7 MAYO 1991
COMISION DE DOCTORADO

Apliquemos la transformación ortogonal O_t a las matrices de la representación Δ_t:

$$O_t^T \cdot \Delta_t(R) \cdot O_t = \Delta_t'(R) \qquad \text{(IV.7.3)}$$

donde Δ_t' es una representación del grupo $\mathcal{G}$ equivalente a Δ_t.

Puesto que $G_t^{(1)}$ y $\Delta_t(R)$ conmutan, también lo harán sus transformadas $\Lambda_t^{(1)}$ y $\Delta_t'(R)$, ya que:

$$\Delta_t'(R) \cdot \Lambda_t^{(1)} = [\, O_t^T \cdot \Delta_t(R) \cdot O_t][\, O_t^T \cdot G_t^{(1)} \cdot O_t] = O_t^T \cdot \Delta_t(R) \cdot G_t^{(1)} \cdot O_t =$$

$$= O^T \cdot G_t^{(1)} \cdot \Delta_t(R) \cdot O_t = \Lambda_t^{(1)} \cdot \Delta_t'(R), \qquad \text{(IV.7.4)}$$

con lo que se llega a:

$$[\, \Lambda_t^{(1)} \cdot \Delta_t'(R)\,]_{ij} = [\, \Delta_t'(R) \cdot \Lambda_t^{(1)}\,]_{ij} \qquad \text{(IV.7.5)}$$

Si desarrollamos ambos miembros de la anterior ecuación obtenemos

$$[\, \Lambda^{(1)} \cdot \Delta_t'(R)]_{ij} = \sum_p \Lambda_{ip}^{(1)} \cdot \Delta_t'(R)_{pj} = \lambda_i^{(1)} \cdot \Delta_t'(R)_{ij} \qquad \text{(IV.7.6)}$$

$$[\, \Delta_t'(R) \cdot \Lambda_t^{(1)}]_{ij} = \sum_p \Delta_t'(R)_{ip} \cdot \Lambda_{pj}^{(1)} = \lambda_j^{(1)} \cdot \Delta_t'(R)_{ij}\,,$$

por tanto, la ecuación (IV.7.5) se transformará en la siguiente:

$$(\lambda_i^{(1)} - \lambda_j^{(1)}) \cdot \Delta_t'(R)_{ij} = 0 \quad \text{para todo} \quad R \in \mathcal{G}_t; \qquad \text{(IV.7.7)}$$

con lo cual, si $\lambda_i^{(1)} \neq \lambda_j^{(1)}$ se cumplirá que $\Delta_t'(R)_{ij}=0$ y, en

general, $\Delta'_t(R)_{ij} \neq 0$ si $\lambda_i^{(1)} = \lambda_j^{(1)}$. De aquí que si en la matriz $\Lambda_t^{(1)}$ agrupamos los valores propios que sean iguales a lo largo de la diagonal principal, las matrices $\Delta'_t(R)$ estarán diagonalizadas en bloques:

$$\Delta'_t(R) = \begin{pmatrix} \Gamma_{t1}(R) & & & 0 \\ & \Gamma_{t2}(R) & & \\ & & \ddots & \\ 0 & & & \Gamma_{tk}(R) \end{pmatrix} \qquad \text{(IV.7.8)}$$

en dicha matriz habrá un bloque para cada valor propio diferente de $\Lambda_t^{(1)}$. La dimensión de la submatriz $\Gamma_{ti}(R)$ es igual a la multiplicidad de su correspondiente valor propio asociado, $\lambda_i^{(1)}$. En cuanto a la matriz, $\Lambda_t^{(1)}$, se podrá escribir de la siguiente forma:

$$\Lambda_t^{(1)} = \begin{pmatrix} \lambda_1^{(1)} \cdot E_1 & & & 0 \\ & \lambda_2^{(1)} \cdot E_2 & & \\ & & \ddots & \\ 0 & & & \lambda_k^{(1)} \cdot E_k \end{pmatrix} \qquad \text{(IV.7.9)}$$

donde E_i es la matriz unidad de dimensión igual a la multiplicidad de $\lambda_i^{(1)}$.

Cada conjunto de matrices $\Gamma_{ti}(R)$ $(R=R_1,R_2,\ldots)$ constituye una representación irreducible del grupo $\mathcal{G}_t$. En efecto, según el lema de Schur, un conjunto de matrices constituye una representación irreducible de un determinado grupo cuando todas ellas conmutan con una matriz múltiplo de la matriz unidad [Wi 59]. La ecuación (IV.7.5) se puede escribir, para cada una de las submatrices que componen $\Lambda_t^{(1)}$ y $\Delta'_t(R)$, en la forma:

$$(\lambda_i^{(1)} E_i)\, \Gamma_{ti}(R) = \Gamma_{ti}(R)\, (\lambda_i^{(1)} E_i), \qquad \text{(IV.7.10)}$$

cumpliéndose en consecuencia el requerimiento del lema.

Según lo anterior, la representación Δ_t se reducirá en tantas representaciones irreducibles como valores propios aparezcan en la diagonalización de las matrices de Gram, $G_t^{(l)}$, siendo las dimensiones de estas representaciones iguales a las multiplicidades de dichos valores propios.

Puesto que la representación Δ_t no depende de l, tampoco será función de este parámetro su reducción en representaciones irreducibles, expresada en la ecuación (IV.7.3); lo que demuestra que la matriz O_t no depende de l. Es decir, todas las matrices $G_t^{(l)}$, pertenecientes a $\mathbb{C}_t$, se diagonalizarán simultaneamente mediante la transformación ortogonal O_t. Esto se puede hacer más claro si consideramos que, puesto que todas las $G_t^{(l)}$ conmutan con las matrices $\Delta_t(R)$ (para todo $R \in \mathcal{G}$), todas las transformadas $O_t G_t^{(l)} O_t$ han de conmutar con las matrices $\Delta_t'(R)$, definidas por IV.7.3; con lo cual, según el lema de Schur, dichas transformadas han de ser diagonales.

De lo anterior se puede concluir que las matrices $G_t^{(l)}$ conmutarán entre sí, ya que es condición necesaria y suficiente que varias matrices conmuten para que sean simultaneamente diagonalizables por una transformación de ortogonal [Be 64].

IV.8.- FUNCIONES ADAPTADAS EN SIMETRIA

Las funciones $V_{t\varepsilon}^{(l)}$ se transformarán, por acción de la matriz O_t, en otras que llamaremos $W_{ti}^{(l)}$:

$$W_{ti}^{(l)} = \sum_{\varepsilon=1}^{n_t} (O_t)_{\varepsilon i} \cdot V_{t\varepsilon}^{(l)} \qquad (i=1,2,\ldots,n_t) \qquad \text{(IV.8.1)}$$

Estas nuevas funciones son ortogonales [Sc 70]; en efecto, el producto escalar de dos cualesquiera de ellas viene dado por:

$$\langle W^{(1)}_{ti} | W^{(1)}_{tj} \rangle = \sum_{\mu\nu} (O_t)_{\mu i} \cdot (O_t)_{\nu j} \langle V^{(1)}_{t\mu} | V^{(1)}_{t\nu} \rangle, \qquad \text{(IV.8.2)}$$

sustituyendo en ésta la ecuación (IV.6.1):

$$\langle W^{(1)}_{ti} | W^{(1)}_{tj} \rangle = \sum_{\mu\nu} (O_t)_{\mu i} \; (O_t)_{\nu j} \; (G^{(1)}_t)_{\mu\nu}, \qquad \text{(IV.8.3)}$$

y teniendo en cuenta (IV.7.1) obtenemos la siguiente expresión:

$$\langle W^{(1)}_{ti} | W^{(1)}_{tj} \rangle = \delta_{ij} \; \lambda_i \qquad \text{(IV.8.4)}$$

El conjunto de funciones $W^{(1)}_{ti}$ $(i=1,2,\ldots,n_t)$ es base de la representación Δ'_t del grupo $\mathcal{G}_t$, definida en la ecuación (IV.7.3). Si tenemos en cuenta la estructura en bloques de las matrices $\Delta'(R)$ [ver ecuación (IV.7.8)], podemos agrupar las funciones $W^{(1)}_{ti}$ en subconjuntos:

$$\{W^{(1)}_{t11}, W^{(1)}_{t12}, \ldots\}, \{W^{(1)}_{t21}, W^{(1)}_{t22}, \ldots\}, \ldots \qquad \text{(IV.8.5)}$$

de forma que cada uno de estos subconjuntos sea base de cada una de las submatrices $\Gamma_{ti}(R)$ que componen $\Delta'(R)$. Así, las funciones del subconjunto i, $\{W^{(1)}_{ti1}, W^{(1)}_{ti2}, W^{(1)}_{ti3}, ..\}$, serán base de la representación irreducible Γ_{ti} del grupo $\mathcal{G}_t$.

Teniendo en cuenta lo anterior, la ecuación (IV.8.4) se transforma en la siguiente:

$$\langle W^{(1)}_{tij} | W^{(1)}_{tpq} \rangle = \lambda_i \; \delta_{ip} \; \delta_{jq} \; , \qquad \text{(IV.8.6)}$$

a partir de la cual podemos definir las funciones ortonormales

siguientes:

$$\psi^{(l)}_{tij} = \frac{1}{\sqrt{\lambda_i}} W^{(l)}_{tij} \qquad \text{(IV.8.7)}$$

donde $\psi^{(l)}_{tij}$ es la función *j*-ésima de la representación *i*-ésima del grupo $\mathcal{G}_t$.

El único criterio a seguir para asignar una representación irreducible Γ_{ti}, contenida en Δ_t, a un valor propio de la matriz de Gram, $G^{(l)}_t$, es que sean iguales la dimensión de la representación y la multiplicidad del valor propio. Sin embargo, puede ocurrir que varias representaciones irreducibles de la misma dimensión formen parte de Δ_t, en cuyo caso no podemos saber qué valor propio y qué vectores propios corresponden a cada una de estas representaciones. Este problema se puede resolver si tenemos en cuenta que las funciones $W^{(l)}_{tij}$ (j=1,2,...) serán nulas si la representación Γ_{ti} no está contenida en la representación $D^{(l)}$ del grupo de rotaciones de la esfera, K, ya que no pueden existir combinaciones lineales de armónicos esféricos de orden l que sean base de una representación no contenida en $D^{(l)}$. Por tanto, la representación irreducible Γ_{ti} del grupo $\mathcal{G}_t$ estará asociada al valor propio λ_i, de multiplicidad n_i, cuando los vectores propios correspondientes a λ_i den lugar a funciones $W^{(l)}_{tij}$ (j=1,2,...) no nulas para un valor de l tal que la representación $D^{(l)}$ del grupo K contenga como única representación de dimensión n_i a Γ_{ti}; en cambio, si las funciones son nulas dicha representación irreducible no estará asociada a este valor propio.

IV.9.- OBTENCION DE FUNCIONES ADAPTADAS EN SIMETRIA PARA LOS GRUPOS PUNTUALES

Para ciertos grupos, como los D_{nh} y los asociados con las transformaciones de simetría de los sólidos platónicos, es posible construir conjuntos $\Omega^{(n)}$ que contengan sólo una clase de partículas equivalentes $\mathcal{C}_t$, únicamente habrá un grupo $\mathcal{G}_t$ que

coincidirá a su vez con el grupo, $\mathcal{G}$, al que es invariante $\Omega^{(n)}$. Así, las funciones base de las representaciones irreducibles de estos grupos vendrán dadas por las definidas en la ecuación (IV.8.7).

Sin embargo, en otros grupos, $\mathcal{G}$, es necesario que el conjunto $\Omega^{(n)}$ esté formado por varias clases de elementos equivalentes $\mathcal{C}_t$, y los grupos $\mathcal{G}_t$, a los que son invariantes dichas clases, serán de simetría superior a $\mathcal{G}$.

Supongamos que queremos calcular las funciones base de la representación irreducible Γ_j del grupo $\mathcal{G}$. Se cumplirá que las matrices de los elementos de $\mathcal{G}$ en la representación Γ_{ti} de $\mathcal{G}_t$ estarán diagonalizadas según las representaciones irreducibles de $\mathcal{G}$, ya que todas ellas conmutan con una matriz múltiplo de la unidad (ver apartado IV.7):

$$\Gamma_{ti}(R) = \begin{pmatrix} \Gamma_{ti1}(R) & & & 0 \\ & \Gamma_{ti2}(R) & & \\ & & \ddots & \\ 0 & & & \Gamma_{tij}(R) \\ & & & & \ddots \end{pmatrix} \qquad (\forall\, R \in \mathcal{G}) \qquad \text{(IV.9.1)}$$

siendo $\Gamma_{tij}(R)$ la matriz del elemento R del grupo $\mathcal{G}$ proveniente de la representación Γ_{ti} del grupo $\mathcal{G}_t$; con lo cual, las funciones $\psi^{(1)}_{tiq}$ (q=1,2,...), base de la representación Γ_{ti}, se podrán agrupar en los siguientes subconjuntos:

$$\{\psi^{(1)}_{ti11}, \psi^{(1)}_{ti12}, \psi^{(1)}_{ti13},\ldots\}, \{\psi^{(1)}_{ti21}, \psi^{(1)}_{ti22}, \psi^{(1)}_{ti23},\ldots\},\ldots \qquad \text{(IV.9.2)}$$

siendo $\psi^{(1)}_{tiqp}$ la función p de la representación irreducible Γ_q del grupo $\mathcal{G}$ proveniente de la representación Γ_{ti} del grupo $\mathcal{G}_t$.

Así, tendremos tantos conjuntos de funciones base de una cierta representación de $\mathcal{G}$ como veces esté contenida ésta en la

representación Γ, generada por $\Omega^{(n)}$. Por lo tanto, la forma más general para la función p de la representación Γ_j del grupo $\mathcal{G}$ es una combinación lineal de la forma siguiente:

$$\psi^{(l)}_{jp} = \sum_{t,i} c_{ti}\, \psi^{(l)}_{tijp}, \qquad \text{(IV.9.3)}$$

donde los coeficientes c_{ti} pueden tomar cualquier valor.

Las funciones adaptadas en simetría dadas por la ecuación anterior son combinación lineal de armónicos esféricos de orden l, por lo que en dicha sumatoria habrá tantas funciones $\psi^{(l)}_{tijp}$ linealmente independientes como veces esté contenida la representación irreducible Γ_j del grupo $\mathcal{G}$ en la representación $D^{(l)}$ del grupo de rotaciones de la esfera, K.

IV.10.- MATRIZ DE GRAM Y MATRICES TOPOLOGICAS

En la sección IV.7 se demostró que las matrices de Gram, $G^{(l)}_t$, correspondientes a una cierta clase de partículas equivalentes, tienen los mismos vectores propios, cualquiera que sea el valor de l. La matriz de Gram, $G^{(l)}_t$, es una matriz topológica del conjunto $\mathfrak{C}_t$, ya que sus elementos dependen de las posiciones relativas de unas partículas respecto de otras. Por ello, en lugar de $G^{(l)}_t$ podriamos utilizar otras matrices topológicas de $\mathfrak{C}_t$ cuya forma explícita fuese más sencilla y que, contrariamente a lo que le ocurre a $G^{(l)}_t$, la obtención de sus elementos no requiriese hacer cálculos.

Tal matriz topológica tendría los mismos vectores propios que las $G^{(l)}_t$. En efecto, supongamos una cierta clase de partículas $\mathfrak{C}_t$ y sea M_t una matriz topológica cualquiera de dicha clase, de dimensión n_t, de forma que su elemento $(M_t)_{\mu\nu}$ dependa únicamente de la posición relativa de las partículas μ y ν; con lo cual, la matriz será simétrica: $(M_t)_{\mu\nu}=(M_t)_{\nu\mu}$. Por otra parte, M_t también será invariante a las transformaciones del grupo $\mathcal{G}_t$, ya que las

posiciones relativas de las partículas que componen $\mathfrak{C}_t$ no se modificarán al aplicar cualquiera de dichas transformaciones. En definitiva, la matriz M_t posee aquellas propiedades por las cuales todas las matrices $G_t^{(1)}$ de $\mathfrak{C}_t$ se pueden diagonalizar simultaneamente mediante una misma transformación ortogonal, definida por la matriz O_t. Por ello, la matriz M_t poseerá los mismos vectores propios que las matrices de Gram $G_t^{(1)}$.

IV.11.- MATRIZ DE ADYACENCIA

Según la discusión del apartado anterior, en lugar de las matrices de Gram de los conjuntos $\mathfrak{C}_t$ podemos utilizar cualquier matriz topológica para obtener los vectores propios que van a proporcionarnos los coeficientes $(O_t)_{\varepsilon i}$ [ver ecuación (IV.8.1)], para con éstos calcular las funciones adaptadas en simetría. Existe un tipo de matriz topológica extremadamente sencilla, llamada matriz de adyacencia [Ba 76,Ba 85].

Construyamos un grafo cuyos vértices están constituidos por las partículas de un conjunto de partículas equivalentes, $\mathfrak{C}_t$, respecto de las transformaciones de un grupo $\mathfrak{G}_t$; para ello unamos los pares de partículas más cercanos mediante aristas de forma que el conjunto de éstas también sea invariante al grupo $\mathfrak{G}_t$. La matriz de adyacencia, A_t, para dicho grafo se define de la siguiente forma:

$$(A_t)_{\nu\mu} = \begin{cases} 1 \text{ si las particulas } \nu \text{ y } \mu \text{ están conectadas} \\ \\ 0 \text{ si no están conectadas} \end{cases} \qquad \text{(IV.11.1)}$$

La matriz de adyacencia, al igual que la matriz de Gram $G_t^{(1)}$, es simétrica e invariante a las transformaciones del grupo $\mathfrak{G}_t$:

$$(A_t)_{\mu\nu} = (A_t)_{\nu\mu} \qquad \text{(IV.11.2)}$$

$$\Delta_t(R)^{-1} \cdot A_t \cdot \Delta_t(R) = A_t \qquad \text{para todo} \quad R \in \mathcal{G}_t \qquad \text{(IV.11.3)}$$

siendo Δ_t la representación generada por el conjunto de partículas $\mathbb{C}_t$.

Los vectores propios de la matriz de adyacencia constituyen las columnas de la matriz O_t que la diagonaliza:

$$(O_t)^T \cdot A_t \cdot O_t = D \qquad \text{(IV.11.4)}$$

donde D será una matriz diagonal formada por los valores propios de A_t, cuyas multiplicidades serán iguales a las dimensiones de las representaciones irreducibles de $\mathcal{G}_t$ contenidas en Δ_t.

Puede ocurrir en ciertos casos que la matriz de adyacencia sea invariante a las transformaciones de un grupo del que $\mathcal{G}_t$ es subgrupo, lo que puede dar lugar a degeneraciones accidentales en los valores propios de las matriz de adyacencia. Esto se traduce en que las multiplicidades de algunos de sus valores propios sean superiores a las dimensiones de las representaciones irreducibles del grupo $\mathcal{G}_t$. Lo cual se debe a que dichas multiplicidades se corresponderán con las dimensiones de las representaciones irreducibles del grupo al que realmente es invariante la matriz A_t. La causa de esto hay que buscarla en la sencillez de la matriz de adyacencia definida en IV.11.1, que no siempre refleja la verdadera topología del conjunto $\mathbb{C}_t$.

Cuando este problema impida la obtención de las funciones base de las representaciones irreducibles involucradas en la degeneración accidental, es necesario recurir a otro tipo de matriz que contenga más información acerca de la topología del conjunto $\mathbb{C}_t$. Por ejemplo, podemos asignar valores no nulos a los elementos de matriz correspondientes a pares de partículas que no estén directamente conectadas por una arista, valores que pueden ser función del número de aristas que hay que recorrer para ir de una partícula a la otra. Estos valores asignados pueden ser totalmente arbitrarios, ya que la matriz que obtengamos al final siempre será invariante a las transformaciones del grupo $\mathcal{G}_t$.

IV.12.- CONJUNTOS $\mathbb{C}_t$ CON CENTRO DE SIMETRIA

Cuando el conjunto $\mathbb{C}_t$ posee centro de simetría es posible efectuar simplificaciones en su matriz de adyacencia, las cuales provienen del hecho de que para cada partícula ε de coordenadas $(r_\varepsilon,\vartheta_\varepsilon,\varphi_\varepsilon)$ existe otra, que llamaremos $\bar{\varepsilon}$, en el punto de coordenadas $(r_\varepsilon,\pi-\vartheta_\varepsilon,\pi+\varphi_\varepsilon)$, relacionadas ambas a través del elemento inversión.

Así, cuando existe centro de simetría, es posible hacer en el conjunto $\mathbb{C}_t$ una partición en dos subconjuntos $\mathbb{C}_t^+$ y $\mathbb{C}_t^-$, donde $\mathbb{C}_t^+$ contiene las partículas de índices $1,2,\ldots,n_t/2$, mientras que $\mathbb{C}_t^-$ lo formarán las restantes que representaremos mediante $\bar{1},\bar{2},\ldots,\overline{n_t/2}$. Cada partícula de $\mathbb{C}_t^+$ tiene su opuesta en $\mathbb{C}_t^-$, con lo que podemos escribir:

$$i\cdot\varepsilon = \bar{\varepsilon} \quad \text{donde} \quad \varepsilon \in \mathbb{C}_t^+ \quad \text{y} \quad \bar{\varepsilon} \in \mathbb{C}_t^-, \qquad \text{(IV.12.1)}$$

donde i es el elemento inversión. Del mismo modo, la relación entre ambos subconjuntos se puede simbolizar mediante:

$$i\cdot\mathbb{C}_t^+ = \mathbb{C}_t^- \qquad \text{(IV.12.2)}$$

Según lo anterior, en la matriz de adyacencia, A_t, del conjunto $\mathbb{C}_t$ se pueden distinguir cuatro submatrices de $n_t^2/4$ elementos cada una:

$$A_t = \begin{pmatrix}
(A_t)_{11} & (A_t)_{12} & \cdots & (A_t)_{1p} & (A_t)_{1\bar{1}} & (A_t)_{1\bar{2}} & \cdots & (A_t)_{1\bar{p}} \\
(A_t)_{21} & (A_t)_{22} & \cdots & (A_t)_{2p} & (A_t)_{2\bar{1}} & (A_t)_{2\bar{2}} & \cdots & (A_t)_{2\bar{p}} \\
(A_t)_{31} & (A_t)_{32} & \cdots & (A_t)_{3p} & (A_t)_{3\bar{1}} & (A_t)_{3\bar{2}} & \cdots & (A_t)_{3\bar{p}} \\
\cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\
(A_t)_{p1} & (A_t)_{p2} & \cdots & (A_t)_{pp} & (A_t)_{p\bar{1}} & (A_t)_{p\bar{2}} & \cdots & (A_t)_{p\bar{p}} \\
(A_t)_{\bar{1}1} & (A_t)_{\bar{1}2} & \cdots & (A_t)_{\bar{1}p} & (A_t)_{\bar{1}\bar{1}} & (A_t)_{\bar{1}\bar{2}} & \cdots & (A_t)_{\bar{1}\bar{p}} \\
\cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\
(A_t)_{\bar{p}1} & (A_t)_{\bar{p}2} & \cdots & (A_t)_{\bar{p}p} & (A_t)_{\bar{p}\bar{1}} & (A_t)_{\bar{p}\bar{2}} & \cdots & (A_t)_{\bar{p}\bar{p}}
\end{pmatrix} \qquad \text{(IV.12.4)}$$

UNIVERSIDAD DE GRANADA
7 MAYO 1991
COMISION DE DOCTORADO

donde $p=n_t/2$. Esta matriz la podemos representar de la forma:

$$A_t = \begin{bmatrix} (A_t)_{++} & (A_t)_{+-} \\ (A_t)_{-+} & (A_t)_{--} \end{bmatrix} \qquad \text{(IV.12.5)}$$

Las submatrices $(A_t)_{++}$ y $(A_t)_{--}$ son las matrices de adyacencia de los conjuntos $\mathbb{C}_t^+$ y $\mathbb{C}_t^-$ respectivamente. Si tenemos en cuenta la ecuación (IV.12.1) es fácil comprobar que ambas matrices son iguales; en efecto, la posición relativa de dos partículas β y γ no se modificará si a ambas las sometemos a la transformación inversión, con lo cual el elemento $(A_t)_{\beta\gamma}=[(A_t)_{++}]_{\beta\gamma}$ será igual a $(A_t)_{\bar{\beta}\bar{\gamma}} = [(A_t)_{--}]_{\beta\gamma}$. Del mismo modo, la matriz $(A_t)_{+-}$ es igual a $(A_t)_{-+}$; ya que, si efectuamos la operación inversión, el elemento $(A_t)_{\beta\bar{\gamma}} =[(A_t)_{+-}]_{\beta\gamma}$ se transforma en $(A_t)_{\bar{\beta}\gamma}=[(A_t)_{-+}]_{\beta\gamma}$.

Según lo anterior, la matriz de adyacencia de $\mathbb{C}_t$ se puede escribir de la siguiente forma:

$$A_t = \begin{bmatrix} (A_t)_{++} & (A_t)_{+-} \\ (A_t)_{+-} & (A_t)_{++} \end{bmatrix} \qquad \text{(IV.12.6)}$$

Una matriz con esta estructura se puede diagonalizar en dos bloques mediante la siguiente transformación de similaridad:

$$T^T \cdot A_t \cdot T = \begin{bmatrix} (A_t)_{++} + (A_t)_{+-} & 0 \\ 0 & (A_t)_{++} - (A_t)_{+-} \end{bmatrix} \qquad \text{(IV.12.7)}$$

puediéndose comprobar que la matriz T que efectúa la

transformación es:

$$T = (1/\sqrt{2})\begin{bmatrix} E & -E \\ E & E \end{bmatrix} \qquad \text{(IV.12.8)}$$

siendo E la matriz unidad de dimensión $n_t/2$.

La ecuación (IV.12.7) se puede escribir como:

$$T^T \cdot A_t \cdot T = \begin{bmatrix} A_t^{(+)} & 0 \\ 0 & A_t^{(-)} \end{bmatrix}, \qquad \text{(IV.12.9)}$$

con lo que queda demostrado que la matriz de adyacencia, A_t, de un conjunto $\mathbb{C}_t$ con centro de simetría es diagonalizable en dos bloques de la misma dimensión, lo que simplifica de forma notable el problema de la obtención de sus valores propios.

Veamos a continuación cómo es posible obtener directamente las matrices $A_t^{(+)}$ y $A_t^{(-)}$ sin necesidad de diagonalizar A_t.

Comparando la ecuación (IV.12.7) con la (IV.12.9) puede verse que el elemento $\alpha\beta$ de las matrices $A_t^{(+)}$ y $A_t^{(-)}$ viene dado, respectivamente, por:

$$(A_t^{(+)})_{\alpha\beta} = (A_t)_{\alpha\beta} + (A_t)_{\alpha\bar{\beta}} \qquad \text{(IV.12.10)}$$

$$(A_t^{(-)})_{\alpha\beta} = (A_t)_{\alpha\beta} - (A_t)_{\alpha\bar{\beta}} \qquad \text{(IV.12.11)}$$

Con lo cual, podemos establecer las siguientes reglas para la determinación de los elementos de ambas matrices:

$$(A_t^{(+)})_{\alpha\beta} = \begin{cases} 2 & \text{si } \alpha \text{ está conectada con } \beta \text{ y } \bar{\beta} \\ 1 & \text{si } \alpha \text{ está conectada con } \beta \text{ o } \bar{\beta} \\ 0 & \text{si } \alpha \text{ no está conectada con } \beta \text{ ni con } \bar{\beta} \end{cases}$$

(IV.12.12)

$$(A_t^{(-)})_{\alpha\beta} = \begin{cases} 1 & \text{si } \alpha \text{ está conectada con } \beta \text{ y no con } \bar{\beta} \\ -1 & \text{si } \alpha \text{ está conectada con } \bar{\beta} \text{ y no con } \beta \\ 0 & \text{si } \alpha \text{ está conectada con } \beta \text{ y } \bar{\beta} \text{ o no} \\ & \text{lo está con ninguna de las dos} \end{cases}$$

(IV.12.13)

Para las matrices, $\Delta_t(R)$, de la representación generada por el conjunto $\mathbb{C}_t$ se pueden seguir los mismos razonamientos que para A_t. Escribamos $\Delta_t(R)$ de la forma:

$$\Delta_t(R) = \begin{bmatrix} \Delta_t(R)_{++} & \Delta_t(R)_{+-} \\ \\ \Delta_t(R)_{-+} & \Delta_t(R)_{--} \end{bmatrix}, \qquad \text{(IV.12.14)}$$

donde cada uno de estos bloques estará formado por los siguientes elementos:

$$\begin{aligned} [\Delta_t(R)_{++}]_{\alpha\beta} &= [\Delta_t(R)]_{\alpha\beta} \\ [\Delta_t(R)_{+-}]_{\alpha\beta} &= [\Delta_t(R)]_{\alpha\bar{\beta}} \\ [\Delta_t(R)_{-+}]_{\alpha\beta} &= [\Delta_t(R)]_{\bar{\alpha}\beta} \\ [\Delta_t(R)_{--}]_{\alpha\beta} &= [\Delta_t(R)]_{\bar{\alpha}\bar{\beta}} \end{aligned} \qquad \text{(IV.12.15)}$$

Al igual que en el caso de las matrices Λ_t, aquí es posible demostrar las siguientes igualdades entre dichos bloques:

$$\Delta_t(R)_{++} = \Delta_t(R)_{--}$$

$$\Delta_t(R)_{+-} = \Delta_t(R)_{-+} \ , \qquad \text{(IV.12.16)}$$

que son consecuencia de las siguientes condiciones:

$$\bar{\alpha} = R\cdot\bar{\beta} \quad \text{si} \quad \alpha = R\cdot\beta$$

$$\bar{\alpha} = R\cdot\beta \quad \text{si} \quad \alpha = R\cdot\bar{\beta} \qquad \text{para todo } R \in \mathcal{G}_t, \qquad \text{(IV.12.17)}$$

las cuales se pueden deducir fácilmente si tenemos en cuenta que la operación inversión conmuta con todos los elementos del grupo $\mathcal{G}_t$, esto es:

$$\alpha = R\cdot\beta \Rightarrow i\cdot\alpha = i\cdot R\cdot\beta \Rightarrow \bar{\alpha} = R\cdot i\cdot\beta \Rightarrow \bar{\alpha} = R\cdot\bar{\beta}$$

$$\bar{\alpha} = R\cdot\beta \Rightarrow i\cdot\bar{\alpha} = i\cdot R\cdot\beta \Rightarrow \alpha = R\cdot i\cdot\beta \Rightarrow \alpha = R\cdot\bar{\beta} \qquad \text{(IV.12.18)}$$

Según lo anterior podemos diagonalizar $\Delta_t(R)$ mediante la transformación T definida en la ecuación (IV.12.8):

$$T^T\cdot\Delta_t(R)\cdot T = \begin{bmatrix} \Delta_t(R)_{++} + \Delta_t(R)_{+-} & 0 \\ 0 & \Delta_t(R)_{++} - \Delta_t(R)_{+-} \end{bmatrix}$$

(IV.12.19)

que representaremos de forma más sencilla mediante:

$$T^{T}\cdot\Delta_t(R)\cdot T = \begin{pmatrix} \Delta_t^{(+)}(R) & 0 \\ 0 & \Delta_t^{(-)}(R) \end{pmatrix} \qquad \text{(IV.12.20)}$$

Con lo cual la representación Δ_t se reduce en dos representaciones de la misma dimensión:

$$\Delta_t = \Delta_t^{(+)} \oplus \Delta_t^{(-)}, \qquad \text{(IV.12.21)}$$

las cuales a su vez serán reducibles.

Veamos a continuación de qué forma podemos establecer normas generales para determinar los elementos de las matrices $\Delta_t^{(+)}(R)$ y $\Delta_t^{(-)}(R)$, así como los caracteres de los elementos R en las representaciones $\Delta_t^{(+)}$ y $\Delta_t^{(-)}$.

Si tenemos en cuenta las ecuaciones (IV.12.19) y (IV.12.20) el elemento $\alpha\beta$ de las matrices $\Delta_t^{(+)}(R)$ y $\Delta_t^{(-)}(R)$ vendrá dado, respectivamente, por:

$$[\Delta_t^{(+)}(R)]_{\alpha\beta} = [\Delta_t(R)_{++}]_{\alpha\beta} + [\Delta_t(R)_{-+}]_{\bar{\alpha}\beta} \qquad \text{(IV.12.22)}$$

$$[\Delta_t^{(-)}(R)]_{\alpha\beta} = [\Delta_t(R)_{++}]_{\alpha\beta} - [\Delta_t(R)_{-+}]_{\bar{\alpha}\beta} \qquad \text{(IV.12.23)}$$

y acudiendo a las ecuaciones (IV.12.15) obtenemos:

$$\begin{aligned} [\Delta_t^{(+)}(R)]_{\alpha\beta} &= [\Delta_t(R)]_{\alpha\beta} + [\Delta_t(R)]_{\bar{\alpha}\beta} \\ [\Delta_t^{(-)}(R)]_{\alpha\beta} &= [\Delta_t(R)]_{\alpha\beta} - [\Delta_t(R)]_{\bar{\alpha}\beta} \end{aligned} \qquad \text{(IV.12.24)}$$

de donde podemos establecer las siguientes reglas:

$$[\Delta_t^{(+)}(R)]_{\alpha\beta} = \begin{cases} 1 & \text{si } \beta \text{ se transforma en } \alpha \text{ o en } \bar{\alpha} \text{ al aplicar R} \\ 0 & \text{si } \beta \text{ no se transforma en } \alpha \text{ ni en } \bar{\alpha} \end{cases} \qquad \text{(IV.12.26)}$$

$$[\Delta_t^{(-)}(R)]_{\alpha\beta} = \begin{cases} 1 & \text{si } \beta \text{ se transforma en } \alpha \\ -1 & \text{si } \beta \text{ se transforma en } \bar{\alpha} \\ 0 & \text{si } \beta \text{ no se transforma en } \alpha \text{ ni en } \bar{\alpha} \end{cases}$$

Según estas reglas, el caracter de R en la representación $\Delta_t^{(+)}/\Delta_t^{(-)}$ será igual al número de puntos que mantienen sus posiciones más/menos el número de puntos que se transforman en sus opuestas al aplicar la transformación R.

Estudiemos ahora de qué tipo serán las funciones base de las representaciones irreducibles contenidas en $\Delta_t^{(+)}$ y en $\Delta_t^{(-)}$. Para ello consideremos la operación inversión; según las reglas (IV.12.26), la matriz de la inversión en las representaciones $\Delta_t^{(+)}$ y $\Delta_t^{(-)}$ son:

$$\Delta_t^{(+)}(i) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & \cdots\cdots \\ 0 & 1 & 0 & 0 & \cdots\cdots \\ 0 & 0 & 1 & 0 & \cdots\cdots \\ 0 & 0 & 0 & 1 & \cdots\cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots\cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots\cdots \end{pmatrix} \qquad \text{(IV.12.27)}$$

$$\Delta_t^{(-)}(i) = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 & \cdots\cdots \\ 0 & -1 & 0 & 0 & \cdots\cdots \\ 0 & 0 & -1 & 0 & \cdots\cdots \\ 0 & 0 & 0 & -1 & \cdots\cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots\cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots\cdots \end{pmatrix} \qquad \text{(IV.12.28)}$$

Con lo cual, las funciones base de las representaciones irreducibles contenidas en $\Delta_t^{(+)}$ y $\Delta_t^{(-)}$ han de ser simétricas y antisimétricas, respectivamente, respecto del elemento inversión. Las funciones adaptadas en simetría que obtenemos son combinaciónes lineales de armónicos esféricos $Y_l^m(\vartheta,\varphi)$; el efecto de aplicar la operación de inversión a una función es transformar el punto (r,ϑ,φ) en $(r,\pi-\vartheta,\pi+\varphi)$, de aquí que si aplicamos la inversión a un armónico esférico obtenemos [Ga 78]:

$$i\cdot Y_l^m(\vartheta,\varphi) = Y_l^m(\pi-\vartheta,\varphi+\pi) = (-1)^l\ Y_l^m(\vartheta,\varphi), \qquad \text{(IV.12.29)}$$

de donde la función $Y_l^m(\vartheta,\varphi)$ es simétrica o antisimétrica respecto de la inversión según l sea par o impar respectivamente.

De lo anterior se deduce que las funciones base de las representaciones irreducibles contenidas en $\Delta_t^{(+)}$ y $\Delta_t^{(-)}$ serán combinación lineal de armónicos esféricos con valores de l pares e impares respectivamente.

IV.13.- ALGORITMO PARA LA OBTENCION DE FUNCIONES ADAPTADAS EN SIMETRIA

Supongamos que deseamos obtener funciones adaptadas en simetría, como combinación lineal de armónicos esféricos de grado l, para una cierta representación Γ_i de un grupo $\mathcal{G}$. Si $\mathcal{G}$ es un grupo de rotaciones, Γ_i debe aparecer en la reducción de la representación $D^{(l)}$ del grupo K al hacer el descenso en simetría hasta $\mathcal{G}$. En cambio, si $\mathcal{G}$ no es un grupo de rotaciones, Γ_i debe aparecer en la reducción de las representación $D_g^{(l)}$ o $D_u^{(l)}$ del grupo K_h, según l sea par o impar respectivamente.

A continuación hemos de construir un conjunto de puntos equivalentes que sea invariante a las transformaciones del grupo $\mathcal{G}$, tal conjunto generará una representación Δ que ha de contener a la representación Γ_i. Puede ocurrir que el conjunto de puntos construido no dé lugar a dicha representación; con lo cual, dicho

conjunto no contiene información para obtener las funciones de dicha representación irreducible.

A continuación, si el conjunto de puntos tiene centro de simetría hay que descomponer la representación Δ en las representaciones Δ^+ y Δ^-, descritas en el apartado IV.12, para comprobar que efectivamente la representación Γ_i está incluida en Δ^+ o en Δ^- según que el valor de l elegido sea par o impar respectivamente.

Una vez que disponemos del conjunto de puntos apropiado, se calculan las funciones $V_\varepsilon^{(l)}$, según la definición dada en la ecuación (IV.2.8), después de determinadar las coordenadas esféricas angulares de los puntos.

Posteriormente, se construye un grafo a partir del conjunto de puntos uniendo pares de puntos mediante aristas, de tal forma que el conjunto de aristas también sea invariante a las transformaciones de $\mathcal{G}$. Los vectores propios de la matriz de adyacencia de tal grafo nos proporcionan los coeficientes, $O_{\varepsilon i}$, de las combinaciones lineales de las funciones $V_\varepsilon^{(l)}$, representadas en la ecuación (IV.8.1); siendo dichas combinaciones lineales las funciones adaptadas en simetría.

Para el cálculo de las expresiones analíticas de tales funciones el proceso más laborioso es la diagonalización de la matriz de adyacencia. El problema se puede simplificar determinando sus valores propios de forma numérica, ya que éstos son siempre números enteros o números racionales sencillos. Los ejemplos que hemos estudiado indican que únicamente suelen aparecer números irracionales cuando los hay en la tabla de caracteres del grupo, pudiendo ponerse aquellos en función de éstos. Así por ejemplo, en el caso del grupo icosaédrico algunos valores propios son función del número de oro, como se podrá comprobar en el capítulo siguiente. También se pueden encontrar en la bibliografía diversos procedimientos para la determinación de los valores propios de matrices de adyacencia [Da 81, DA 81,Ba 88].

En el apéndice A.IV se da el listado del programa JACOBI, que es el que se ha utilizado para diagonalizar las matrices de

UNIVERSIDAD DE GRANADA
7 MAYO 1991
COMISION DE DOCTORADO

adyacencia.Una vez obtenidos los valores propios con su ayuda, ha sido fácil calcular de forma analítica los vectores propios debido a la sencillez de dichas matrices.

Hemos elaborado un programa, llamado SALC (ver apéndice IV), que calcula de forma numérica los coeficientes de las combinaciones lineales adaptadas en simetría. Los datos se introducen mediante dos ficheros, uno de ellos contiene las funciones trigonométricas de las coordenadas angulares esféricas del conjunto de puntos, mientras que en el otro están los coeficientes de los vectores propios de la matriz de adyacencia correspondiente a dicho conjunto de puntos.

Si necesitásemos disponer de las matrices de las representaciones generadas por las funciones obtenidas, bastaría con construir las de la representación Δ_t, cuyos elementos están definidos por las expresiones (IV.3.5), y someterlas a la transformación de similaridad (IV.7.1).

Recientemente se han publicado programas [Bu 89,Ja 89,Ci 89], para la obtención de funciones adaptadas en simetría basados en el método de los operadores de proyección, presentan el inconveniente de que hay que disponer de las representaciones matriciales del grupo en cada una de sus representaciones irreducibles.

CAPITULO V

APLICACION DEL METODO DE OBTENCION DE FUNCIONES ADAPTADAS EN SIMETRIA AL GRUPO I

V.1.- CONJUNTOS DE PUNTOS EQUIVALENTES

El primer paso para la aplicación del método de obtención de funciones adaptadas en simetría en el grupo I es encontrar conjuntos de puntos equivalentes que generen representaciones que contengan a todas sus representaciones irreducibles. Para ello, lo mejor es utilizar los elementos (vértices, aristas y caras) de poliedros de simetría icosaédrica, que son equivalentes entre sí. Por ejemplo, los vértices de un icosaedro son equivalentes entre sí respecto de las transformaciones del grupo I, lo mismo les ocurre a sus caras y a sus aristas. De aquí podremos obtener tres conjuntos de partículas equivalentes, que llamaremos $\mathbb{C}_1$, $\mathbb{C}_2$ y $\mathbb{C}_3$, cuyas partículas estarían situadas, respectivamente, en los vértices, centros de caras y centros de aristas de un icosaedro.

Sin embargo, como se verá más adelante, las representaciones Δ^+ y Δ^- generadas por estos conjuntos no contienen a todas las representaciones irreducibles de I, por lo que es necesario recurrir a otros poliedros además del icosaedro. Podemos hacer uso del poliedro que tiene la misma forma que la molécula de futbaleno, representado en la figura I.1. Dicho poliedro consta de 60 vértices y posee 32 caras regulares, 20 de las cuales son exágonos y el resto pentágonos; se puede obtener truncando los vértices de un icosaedro, de tal forma que cada cara de éste se transforme en un exágono regular, con lo que cada vértice da lugar a una cara pentagonal, tal como puede verse en la figura V.1. Puede comprobarse que sus 60 vértices constituyen un conjunto de puntos equivamentes repecto de las transformaciones del grupo I. Llameremos $\mathbb{C}_4$ a este conjunto que, según la discusión del apartado IV.4, es el máximo permitido ya que contiene el mismo número de elementos que el grupo, con lo que generará la representación regular de I, la cual sí contiene a todas sus representaciones irreducibles.

Las características de estos conjuntos, representados en las figuras V.2-V.5, se encuentran resumidas en la tabla V.1.

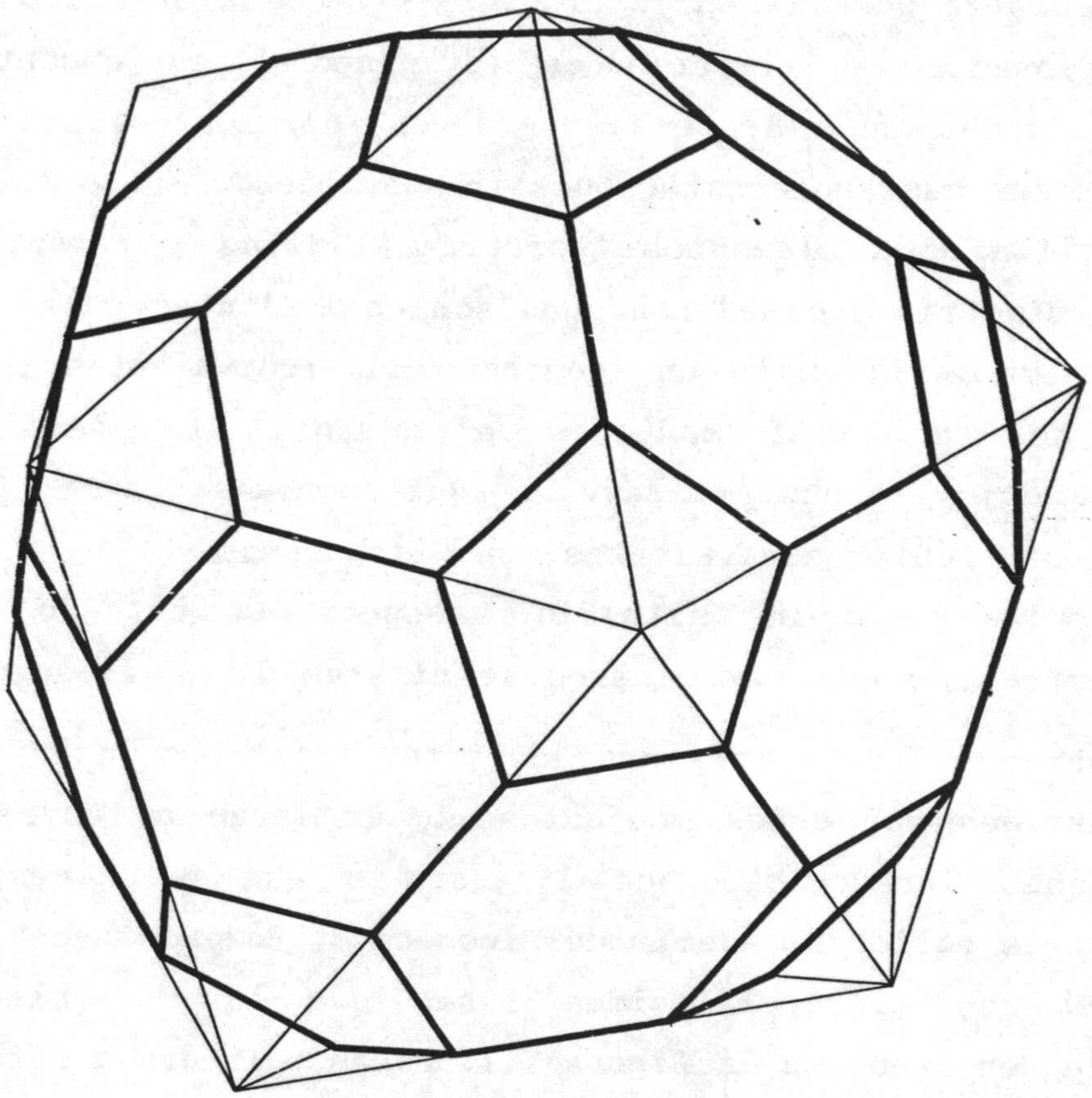


Figura V.1.- *Obtención del poliedro de 60 caras a partir del truncamiento del icosaedro.*

Tabla V.1.- *Conjuntos* $\mathfrak{C}_t$ *para el grupo I*

$\mathfrak{C}_t$	Descripción
$\mathfrak{C}_1$	12 puntos situados en los vértices de un icosaedro
$\mathfrak{C}_2$	20 puntos situados en los centros de las caras de un icosaedro.
$\mathfrak{C}_3$	30 puntos situados en los centros de las aristas de un icosaedro.
$\mathfrak{C}_4$	60 puntos situados en los vértices de un icosaedro truncado de caras regulares.

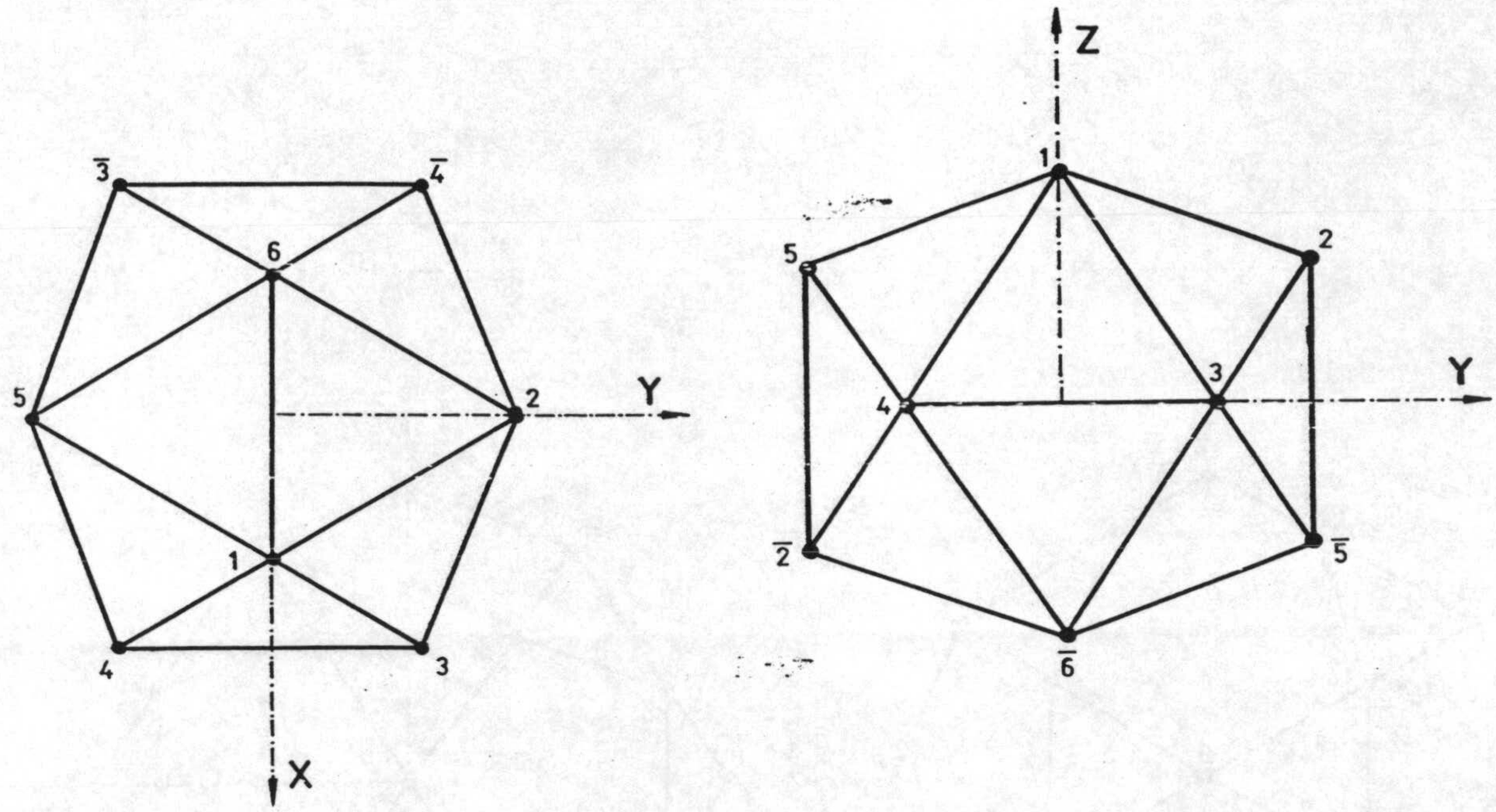


Figura V.2.- *Conjunto* $\mathbb{C}_1$

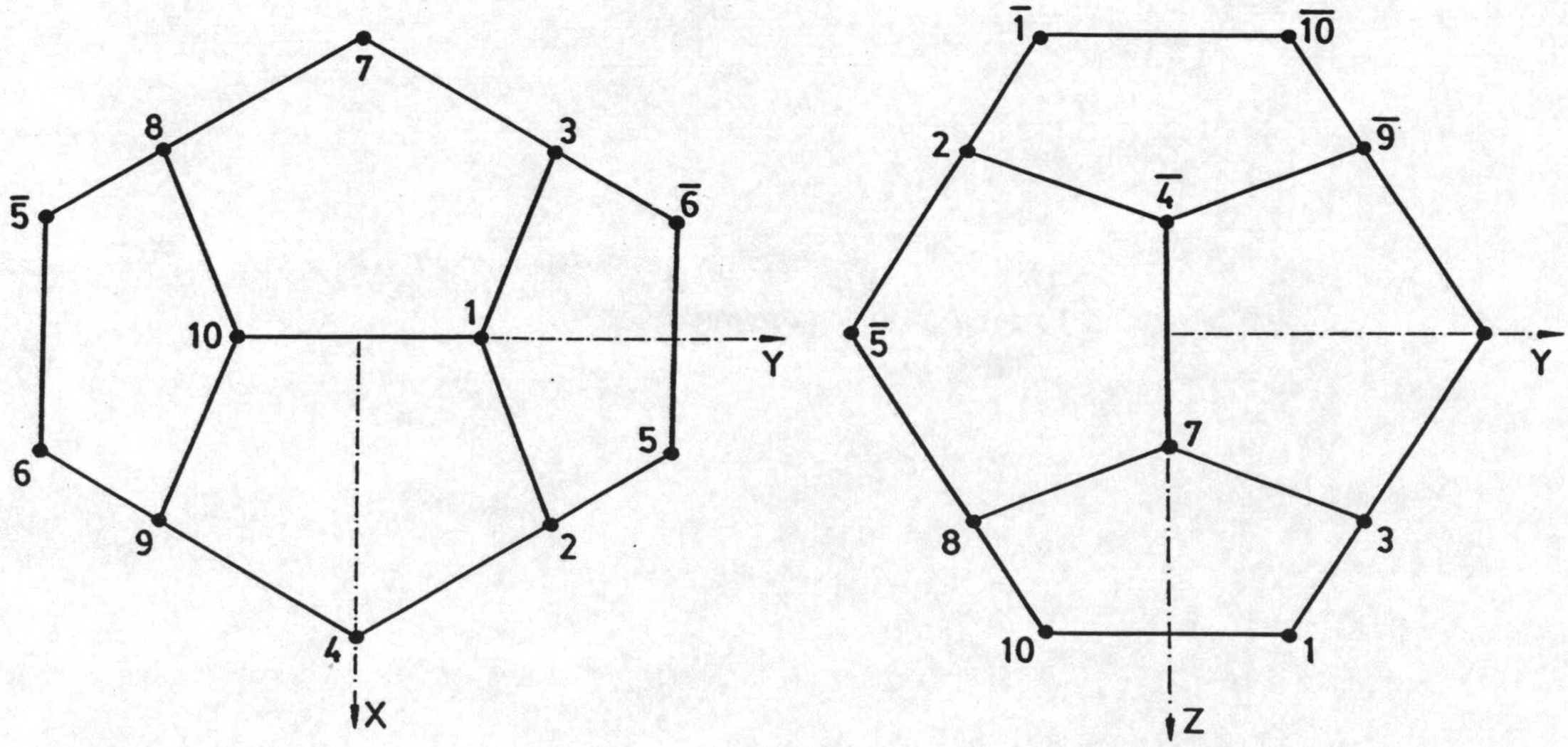


Figura V.3.- *Conjunto* $\mathbb{C}_2$

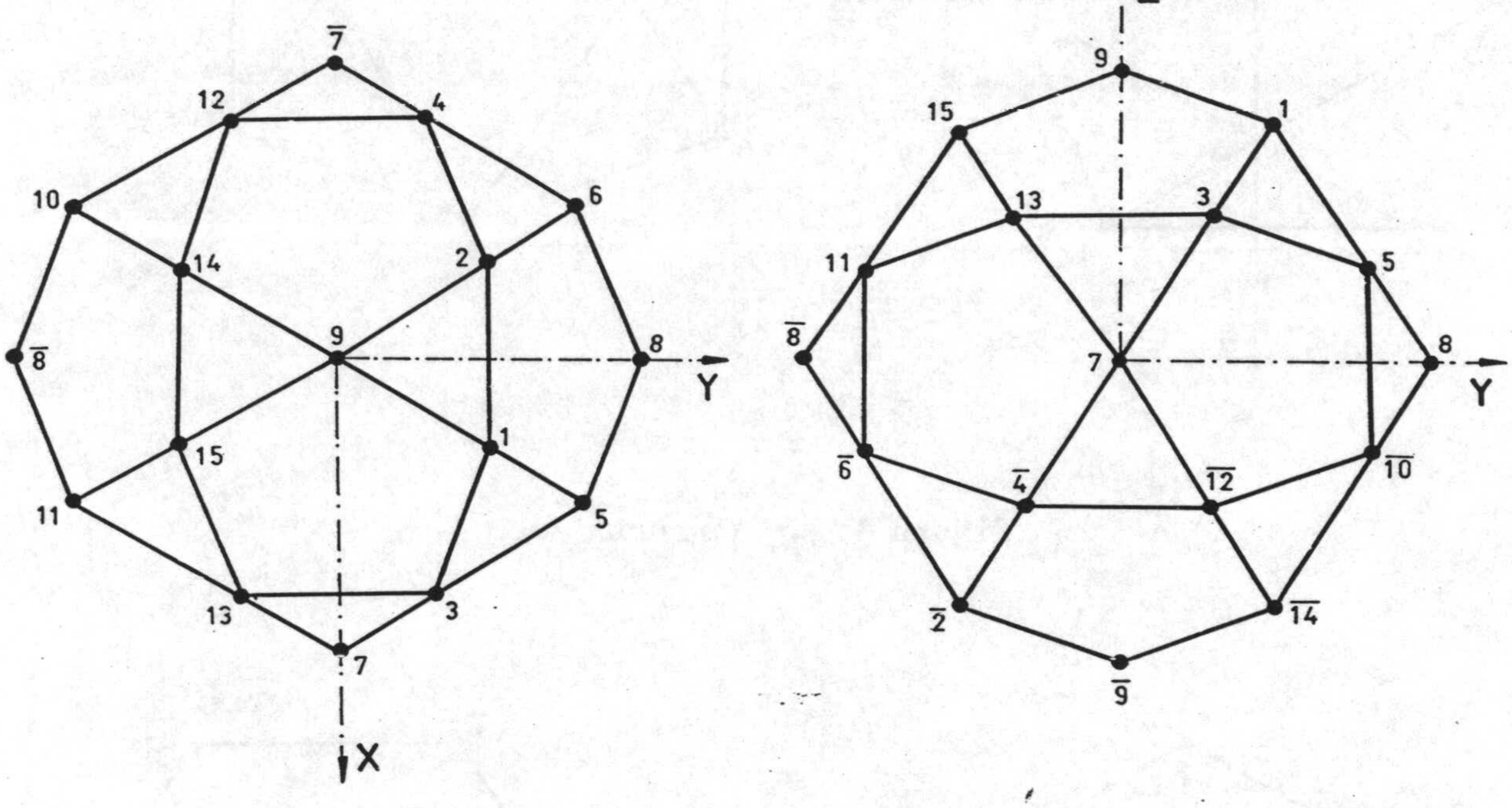


Figura V.4.- *Conjunto* $\mathfrak{C}_3$

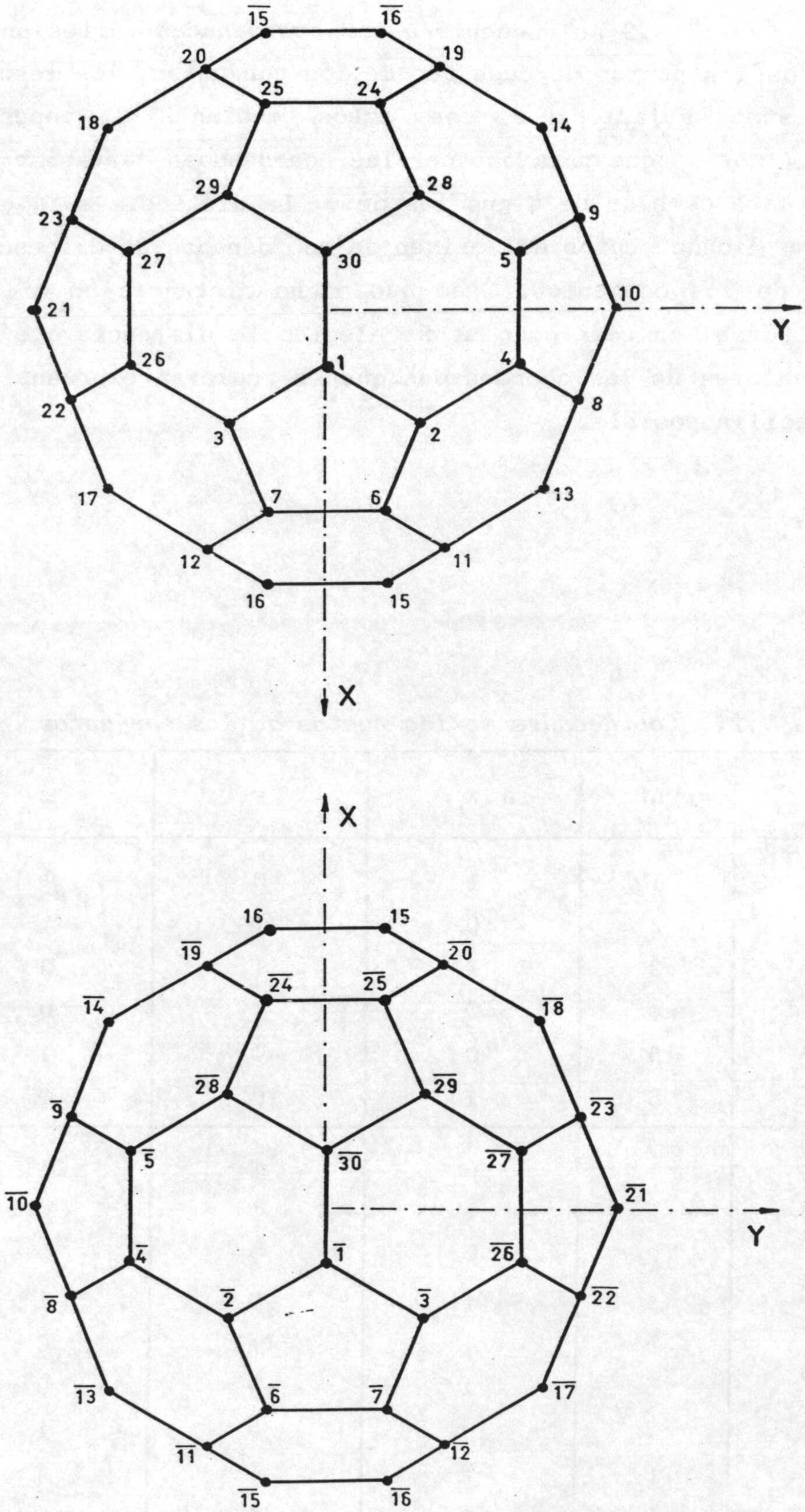


Figura V.5.- *Conjunto* $\mathbb{C}_4$

En la tabla V.2 se encuentran las coordenadas cartesianas de la mitad de los puntos de cada uno de los conjuntos, los restantes puntos están relacionados con éstos mediante la operación inversión, por lo que para obtener las coordenadas cartesianas del punto $\bar{\epsilon}$ basta cambiar de signo las de ϵ. La distancia a la que se encuentran dichos puntos del origen de coordenadas es diferente en cada uno de los conjuntos. Dado que dicha distancia no afecta a los resultados, en cada caso se ha elegido la distancia que diese lugar a valores de las coordenadas que se pudieran expresar de la forma sencilla posible.

Tabla V.2.- *Coordenadas de los puntos de los conjuntos* $\mathbb{C}_t$

$\mathbb{C}_t$	punto	x	y	z
$\mathbb{C}_1$	1	1	0	Φ
	2	0	Φ	1
	3	Φ	1	0
	4	Φ	-1	0
	5	0	$-\Phi$	1
	6	-1	0	Φ
$\mathbb{C}_2$	1	0	1	Φ+1
	2	Φ	Φ	Φ
	3	$-\Phi$	Φ	Φ
	4	Φ+1	0	1
	5	1	Φ+1	0
	6	1	$-\Phi$	0
	7	1-Φ	0	1
	8	$-\Phi$	$-\Phi$	Φ
	9	Φ	$-\Phi$	Φ
	10	0	-1	Φ+1

Tabla V.2(cont.).- *Coordenadas de los puntos de los conjuntos* $\mathbb{C}_t$

$\mathbb{C}_t$	punto	x	y	z
$\mathbb{C}_3$	1	1	Φ	$\Phi+1$
	2	-1	Φ	$\Phi+1$
	3	$\Phi+1$	1	Φ
	4	$1-\Phi$	1	Φ
	5	Φ	$\Phi+1$	1
	6	$-\Phi$	$\Phi+1$	1
	7	$\Phi+1$	0	0
	8	0	$\Phi+1$	0
	9	0	0	$\Phi+1$
	10	$-\Phi$	$1-\Phi$	1
	11	Φ	$1-\Phi$	1
	12	$1-\Phi$	-1	Φ
	13	$\Phi+1$	-1	Φ
	14	-1	$-\Phi$	$\Phi+1$
	15	1	$-\Phi$	$\Phi+1$
$\mathbb{C}_4$	1	1	0	3Φ
	2	1	Φ	$2\Phi+1$
	3	2	$-\Phi$	$2\Phi+1$
	4	1	2Φ	$\Phi+2$
	5	-1	2Φ	$\Phi+2$
	6	$\Phi+2$	1	2Φ
	7	$\Phi+2$	-1	2Φ
	8	Φ	$2\Phi+1$	2
	9	$-\Phi$	$2\Phi+1$	2
	10	0	3Φ	1
	11	$2\Phi+1$	2	Φ
	12	$2\Phi+1$	-2	Φ
	13	2Φ	$\Phi+2$	1
	14	-2Φ	$\Phi+2$	1
	15	3Φ	1	0

Tabla V.2(cont.).- *Coordenadas de los puntos de los conjuntos* $\mathbb{C}_t$

$\mathbb{C}_t$	punto	x	y	z
	16	3Φ	-1	0
	17	2Φ	-Φ-2	1
	18	-2Φ	-Φ-2	1
	19	-2Φ-1	2	Φ
	20	-2Φ-1	-2	Φ
	21	0	-3Φ	1
$\mathbb{C}_4$	22	Φ	-2Φ-1	2
	23	-Φ	-2Φ-1	2
	24	-Φ-2	1	2Φ
	25	-Φ-2	-1	2Φ
	26	1	-2Φ	Φ+2
	27	-1	-2Φ	Φ+2
	28	-2	Φ	2Φ+1
	29	-2	-Φ	2Φ+1
	30	-1	0	3Φ

Cada uno de estos conjuntos, $\mathbb{C}_t$, genera una representación, Δ_t, del grupo I, cuyos caracteres, reflejados en la tabla V.3, se pueden obtener siguiendo las reglas descritas en el apartado IV.3.

Tabla V.3.- *Caracteres de las representaciones* Δ_t

I	E	12 C_5	12 C_5^2	20 C_3	15 C_2
Δ_1	12	2	2	0	0
Δ_2	20	0	0	2	0
Δ_3	30	0	0	0	2
Δ_4	60	0	0	0	0

Cada representación Δ_t se reduce en las representaciones $\Delta_t^{(+)}$

y $\Delta_t^{(-)}$ cuyos caracteres, que se obtienen de las reglas descritas en el apartado IV.12, se dan en la tabla V.4.

Tabla V.4.- *Caracteres de las representaciones* $\Delta_t^{(+)}$ *y* $\Delta_t^{(-)}$

I	E	12 C_5	12 C_5^2	20 C_3	15 C_2
$\Delta_1^{(+)}$	6	1	1	0	2
$\Delta_1^{(-)}$	6	1	1	0	-2
$\Delta_2^{(+)}$	10	0	0	1	2
$\Delta_2^{(-)}$	10	0	0	1	-2
$\Delta_3^{(+)}$	15	0	0	0	3
$\Delta_3^{(-)}$	15	0	0	0	-1
$\Delta_4^{(+)}$	30	0	0	0	2
$\Delta_4^{(-)}$	30	0	0	0	-2

Estas representaciones se pueden reducir haciendo uso de la ecuación III.1.3, habiéndose obtenido los siguientes resultados:

$$\Delta_1^{(+)} = A \oplus H$$

$$\Delta_1^{(-)} = T_1 \oplus T_2$$

$$\Delta_2^{(+)} = A \oplus G \oplus H$$

$$\Delta_2^{(-)} = T_1 \oplus T_2 \oplus G$$

$$\Delta_3^{(+)} = A \oplus G \oplus H \oplus H$$

$$\Delta_3^{(-)} = T_1 \oplus T_2 \oplus G \oplus H$$

$$\Delta_4^{(+)} = A \oplus T_1 \oplus T_2 \oplus G \oplus G \oplus H \oplus H \oplus H$$

$$\Delta_4^{(-)} = T_1 \oplus T_1 \oplus T_2 \oplus T_2 \oplus G \oplus G \oplus H \oplus H$$

A partir de esta reducción podemos elegir un conjunto de puntos para cada representación irreducible y cada valor par o impar del parámetro l. En algunos casos cabe elegir entre varias posibilidades; así por ejemplo, si queremos obtener combinaciones lineales adaptadas en simetría de armónicos esféricos de orden l para la representación G podemos escoger cualquier conjunto excepto $\mathbb{C}_1$, por no aparecer dicha representación en la reducción de $\Delta_1^{(+)}$. En cambio, si deseamos obtenerlas con valores de l par para la representación T_1, nos veremos forzados a elegir $\mathbb{C}_4$, debido al hecho de que en la única representación $\Delta_t^{(+)}$ donde aparece T_1 es en $\Delta_4^{(+)}$. Cuando se presenten varias posibilidades, el criterio a seguir consiste en elegir el conjunto de puntos más sencillo. En la tabla V.5 se muestra la elección que hemos hecho.

Tabla V.5.- *Elección de conjuntos* $\mathbb{C}_t$

Representación	l par	l impar
A	$\mathbb{C}_1$	–
T_1	$\mathbb{C}_4$	$\mathbb{C}_1$
T_2	$\mathbb{C}_4$	$\mathbb{C}_1$
G	$\mathbb{C}_2$	$\mathbb{C}_2$
H	$\mathbb{C}_1$	$\mathbb{C}_3$

V.2.- MATRICES DE ADYACENCIA Y SU DIAGONALIZACION

Con el fin de facilitar la construcción de las matrices de adyacencia $A_t^{(+)}$ y $A_t^{(-)}$ se han representado los conjuntos $\mathbb{C}_t$ en forma de grafos planos, éstos aparecen en las figuras V.6-V.9.

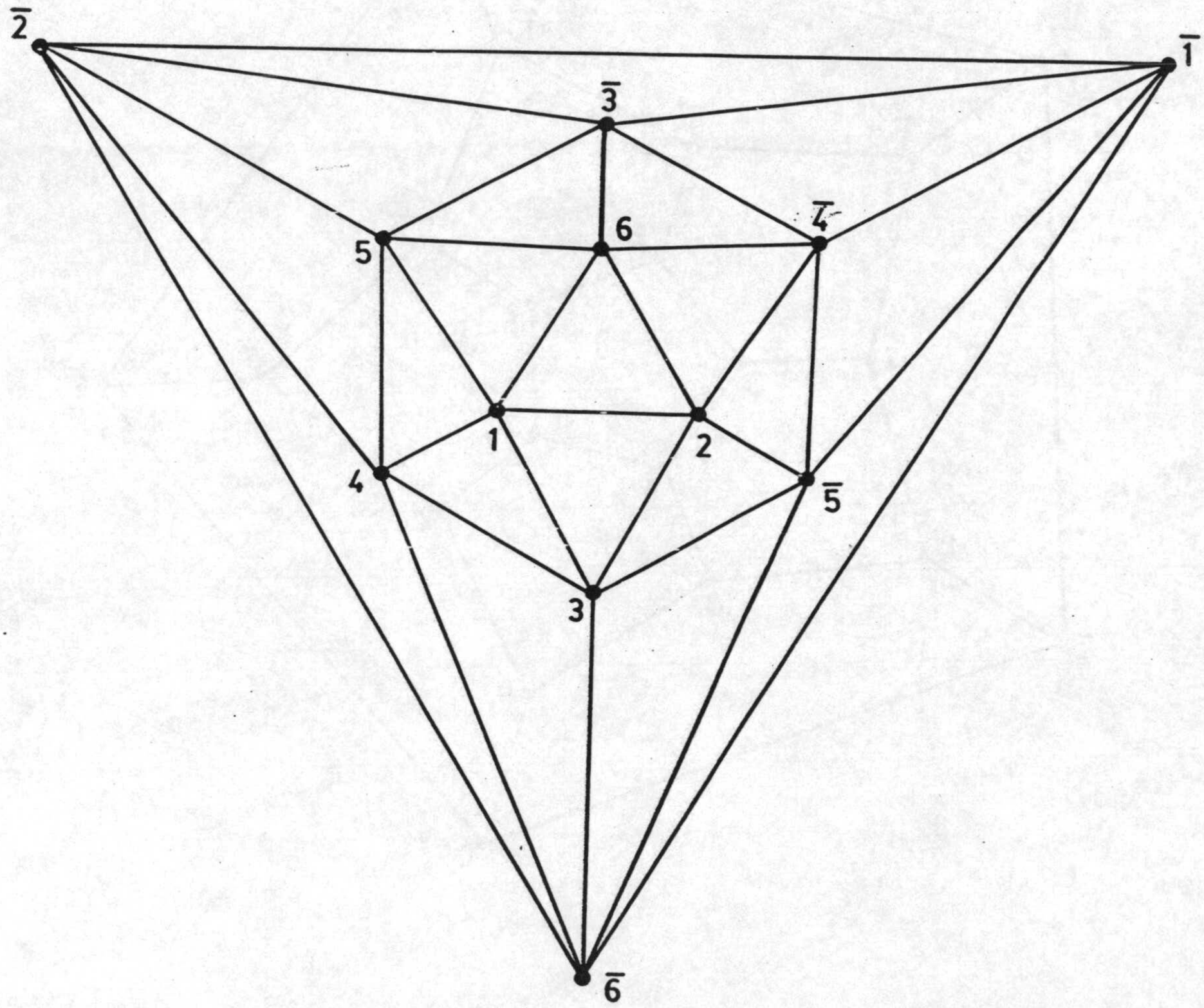


Figura V.6.- *Grafo de* $\mathbb{C}_1$

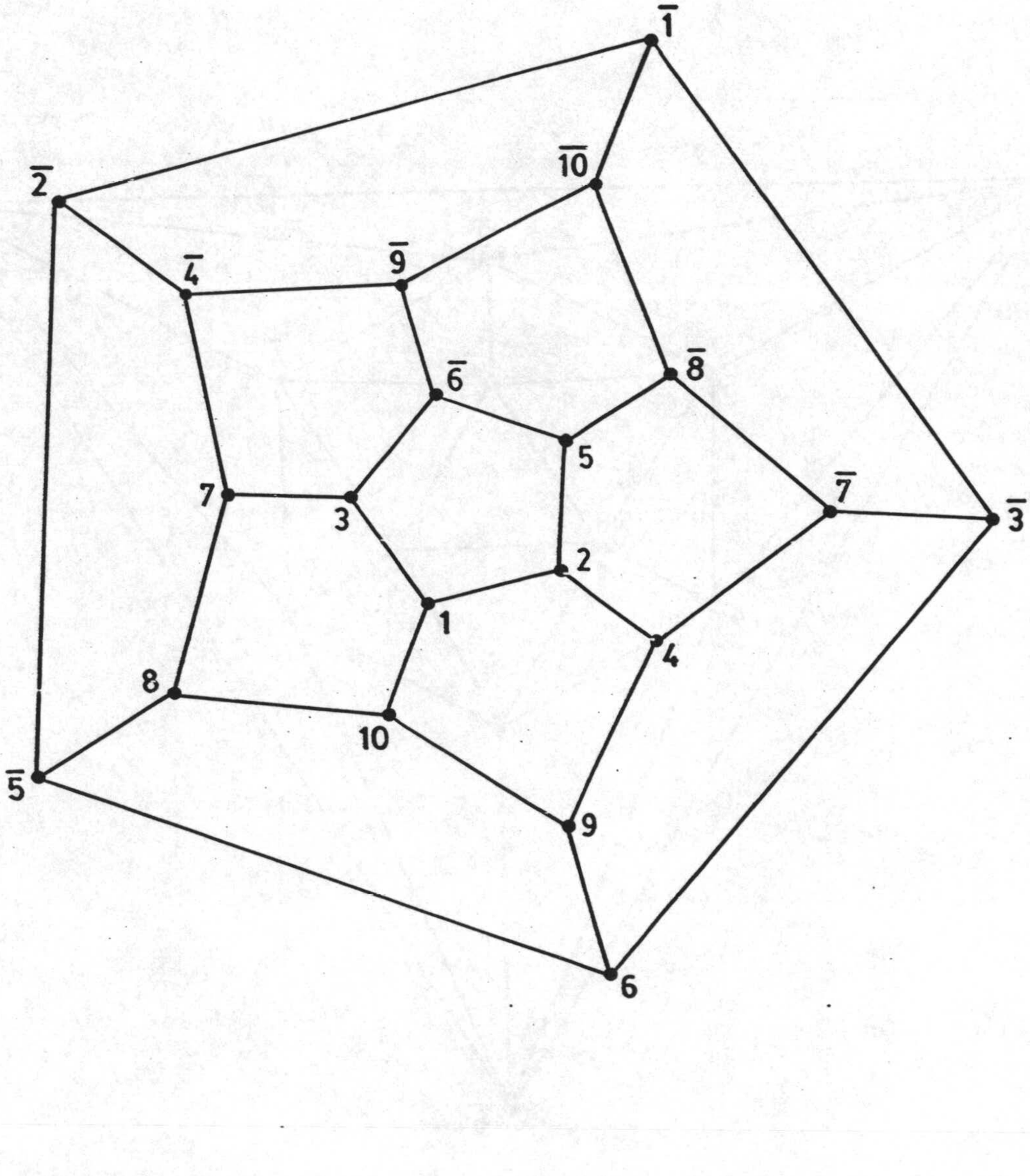


Figura V.7.- *Grafo de* $\mathfrak{C}_2$

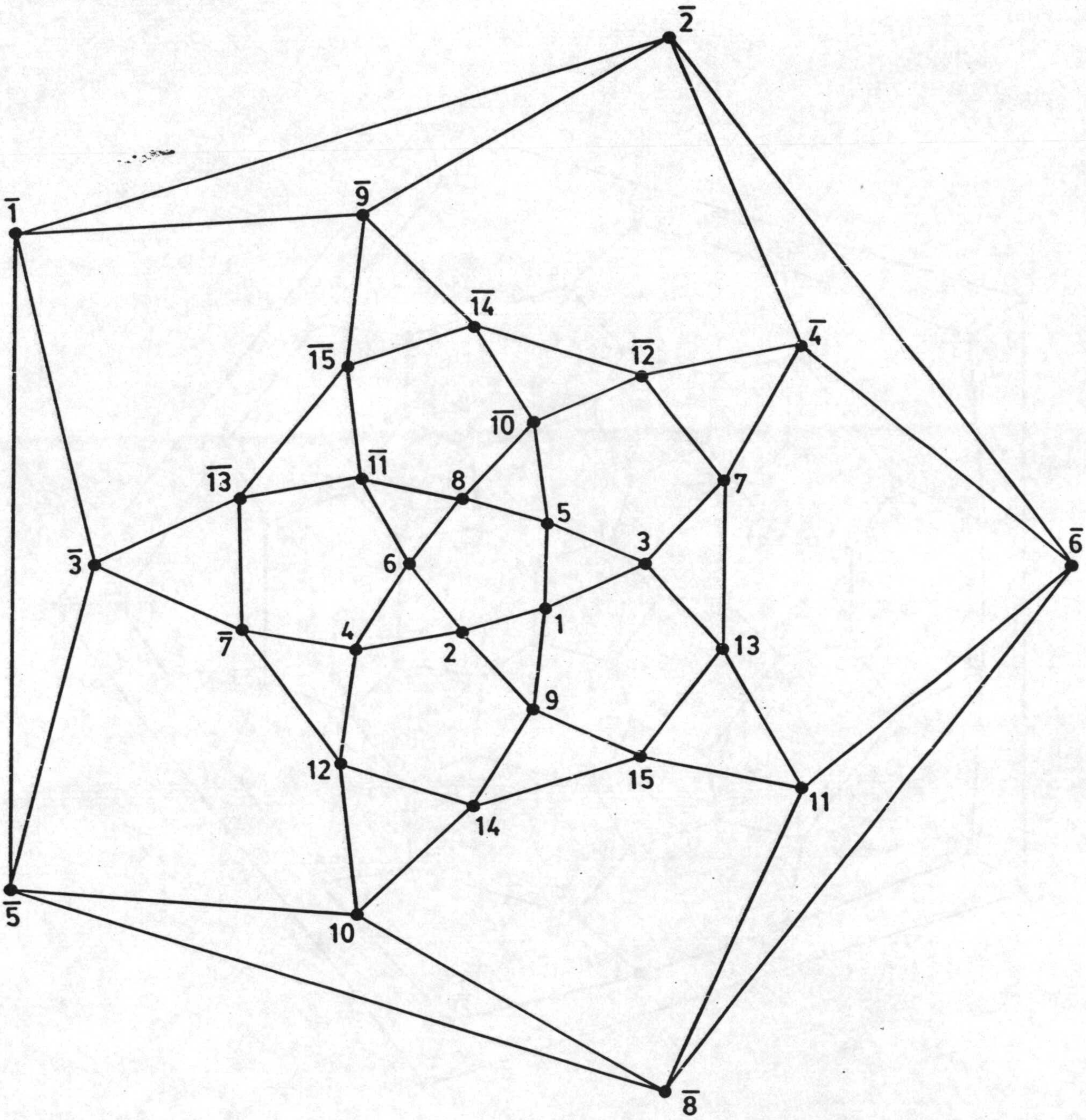


Figura V.8.- *Grafo de* $\mathbb{C}_3$

UNIVERSIDAD DE GRANADA
7 MAYO 1991
COMISION DE DOCTORADO

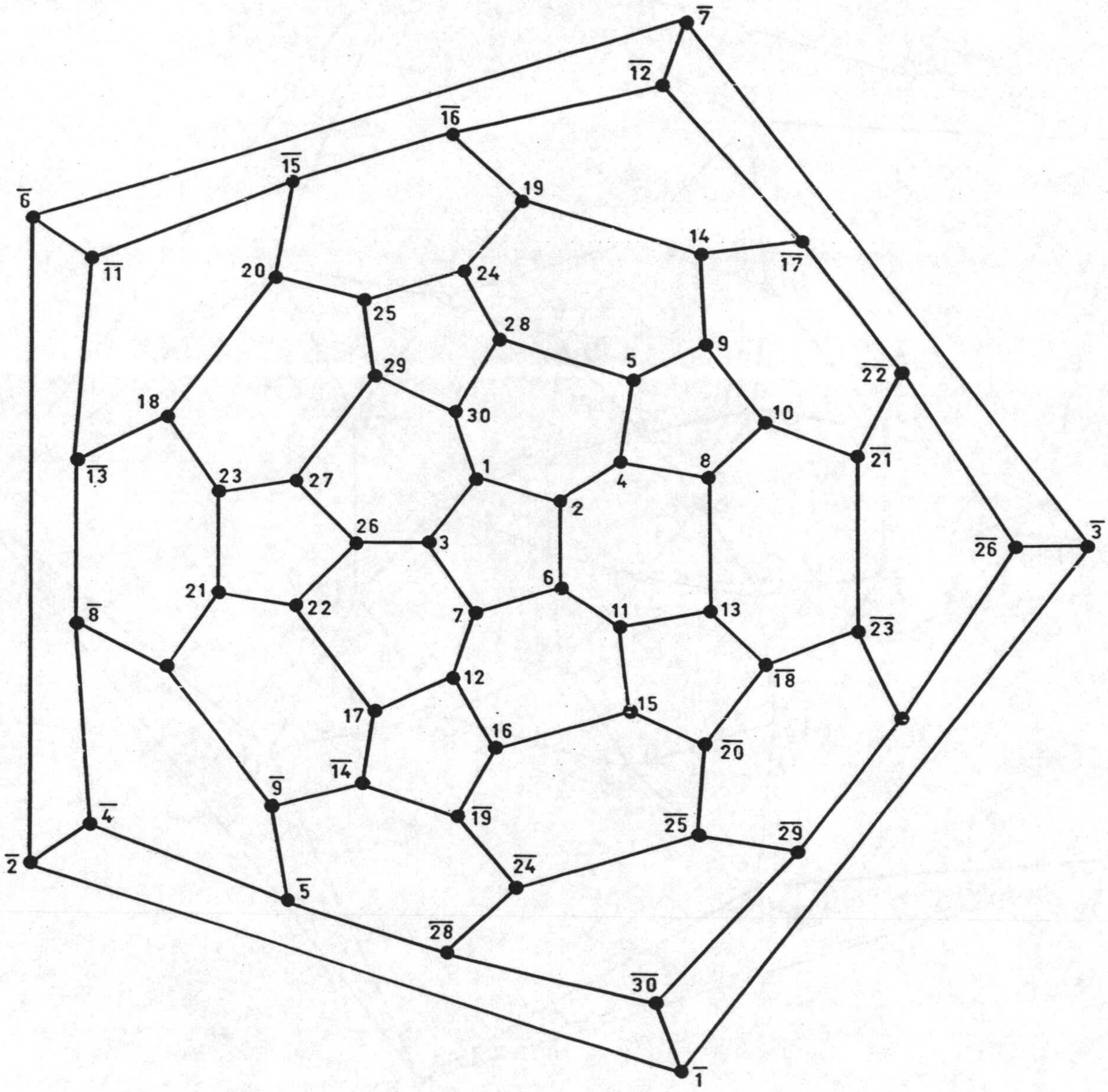


Figura V.9.- *Grafo de* $\mathbb{C}_4$

UNAM FACULTAD DE CIENCIAS
7 MAYO 1991
COMISIÓN DE EXCTORADO

Las matrices de adyacencia obtenidas son las siguientes:

$$A_1^{(+)}=\begin{pmatrix} 0 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 0 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & 0 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & 1 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 0 \end{pmatrix} \qquad A_1^{(-)}=\begin{pmatrix} 0 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 1 & -1 & -1 & 1 \\ 1 & 1 & 0 & 1 & -1 & -1 \\ 1 & -1 & 1 & 0 & 1 & -1 \\ 1 & -1 & -1 & 1 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & -1 & -1 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$A_2^{(+)}=\begin{pmatrix} 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$A_2^{(-)}=\begin{pmatrix} 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$A_3^{(+)} = \begin{pmatrix}
0 & 1 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\
0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\
1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 \\
0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\
0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 1 & 1 & 0
\end{pmatrix}$$

$$A_3^{(-)} = \begin{pmatrix}
0 & 1 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\
0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\
1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 1 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & -1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 \\
0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 \\
0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\
0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 1 & 1 & 0
\end{pmatrix}$$

$$A_4^{(+)} = \begin{pmatrix}
0&1&1&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&1\\
1&0&0&1&0&1&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0\\
1&0&0&0&0&0&1&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&1&0&0&0&0\\
0&1&0&0&1&0&0&1&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0\\
0&0&0&1&0&0&0&0&1&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&1&0&0\\
0&1&0&0&0&0&1&0&0&0&1&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0\\
0&0&1&0&0&1&0&0&0&0&0&1&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0\\
0&0&0&1&0&0&0&0&0&1&0&0&1&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0\\
0&0&0&0&1&0&0&0&0&1&0&0&0&1&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0\\
0&0&0&0&0&0&0&1&1&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&1&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0\\
0&0&0&0&0&1&0&0&0&0&0&0&1&0&1&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0\\
0&0&0&0&0&0&1&0&0&0&0&0&0&0&0&1&1&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0\\
0&0&0&0&0&0&0&1&0&0&1&0&0&0&0&0&0&1&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0\\
0&0&0&0&0&0&0&0&1&0&0&0&0&0&0&0&1&0&1&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0\\
0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&1&0&0&0&0&1&0&0&0&1&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0\\
0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&1&0&0&1&0&0&0&1&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0\\
0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&1&0&1&0&0&0&0&0&0&1&0&0&0&0&0&0&0&0\\
0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&1&0&0&0&0&0&0&1&0&0&1&0&0&0&0&0&0\\
0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&1&0&0&0&0&0&0&1&0&0&1&0&0&0&0&0&0&0\\
0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&1&0&1&0&0&0&0&0&0&1&0&0&0&0&0&0&0&0&0\\
0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&1&0&0&1&0&0&0&0&0&1&0&0&0&0&0&0&0&0\\
0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&1&0&0&1&0&0&0&0&0&1&0&0&0&0&0&0&0\\
0&0&0&0&0&0&0&0&1&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&1&1&0&0&0&0&0\\
0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&1&0&0&0&1&0&0&0&0&1&0&0&0&0\\
0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&1&0&0&1&0&0&0&0&1&0&0&0&0\\
0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&1&0&0&0&0&0&1&0&0&1&0&0\\
0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&1&0&0&0&1&0&0&1&0&1&0\\
0&0&1&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&1&0&0&0&1&0&0&0&0&0\\
0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&1&0&0&1&0&0&1&0&0\\
0&0&0&0&1&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&1&0&0&0&0&0&1&0\\
0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&1&0&1&0&0&1&0\\
1&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&0&1&1&0&0
\end{pmatrix}$$

$$A_4^{(-)} = \begin{pmatrix}
0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\
1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & -1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & -1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & -1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & -1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & -1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & -1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & -1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & -1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & -1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & -1 & 0 & 0 & 1 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & -1 & 0 & 0 & 1 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & -1 & 0 & 1 \\
1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & -1 & 0
\end{pmatrix}$$

A la vista de la elección de conjuntos $\mathbb{C}_t$, reflejada en la tabla V.5, necesitamos diagonalizar las matrices $A_1^{(+)}$, $A_1^{(-)}$, $A_2^{(+)}$, $A_2^{(-)}$, $A_3^{(-)}$ y $A_4^{(+)}$. Sus valores y vectores propios se encuentran en la tabla V.6.

Tabla V.6.- *Valores y vectores propios de* $A_t^{(+)}$ *y* $A_t^{(-)}$

Matriz	valor propio	vector propio (salvo factor de norm.)
$A_1^{(+)}$	$\lambda_1^+(A) = 5$	$O_1^+(A) = \{1,1,1,1,1,1\}$
	$\lambda_1^+(H) = -1$	$O_1^+(H) = \{1,0,0,0,0,-1\}$ $O_2^+(H) = \{0,1,0,0,-1,0\}$ $O_3^+(H) = \{0,0,1,-1,0,0\}$ $O_4^+(H) = \{1,-1,0,0,-1,1\}$ $O_5^+(H) = \{1,1,-2,-1,1,1\}$
$A_1^{(-)}$	$\lambda_1^-(T_1) = \sqrt{5}$	$O_1^-(T_1) = \{\Phi,1,0,0,1,\Phi\}$ $O_2^-(T_1) = \{0,\Phi,1,-1,-\Phi,0\}$ $O_3^-(T_1) = \{1,0,\Phi,\Phi,0,-1\}$
	$\lambda_2^-(T_2) = -\sqrt{5}$	$O_1^-(T_2) = \{-1,\Phi,0,0,\Phi,-1\}$ $O_2^-(T_2) = \{0,1,-\Phi,\Phi,-1,0\}$ $O_2^-(T_2) = \{-\Phi,0,1,1,0,\Phi\}$
$A_2^{(+)}$	$\lambda_1^+(G) = -2$	$O_1^+(G) = \{2,-1,-1,-2,0,0,-2,-1,-1,2\}$ $O_2^+(G) = \{0,1,-1,0,0,0,0,1,-1,0\}$ $O_3^+(G) = \{0,1,-1,-2,2,2,2,-1,1,0\}$ $O_4^+(G) = \{2,1,1,0,-2,2,0,-1,-1,-2\}$
$A_2^{(-)}$	$\lambda_1^-(G) = 0$	$O_1^-(G) = \{2,-3,-3,2,2,2,2,-3,-3,2\}$ $O_2^-(G) = \{1,0,-1,0,-1,1,0,1,0,-1\}$ $O_3^-(G) = \{1,-1,0,0,1,-1,0,0,1,-1\}$ $O_4^-(G) = \{0,-1,1,2,0,0,-2,1,-1,0\}$

Tabla V.6 (cont.).- *Valores y vectores propios de* $A_t^{(+)}$ *y* $A_t^{(-)}$

Matriz	valor propio	vector propio (salvo factor de normaliz.)
$A_3^{(-)}$	$\lambda_1^-(H) = -2$	$O_1^-(H)=\{1,-1,-1,1,0,0,0,0,0,0,0,-1,1,1,-1\}$ $O_2^-(H)=\{0,0,-1,-1,1,1,0,0,0,-1,-1,1,1,0,0\}$ $O_3^-(H)=\{1,-1,1,-1,-2,2,0,0,0,-2,2,1,-1,1,-1\}$ $O_4^-(H)=\{1,1,0,0,-1,-1,0,0,-2,-1,-1,0,0,1,1\}$ $O_5^-(H)=\{1,-1,-1,1,0,0,2,0,0,0,0,1,-1,-1,1\}$
$A_4^{(+)}$	$\lambda_1^+(T_1)=\Phi-2$	$O_1^+(T_1)=\{-1,1,-\Phi,-1,-\Phi,\Phi,0,1,0,\Phi,-\Phi,0,-1,0,$ $0,0,0,1,0,\Phi,-\Phi,0,-1,0,-\Phi,\Phi,1,\Phi,-1,1\}$ $O_2^+(T_1)=\{0,-\Phi,\Phi,\Phi,-\Phi,-1,1,\Phi^2,-\Phi^2,0,1,-1,-\Phi^2,$ $\Phi^2,2\Phi,-2\Phi,\Phi^2,-\Phi^2,-1,1,0,-\Phi^2,\Phi^2,1,$ $-1,-\Phi,\Phi,\Phi,-\Phi,0\}$ $O_3^+(T_1)=\{-2\Phi,-\Phi^2,\Phi^{-1},\Phi^2,\Phi^{-1},\Phi,\Phi\sqrt{5},1,-\sqrt{5},-2,$ $-\Phi,-\Phi\sqrt{5},-1,\sqrt{5},0,0,-\sqrt{5},1,\Phi\sqrt{5},\Phi,2,\sqrt{5},$ $-1,-\Phi\sqrt{5},-\Phi,-\Phi^{-1},-\Phi^2,-\Phi^{-1},\Phi^2,2\Phi\}$
	$\lambda_2^+(T_2)=-\Phi^2$	$O_1^+(T_2)=\{\Phi,-\Phi,-1,\Phi,-1,1,0,-\Phi,0,1,-1,0,\Phi,0,0,$ $0,0,-\Phi,0,1,-1,0,\Phi,0,-1,1,-\Phi,1,\Phi,-\Phi\}$ $O_2^+(T_2)=\{0,-\Phi,\Phi,\Phi,-\Phi,\Phi^2,-\Phi^2,-1,1,0,-\Phi^2,\Phi^2,1,$ $-1,2\Phi,-2\Phi,-1,1,\Phi^2,-\Phi^2,0,1,-1,-\Phi^2,$ $\Phi^2,-\Phi,\Phi,\Phi,-\Phi,0\}$ $O_3^+(T_2)=\{-2,\Phi^{-1},\Phi^2,-\Phi^{-1},\Phi^2,1,-\sqrt{5},-\Phi,-\Phi\sqrt{5},2\Phi,$ $-1,\sqrt{5},\Phi,\Phi\sqrt{5},0,0,-\Phi\sqrt{5},-\Phi,-\sqrt{5},1,-2\Phi,$ $\Phi\sqrt{5},\Phi,\sqrt{5},-1,-\Phi^2,\Phi^{-1},-\Phi^2,-\Phi^{-1},2\}$

V.3.- FUNCIONES ADAPTADAS EN SIMETRIA DEL GRUPO I

Con los resultados de los apartados anteriores y con ayuda del programa SALC se han obtenido funciones adaptadas en simetría para los valores más bajos del parámetro l. Estas funciones, que están referidas al sistema de ejes utilizado (figura V.2), se encuentran en la tabla V.7.

Tabla V.7.- *Funciones adaptadas en simetría del grupo I*

Representación A

$$\psi_1(A) = \frac{\sqrt{105}}{16\sqrt{2}} Y_6^{6,C} - \frac{\sqrt{77}}{16} Y_6^{4,C} - \frac{\sqrt{231}}{16\sqrt{2}} Y_6^{2,C} + \frac{\sqrt{11}}{16} Y_6^{0}$$

$$\psi_2(A) = \frac{5\sqrt{247}}{128\sqrt{3}} Y_{10}^{0} + \frac{\sqrt{2717}}{128} Y_{10}^{2,C} - \frac{\sqrt{1045}}{64} Y_{10}^{4,C} + \frac{\sqrt{209}}{128\sqrt{2}} Y_{10}^{6,C} - \frac{\sqrt{17765}}{128\sqrt{3}} Y_{10}^{8,C} - \frac{\sqrt{2805}}{128\sqrt{2}} Y_{10}^{10,C}$$

Representación T_1

$$\psi_{11}(T_1) = Y_1^0, \quad \psi_{12}(T_1) = Y_1^{1,C}, \quad \psi_{13}(T_1) = Y_1^{1,S}$$

$$\psi_{21}(T_1) = -\frac{35}{24\Phi\sqrt{2}} Y_5^{4,S} + \frac{3\sqrt{7}}{16\Phi} Y_5^{3,S} + \frac{(\Phi+3)\sqrt{3}}{8\sqrt{2}} Y_5^{1,S}$$

$$\psi_{22}(T_1) = \frac{\sqrt{35}}{8\sqrt{2}} Y_5^{4,C} + \frac{\sqrt{21}}{4\sqrt{2}} Y_5^{2,C} + \frac{3}{8\sqrt{2}} Y_5^{0}$$

$$\psi_{23}(T_1) = \frac{(3\Phi-2)\sqrt{7}}{16} Y_5^{5,C} - \frac{3\Phi\sqrt{7}}{16} Y_5^{3,C} - \frac{(4-\Phi)\sqrt{3}}{8\sqrt{2}} Y_5^{1,C}$$

$$\psi_{31}(T_1) = \frac{3\sqrt{15}}{16} Y_6^{6,S} - \frac{\sqrt{11}}{4\sqrt{2}} Y_6^{4,S} - \frac{\sqrt{33}}{16} Y_6^{2,S}$$

$$\psi_{32}(T_1) = \frac{(7-3\Phi)}{16} Y_6^{5,C} + \frac{\Phi^2\sqrt{33}}{16} Y_6^{3,C} + \frac{\sqrt{33}}{8\Phi\sqrt{2}} Y_6^{1,C}$$

$$\psi_{33}(T_1) = \frac{(4+3\Phi)}{16} Y_6^{5,S} + \frac{\sqrt{33}}{16\Phi^2} Y_6^{3,S} - \frac{\Phi\sqrt{33}}{8\sqrt{2}} Y_6^{1,S}$$

UNIVERSIDAD DE GRANADA
7 MAYO 1991
COMISION DE DOCTORADO

Tabla V.7(cont.).- *Funciones adaptadas en simetría del grupo I*

Representación T_2

$$\psi_{11}(T_2) = \frac{1}{\Phi^2\sqrt{8}}\, Y_3^{3,S} + \frac{\Phi\sqrt{3}}{\sqrt{8}}\, Y_3^{1,S}$$

$$\psi_{12}(T_2) = -\frac{\Phi^2}{\sqrt{8}}\, Y_3^{3,C} + \frac{\sqrt{3}}{\Phi\sqrt{8}}\, Y_3^{1,C}$$

$$\psi_{13}(T_2) = \frac{\sqrt{3}}{2}\, Y_3^{2,C} + \frac{1}{2}\, Y_3^{0}$$

$$\psi_{21}(T_2) = \frac{3\Phi^2}{8\sqrt{2}}\, Y_5^{5,S} + \frac{(5\Phi-1)}{8\sqrt{2}}\, Y_5^{3,S} + \frac{\sqrt{21}}{8\Phi}\, Y_5^{1,S}$$

$$\psi_{22}(T_2) = \frac{3\sqrt{5}}{8}\, Y_5^{4,C} - \frac{\sqrt{3}}{4}\, Y_5^{2,C} + \frac{\sqrt{7}}{8}\, Y_5^{0}$$

$$\psi_{23}(T_2) = \frac{3}{\Phi^2 8\sqrt{2}}\, Y_5^{5,C} - \frac{(5\Phi-4)}{8\sqrt{2}}\, Y_5^{3,C} + \frac{\Phi\sqrt{21}}{8}\, Y_5^{1,C}$$

Representación G

$$\psi_{11}(G) = Y_3^{2,S}$$

$$\psi_{12}(G) = \frac{\Phi\sqrt{3}}{2\sqrt{2}}\, Y_3^{3,S} - \frac{1}{2\Phi^2\sqrt{2}}\, Y_3^{1,S}$$

$$\psi_{13}(G) = -\frac{\sqrt{3}}{\Phi\sqrt{8}}\, Y_3^{3,C} - \frac{\Phi^2}{\sqrt{8}}\, Y_3^{1,C}$$

$$\psi_{14}(G) = -\frac{1}{2}\, Y_3^{2,C} + \frac{\sqrt{3}}{2}\, Y_3^{0}$$

Tabla V.7(cont.).- *Funciones adaptadas en simetría del grupo I*

Representación *G*

$$\psi_{21}(G) = \frac{\sqrt{5}}{2\sqrt{3}} Y_4^{4,C} + \frac{\sqrt{7}}{2\sqrt{3}} Y_4^{0}$$

$$\psi_{22}(G) = \frac{4-\Phi}{2\sqrt{6}} Y_4^{3,C} - \frac{\Phi\sqrt{7}}{2\sqrt{6}} Y_4^{1,C}$$

$$\psi_{23}(G) = -\frac{(\Phi+3)}{2\sqrt{6}} Y_4^{3,S} + \frac{\sqrt{7}}{2\Phi\sqrt{6}} Y_4^{1,S}$$

$$\psi_{24}(G) = \frac{\sqrt{5}}{2\sqrt{3}} Y_4^{4,S} + \frac{\sqrt{7}}{2\sqrt{3}} Y_4^{2,S}$$

$$\psi_{31}(G) = \frac{\sqrt{33}}{8\Phi\sqrt{2}} Y_6^{5,C} - \frac{(3\Phi-1)}{8\sqrt{2}} Y_6^{3,C} + \frac{(5\Phi-1)}{8} Y_6^{1,C}$$

$$\psi_{32}(G) = \frac{\Phi\sqrt{33}}{8\sqrt{2}} Y_6^{5,S} - \frac{(3\Phi-2)}{8\sqrt{2}} Y_6^{3,S} + \frac{(5\Phi-4)}{8} Y_6^{1,S}$$

$$\psi_{33}(G) = -\frac{\sqrt{55}}{16\sqrt{2}} Y_6^{6,C} - \frac{7\sqrt{6}}{16\sqrt{2}} Y_6^{4,C} + \frac{11}{16\sqrt{2}} Y_6^{2,C} + \frac{\sqrt{21}}{16} Y_6^{0}$$

$$\psi_{34}(G) = \frac{\sqrt{55}}{8\sqrt{2}} Y_6^{6,S} + \frac{\sqrt{3}}{4} Y_6^{4,S} + \frac{7}{8\sqrt{2}} Y_6^{2,S}$$

Representación *H*

$$\psi_{11}(H) = Y_2^{0}, \qquad \psi_{12}(H) = Y_2^{1,C}, \qquad \psi_{13}(H) = Y_2^{2,C},$$

$$\psi_{14}(H) = Y_2^{1,S}, \qquad \psi_{15}(H) = Y_2^{2,S}$$

$$\psi_{21}(H) = -\frac{\sqrt{7}}{2\sqrt{3}} Y_4^{4,C} + \frac{\sqrt{5}}{2\sqrt{3}} Y_4^{0}, \qquad \psi_{22}(H) = Y_4^{2,C}$$

$$\psi_{23}(H) = \frac{\Phi\sqrt{7}}{2\sqrt{6}} Y_4^{3,C} + \frac{(4-\Phi)}{2\sqrt{6}} Y_4^{1,C}$$

$$\psi_{24}(H) = \frac{\sqrt{7}}{2\Phi\sqrt{6}} Y_4^{3,S} + \frac{(3+\Phi)}{2\sqrt{6}} Y_4^{1,S}$$

$$\psi_{25}(H) = \frac{\sqrt{7}}{2\sqrt{3}} Y_4^{4,S} - \frac{\sqrt{5}}{2\sqrt{3}} Y_4^{2,S}$$

Tabla V.7(cont.).- *Funciones adaptadas en simetría del grupo I*

Representación *H*
$\psi_{31}(H) = -\frac{\sqrt{3}}{8\sqrt{2}} Y_5^{4,C} + \frac{\sqrt{5}}{4\sqrt{2}} Y_5^{2,C} + \frac{\sqrt{210}}{16} Y_5^{0}$
$\psi_{32}(H) = \frac{5\sqrt{3}}{16\Phi} Y_5^{5,S} - \frac{(\Phi+5)\sqrt{3}}{16} Y_5^{3,S} + \frac{\Phi^2\sqrt{7}}{8\sqrt{2}} Y_5^{1,S}$
$\psi_{33}(H) = Y_5^{4,S}$
$\psi_{34}(H) = \frac{5\Phi\sqrt{3}}{16} Y_5^{5,C} + \frac{(6-\Phi)\sqrt{3}}{16} Y_5^{3,C} + \frac{\sqrt{7}}{8\Phi^2\sqrt{2}} Y_5^{1,C}$
$\psi_{35}(H) = Y_5^{2,S}$
$\psi_{41}(H) = \frac{1}{2\sqrt{2}} Y_6^{4,C} + \frac{\sqrt{7}}{2\sqrt{2}} Y_6^{0}$
$\psi_{42}(H) = \frac{\sqrt{11}}{4} Y_6^{6,C} + \frac{\sqrt{5}}{4} Y_6^{2,C}$
$\psi_{43}(H) = -\frac{\sqrt{11}}{16} Y_6^{6,S} - \frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{2}} Y_6^{4,S} + \frac{5\sqrt{5}}{16\sqrt{2}} Y_6^{2,S}$
$\psi_{44}(H) = \frac{\sqrt{33}}{16\Phi^2} Y_6^{5,S} + \frac{(7\Phi+4)}{16} Y_6^{3,S} + \frac{(3\Phi-2)}{8\sqrt{2}} Y_6^{1,S}$
$\psi_{45}(H) = \frac{\Phi^2\sqrt{33}}{16} Y_6^{5,C} - \frac{(7\Phi-11)}{16} Y_6^{3,C} - \frac{(3\Phi-1)}{8\sqrt{2}} Y_6^{1,C}$

V.4.- OPERADOR DEL CAMPO CRISTALINO ICOSAEDRICO

La primera tarea que se presenta a la hora de determinar los desdoblamientos producidos por el campo cristalino es la de calcular el valor de los coeficientes, $A_{k,\mu}$, que definen el potencial icosaédrico. La función V, definida por la ecuación (II.7.5), del campo cristalino icosaédrico, que llamaremos V_I, es base de la representación A del grupo I; al ser esta función una serie de combinaciones lineales de armónicos esféricos de orden k, los coeficientes $A_{k,\mu}$ no nulos serán aquellos para los que la representación $D^{(K)}$ del grupo K contenga a la representación A del grupo I. De esta forma, según el descenso en simetría que figura en la tabla III.6, los primeros términos de la función V_I serán:

$$V_I = A_{0,0} + r^6 \sum_{m=-6}^{6} A_{6,m} Y_6^m(\vartheta,\varphi) + r^{10} \sum_{m=-10}^{10} A_{10,m} Y_{10}^m(\vartheta,\varphi) + \ldots \qquad (V.4.1)$$

Para cada valor de k, los valores relativos de los coeficientes $A_{k,m}$ han de ser tales que cada una de las sumatorias que aparecen en la ecuación anterior sea base de la representación A. Si hacemos uso de las funciones adaptadas en simetría de la representación A calculadas en el apartado anterior podemos comprobar que la función V_I, en el sistema de ejes equivalentes representado en la figura V.2, tiene la forma:

$$V_I = A_{0,0} + r^6 A_{6,0}\left\{ Y_6^0 - \frac{\sqrt{21}}{2}\left[Y_6^2 + Y_6^{-2}\right] - \frac{\sqrt{7}}{\sqrt{2}}\left[Y_6^4 + Y_6^{-4}\right] + \frac{\sqrt{105}}{2\sqrt{11}}\left[Y_6^6 + Y_6^{-6}\right] \right\} + r^{10} A_{10,0}\left\{ Y_{10}^0 + \frac{\sqrt{33}}{\sqrt{50}}\left[Y_{10}^2 + Y_{10}^{-2}\right] - \right.$$

$$- \frac{\sqrt{66}}{\sqrt{65}}\left[Y_{10}^4 + Y_{10}^{-4}\right] + \frac{\sqrt{33}}{10\sqrt{13}}\left[Y_{10}^6 + Y_{10}^{-6}\right] - \frac{\sqrt{187}}{\sqrt{130}}\left[Y_{10}^8 + Y_{10}^{-8}\right] -$$

$$\left. - \frac{\sqrt{1683}}{\sqrt{4940}}\left[Y_{10}^{10} + Y_{10}^{-10}\right] \right\} + \ldots\ldots\ldots \qquad (V.4.2)$$

El primer término de V_I es el coeficiente $A_{0,0}$ que no depende de las coordenadas, por lo que será invariante a cualquier transformación que se pueda llevar a cabo en el espacio físico y como tal no provocará desdoblamientos en los niveles energéticos, contribuyendo únicamente a aumentar sus energías; por consiguiente, no lo tendremos en cuenta en el futuro.

Si tomamos la teoría del campo cristalino en el sentido literal se pueden calcular los parámetros $A_{6,0}$ y $A_{10,0}$ a partir de la distribución espacial de cargas puntuales que rodean al ion central. Así, tomando como base la ecuación (II.7.4) hemos calculado éstos para varias distribuciones de carga con simetría icosaédrica; precisamente las de los conjuntos $\mathfrak{C}_1$, $\mathfrak{C}_2$, $\mathfrak{C}_3$ y $\mathfrak{C}_4$ utilizados en apartados anteriores y representados en las figuras V.2-V.5. Estos valores se dan en la tabla V.8.

Tabla V.8.- *Parámetros* $A_{6,0}$ *y* $A_{10,0}$ *para varias distribuciones de cargas con simetría icosaédrica.*

Distribución	$\frac{4r_\alpha^7}{eq_\alpha\sqrt{(\pi/13)}} A_{6,0}$	$\frac{64r_\alpha^{11}}{eq_\alpha\sqrt{(\pi/21)}} A_{10,0}$
$\mathfrak{C}_1$	$\frac{66}{5}$	$\frac{988}{5}$
$\mathfrak{C}_2$	$-\frac{110}{9}$	$\frac{123500}{243}$
$\mathfrak{C}_3$	$-\frac{165}{16}$	$-\frac{52584}{109}$
$\mathfrak{C}_4$	$\frac{1546}{297}$	$-\frac{794764}{1199}$

Sin embargo, como ya se indicó en el apartado II.1, en otros casos estudiados ha podido comprobarse que no suele existir

concordancia entre los valores que predice la teoría para estos parámetros y los que se obtienen mediante su ajuste a partir de datos experimentales.

Según las ecuaciones (II.8.7) y (II.8.8), los términos en r^6 y en r^{10} de V_I provocarán desdoblamientos en configuraciones de orbitales cuyos valores del número cuático l sean tales que $2l \geq 6$ y $2l \geq 10$ respectivamente; con lo cual, el término en r^6 será el único del potencial icosaédrico que provocará desdoblamientos en las configuraciones f^n, mientras que el término en r^{10} únicamente habrá que considerarlo en configuraciones en las que participen orbitales con $l \geq 5$.

Hagamos la sustitución:

$$\Delta_I = \frac{80 \cdot A_{6,0} \cdot r^6}{429} \sqrt{13/4\pi} \qquad \text{(V.4.3)}$$

con lo cual la función V_I a utilizar en configuraciones f^n adopta la forma siguiente:

$$V_I = \frac{429 \cdot \Delta_I}{80} \sqrt{\frac{4\pi}{13}} \left[\frac{\sqrt{105}}{2\sqrt{11}} (Y_6^6 + Y_6^{-6}) + \frac{\sqrt{7}}{\sqrt{2}} (Y_6^4 + Y_6^{-4}) + \frac{\sqrt{21}}{2} (Y_6^2 + Y_6^{-2}) + Y_6^0 \right] \qquad \text{(V.4.4)}$$

La sustitución (V.4.3) se hace con el fin de que el desdoblamiento producido por el campo cristalino icosaédrico en la configuración f^1 tenga una expresión sencilla: $7\Delta_I$, de modo análogo a como se ha hecho con otros campos cristalinos [Gr 71].

Con esto queda ilustrada una de las aplicaciones del método de obtención de funciones adaptadas en simetría, que es la determinación de operadores del campo cristalino para cualquier distribución de ligandos en el espacio.

V.5.- COMBINACIONES LINEALES ADAPTADAS EN SIMETRIA DE FUNCIONES PROPIAS DEL MOMENTO ANGULAR

Es útil combinar linealmente entre sí las funciones $|LM_L>$ del mismo valor de L para adaptarlas en simetría, ya que tomando funciones adaptadas en simetría como base, el operador del campo cristalino, $\mathcal{V}$, se diagonaliza en bloques según las representaciones irreducibles del grupo de simetría al que es invariante. Así, si al hacer el descenso en simetría desde K hasta I nos encontramos que la representación Γ de I está contenida en la representación $\mathcal{D}^{(L)}$ de K, podremos formar las siguientes combinaciones lineales:

$$|\Gamma L,\lambda > = \sum_{M_L=-L}^{L} B(\Gamma,L)_{\lambda M_L} |LM_L> \qquad (V.5.1)$$

donde $|\Gamma L,\lambda>$ representa la λ-ésima función de la representación Γ.

Los coeficientes $B(\Gamma,L)_{\lambda M_L}$ son fáciles de obtener a partir de las funciones adaptadas en simetría que hemos obtenido en el apartado V.3, ya que si tenemos en cuenta que el armónico esférico $Y_L^M(\vartheta,\varphi)$ se transforma bajo las operaciones de simetría de la misma forma que cualquier función propia del momento angular con los mismos valores de L y de M, podemos hacer las siguientes sustituciones en las funciones de la tabla V.7:

$$\begin{aligned} Y_L^{M,C} &\longrightarrow (|LM > + |L\ -M >)/\sqrt{2} \\ Y_L^{M,S} &\longrightarrow (|LM > - |L\ -M >)/\sqrt{2} \end{aligned} \qquad (V.5.2)$$

En la siguiente tabla se dan los valores de los coeficientes $B(\Gamma L)_{\lambda M_L}$ para el grupo I que se pueden obtener de las funciones calculadas en la sección V.3.

Tabla V.9.- *Coeficientes* $B(\Gamma L)_{\lambda M_L}$

L	Γ	λ	M_L	$B(\Gamma L)_{\lambda M_L}$
1	T_1	1	0	1
		2	1	$1/\sqrt{2}$
			-1	$1/\sqrt{2}$
		3	1	$1/\sqrt{2}$
			-1	$-1/\sqrt{2}$
2	H	1	0	1
		2	1	$1/\sqrt{2}$
			-1	$1/\sqrt{2}$
		3	2	$1/\sqrt{2}$
			-2	$1/\sqrt{2}$
		4	1	$1/\sqrt{2}$
			-1	$-1/\sqrt{2}$
		5	2	$1/\sqrt{2}$
			-2	$-1/\sqrt{2}$
3	T_2	1	1	$\Phi\sqrt{3/4}$
			-1	$-\Phi\sqrt{3/4}$
			3	$1/4\Phi^2$
			-3	$-1/4\Phi^2$
		2	1	$\sqrt{3/4\Phi}$
			-1	$\sqrt{3/4\Phi}$
			3	$-\Phi^2/4$
			-3	$-\Phi^2/4$
		3	0	1/2
			2	$\sqrt{(3/8)}$
			-2	$\sqrt{(3/8)}$
3	G	1	2	$1/\sqrt{2}$
			-2	$-1/\sqrt{2}$
		2	1	$-1/4\Phi^2$
			-1	$1/4\Phi^2$
			3	$\Phi\sqrt{3/4}$
			-3	$-\Phi\sqrt{3/4}$
		3	1	$-\Phi^2/4$
			-1	$-\Phi^2/4$
			3	$-\sqrt{3/4\Phi}$
			-3	$-\sqrt{3/4\Phi}$
		4	0	$\sqrt{3/2}$
			2	$-1/\sqrt{8}$
			-2	$-1/\sqrt{8}$
4	G	1	0	$\sqrt{(7/12)}$
			4	$\sqrt{(5/24)}$
			-4	$\sqrt{(5/24)}$
		2	1	$-\Phi\sqrt{(7/48)}$
			-1	$-\Phi\sqrt{(7/48)}$
			3	$(4-\Phi)/\sqrt{48}$
			-3	$(4-\Phi)/\sqrt{48}$
		3	1	$\sqrt{7}/\Phi\sqrt{48}$
			-1	$-\sqrt{7}/\Phi\sqrt{48}$
			3	$-(\Phi+3)/\sqrt{48}$
			-3	$(\Phi+3)/\sqrt{48}$
		4	2	$\sqrt{(7/24)}$

Tabla V.9(cont.).- *Coeficientes* $B(\Gamma L)_{\lambda M_L}$

L	Γ	λ	M_L	$B(\Gamma L)_{\lambda M_L}$
4	G	4	-2	$-\sqrt{(7/24)}$
			4	$\sqrt{(5/24)}$
			-4	$-\sqrt{(5/24)}$
	H	1	0	$\sqrt{(5/12)}$
			4	$-\sqrt{(7/24)}$
			-4	$-\sqrt{(7/24)}$
		2	2	$1/\sqrt{2}$
			-2	$1/\sqrt{2}$
		3	1	$(4-\Phi)/\sqrt{48}$
			-1	$(4-\Phi)/\sqrt{48}$
			3	$\Phi\sqrt{(7/48)}$
			-3	$\Phi\sqrt{(7/48)}$
		4	1	$(3+\Phi)/\sqrt{48}$
			-1	$-(3+\Phi)/\sqrt{48}$
			3	$\sqrt{7}/\Phi\sqrt{48}$
			-3	$-\sqrt{7}/\Phi\sqrt{48}$
		5	2	$-\sqrt{(5/24)}$
			-2	$\sqrt{(5/24)}$
			4	$\sqrt{(7/24)}$
			-4	$-\sqrt{(7/24)}$
5	T_1	1	1	$(\Phi+3)\sqrt{3/16}$
			-1	$-(\Phi+3)\sqrt{3/16}$
			3	$3\sqrt{7/16}\Phi\sqrt{2}$
			-3	$-3\sqrt{7/16}\Phi\sqrt{2}$
			5	$-35/48\Phi$
5	T_1	1	-5	$35/48\Phi$
		2	0	$-3/8\sqrt{2}$
			2	$\sqrt{21/8}$
			-2	$\sqrt{21/8}$
			4	$\sqrt{35/16}$
			-4	$\sqrt{35/16}$
		3	1	$-(4-\Phi)\sqrt{3/16}$
			-1	$-(4-\Phi)\sqrt{3/16}$
			3	$-3\Phi\sqrt{7/16}\sqrt{2}$
			-3	$-3\Phi\sqrt{7/16}\sqrt{2}$
			5	$(3\Phi-2)\sqrt{7/16}\sqrt{2}$
			-5	$(3\Phi-2)\sqrt{7/16}\sqrt{2}$
	T_2	1	1	$\sqrt{21}/\Phi\sqrt{128}$
			-1	$-\sqrt{21}/\Phi\sqrt{128}$
			3	$(5\Phi-1)/16$
			-3	$-(5\Phi-1)/16$
			5	$3\Phi^2/16$
			-5	$-3\Phi^2/16$
		2	0	$\sqrt{7/8}$
			2	$-\sqrt{(3/32)}$
			-2	$-\sqrt{(3/32)}$
			4	$3\sqrt{5/8}\sqrt{2}$
			-4	$3\sqrt{5/8}\sqrt{2}$
		3	1	$\Phi\sqrt{(21/128)}$
			-1	$\Phi\sqrt{(21/128)}$

Tabla V.9(cont.).- *Coeficientes* $B(\Gamma L)_{\lambda M_L}$

L	Γ	λ	M_L	$B(\Gamma L)_{\lambda M_L}$
5	T_2	3	3	$-(5\Phi-4)/16$
			-3	$-(5\Phi-4)/16$
			5	$3/16\Phi^2$
			-5	$3/16\Phi^2$
	H	1	0	$\sqrt{210}/16$
			2	$\sqrt{5}/8$
			-2	$\sqrt{5}/8$
			4	$-\sqrt{3}/16$
			-4	$-\sqrt{3}/16$
		2	1	$\Phi^2\sqrt{7}/16$
			-1	$-\Phi^2\sqrt{7}/16$
			3	$-(\Phi+5)\sqrt{3}/16\sqrt{2}$
			-3	$(\Phi+5)\sqrt{3}/16\sqrt{2}$
			5	$5\sqrt{3}/16\Phi\sqrt{2}$
			-5	$-5\sqrt{3}/16\Phi\sqrt{2}$
		3	4	$1/\sqrt{2}$
			-4	$-1/\sqrt{2}$
		4	1	$\sqrt{7}/16\Phi^2$
			-1	$\sqrt{7}/16\Phi^2$
			3	$(6-\Phi)\sqrt{3}/16\sqrt{2}$
			-3	$(6-\Phi)\sqrt{3}/16\sqrt{2}$
			5	$5\Phi\sqrt{3}/16\sqrt{2}$
			-5	$5\Phi\sqrt{3}/16\sqrt{2}$
		5	2	$1/\sqrt{2}$
			-2	$-1/\sqrt{2}$

L	Γ	λ	M_L	$B(\Gamma L)_{\lambda M_L}$
6	A	1	0	$\sqrt{11}/6$
			2	$-\sqrt{231}/32$
			-2	$-\sqrt{231}/32$
			4	$-\sqrt{77}/16\sqrt{2}$
			-4	$-\sqrt{77}/16\sqrt{2}$
			6	$\sqrt{105}/32$
			-6	$\sqrt{105}/32$
		1	2	$-\sqrt{33}/16\sqrt{2}$
			-2	$\sqrt{33}/16\sqrt{2}$
			4	$-\sqrt{11}/8$
			-4	$\sqrt{11}/8$
			6	$3\sqrt{15}/16\sqrt{2}$
			-6	$-3\sqrt{15}/16\sqrt{2}$
	T_1	2	1	$\sqrt{33}/16\Phi$
			-1	$\sqrt{33}/16\Phi$
			3	$\Phi^2\sqrt{33}/16\sqrt{2}$
			-3	$\Phi^2\sqrt{33}/16\sqrt{2}$
			5	$(7-3\Phi)/16\sqrt{2}$
			-5	$(7-3\Phi)/16\sqrt{2}$
		3	1	$-\Phi\sqrt{33}/16$
			-1	$\Phi\sqrt{33}/16$
			3	$\sqrt{33}/16\Phi^2\sqrt{2}$
			-3	$-\sqrt{33}/16\Phi^2\sqrt{2}$
			5	$(4+3\Phi)/16\sqrt{2}$
			-5	$-(4+3\Phi)/16\sqrt{2}$

Tabla V.9(cont.).- *Coeficientes* $B(\Gamma L)_{\lambda M_L}$

L	Γ	λ	M_L	$B(\Gamma L)_{\lambda M_L}$	L	Γ	λ	M_L	$B(\Gamma L)_{\lambda M_L}$
6	*G*	1	1	$(5\Phi-1)/8\sqrt{2}$	6	*H*	1	0	$\sqrt{(7/8)}$
			-1	$(5\Phi-1)/8\sqrt{2}$				4	1/4
			3	$-(3\Phi-1)/16$				-4	1/4
			-3	$-(3\Phi-1)/16$			2	2	$\sqrt{(5/32)}$
			5	$\sqrt{33}/16\Phi$				-2	$\sqrt{(5/32)}$
			-5	$\sqrt{33}/16\Phi$				6	$\sqrt{(11/32)}$
		2	1	$(5\Phi-4)/8\sqrt{2}$				-6	$\sqrt{(11/32)}$
			-1	$-(5\Phi-4)/8\sqrt{2}$			3	2	$5\sqrt{5}/16\sqrt{2}$
			3	$-(3\Phi-2)/16$				-2	$-5\sqrt{5}/16\sqrt{2}$
			-3	$(3\Phi-2)/16$				4	$-\sqrt{15}/8$
			5	$\Phi\sqrt{33}/16$				-4	$\sqrt{15}/8$
			-5	$-\Phi\sqrt{33}/16$				6	$-\sqrt{11}/16\sqrt{2}$
		3	0	$\sqrt{21}/16$				-6	$\sqrt{11}/16\sqrt{2}$
			2	11/32			4	1	$(3\Phi-2)/16$
			-2	11/32				-1	$-(3\Phi-2)/16$
			4	$7\sqrt{6}/32$				3	$(7\Phi+4)/16\sqrt{2}$
			-4	$7\sqrt{6}/32$				-3	$-(7\Phi+4)/16\sqrt{2}$
			6	$-\sqrt{55}/32$				5	$\sqrt{33}/16\Phi^2\sqrt{2}$
			-6	$-\sqrt{55}/32$				-5	$-\sqrt{33}/16\Phi^2\sqrt{2}$
		4	2	7/16			5	1	$-(3\Phi-1)/16$
			-2	-7/16				-1	$-(3\Phi-1)/16$
			4	$\sqrt{(3/32)}$				3	$-(7\Phi-11)/16\sqrt{2}$
			-4	$-\sqrt{(3/32)}$				-3	$-(7\Phi-11)/16\sqrt{2}$
			6	$\sqrt{55}/16$				5	$\Phi^2\sqrt{33}/16\sqrt{2}$
			-6	$-\sqrt{55}/16$				-5	$\Phi^2\sqrt{33}/16\sqrt{2}$

V.6.- COEFICIENTES DE CLEBSCH-GORDAN PARA EL GRUPO I

Con vistas a futuras aplicaciones en este trabajo, se van a calcular los coeficientes de acoplamiento o de Clebsch-Gordan para las funciones base del grupo I calculadas anteriormente. Estos coeficientes son similares a los que son objeto de estudio en el apéndice II, la diferencia está en que aquellos están referidos a las funciones $|JM\rangle$, base de las representaciones del grupo de rotaciones tridimensional K.

Sean $\Gamma_\nu^{(L)}(R)$ y $\Gamma_\mu^{(L')}(R)$ las matrices del elemento R en las representaciones Γ_ν y Γ_μ de un grupo $\mathcal{G}$, generadas, respectivamente, por los conjuntos de funciones $|\Gamma_\nu L,i\rangle$ $(i=1,2,\ldots,n_\nu)$ y $|\Gamma_\mu L',j\rangle$ $(j=1,2,\ldots,n_\mu)$, donde n_ν y n_μ son las dimensiones de ambas representaciones. Supongamos que Γ_σ es una de las representaciones contenidas en la representación producto directo $\Gamma_\nu \otimes \Gamma_\mu$ o lo que es lo mismo $(\nu\mu,\sigma)\neq 0$, donde $(\nu\mu,\sigma)$ es el número de veces que Γ_σ está contenida en $\Gamma_\nu \otimes \Gamma_\mu$, con lo cual si multiplicamos las anteriores funciones obtendremos una combinación lineal de funciones que son base de la representación Γ_σ cumpliéndose [Ha 62]:

$$|\Gamma_\nu L,i\rangle|\Gamma_\mu L',j\rangle = \sum_\sigma \sum_{L''} \sum_k (\sigma L''k|i\nu L,j\mu L')|\Gamma_\sigma L'',k\rangle \qquad (V.6.1)$$

donde L'' es tal que $|L-L'|\leq L''\leq L+L'$ y Γ_σ aparece en la reducción de $D^{(L'')}$ al hacer el descenso en simetría desde K hasta $\mathcal{G}$. Los coeficientes $(\sigma L''k|i\nu L,j\mu L')$ son los llamados coeficientes de Clebsch-Gordan para el grupo $\mathcal{G}$.

Estos coeficientes de Clebsch-Gordan forman una matriz que transforma a un conjunto de funciones $|\Gamma_\sigma L'',k\rangle$ en otro $|\Gamma_\nu L,i\rangle|\Gamma_\mu L',j\rangle$. Dicha transformación es unitaria al ser ortogonales ambos conjuntos de funciones.

Si sustituimos en (V.6.1) las expresiones de las funciones del primer miembro, que vienen dadas por (V.5.1), obtenemos la

siguiente expresión para dicho miembro:

$$|\Gamma_\nu L,i\rangle|\Gamma_\mu L',j\rangle=\sum_{M_L} B(\Gamma_\nu L)_{iM_L}|LM_L\rangle\sum_{M'_L} B(\Gamma_\mu L')_{jM'_L}|L'M_L\rangle \qquad (V.6.2)$$

Reordenando esta ecuación y haciendo uso de (A.I.12) obtenemos la siguiente:

$$|\Gamma_\nu L,i\rangle|\Gamma_\mu L',j\rangle = \sum_{L''}\sum_{M_L}\sum_{M'_L} B(\Gamma_\nu L)_{iM_L}\cdot B(\Gamma_\mu L')_{jM'_L}\cdot$$

$$\cdot C(LL'L'';M_L M'_L M''_L)|L''M''_L\rangle \qquad (V.6.3)$$

donde $M''_L=M_L+M'_L$.

Si en V.6.1 sustituimos $|\Gamma_\sigma L'',k\rangle$ por su expresión (V.5.1), llegamos a:

$$|\Gamma_\nu L,i\rangle|\Gamma_\mu L',j\rangle = \sum_{L''}\sum_{\sigma}\sum_{k}\sum_{M''_L} (\sigma L''k|i\nu L,j\mu L')\cdot$$

$$\cdot B(\Gamma_\sigma L'')_{kM''_L}|L''M''_L\rangle \qquad (V.6.4)$$

Comparando (V.6.4) con (V.6.3) podemos escribir la siguiente ecuación:

$$\sum_{L''}\sum_{\sigma}\sum_{k}\sum_{M''_L}(\sigma L''k|i\nu L,j\mu L')\cdot B(\Gamma_\sigma L'')_{kM''_L}|L''M''_L\rangle =$$

$$=\sum_{L''}\sum_{M_L}\sum_{M'_L}B(\Gamma_\nu L)_{iM_L}\cdot B(\Gamma_\mu L')_{jM'_L}C(LL'L'';M_LM'_LM''_L)|L''M''_L\rangle \qquad (V.6.5)$$

Al ser las funciones $|LM_L\rangle$ linealmente independientes, los coeficientes de $|L''M''_L\rangle$ en ambos miembros de la anterior ecuación han de ser iguales; con lo cual, si igualamos los coeficientes que afectan a dicha función en ambos miembros obtenemos la siguiente expresión:

$$\sum_{\sigma}\sum_{k}(\sigma L''k|i\nu L,j\mu L')\cdot B(\Gamma_\sigma L'')_{kM''_L} =$$

$$=\sum_{M_L}\sum_{M'_L}B(\Gamma_\nu L)_{iM_L}\cdot B(\Gamma_\mu L')_{jM'_L}\cdot C(LL'L'';M_LM'_LM''_L) \qquad (V.6.6)$$

Si tenemos en cuenta que $M''_L=M_L+M'_L$, la ecuación (V.6.6) se transforma en:

$$\sum_{\sigma}\sum_{k}(\sigma L''k|i\nu L,j\mu L')\cdot B(\Gamma_\sigma L'')_{kM''_L} =$$

$$=\sum_{M_L}B(\Gamma_\nu L)_{iM_L}\cdot B(\Gamma_\mu L')_{j\ M''_L-M_L}\cdot C(LL'L'';M_L\ M''_L-M_L), \qquad (V.6.7)$$

la cual constituye un sistema de ecuaciones. Vemos que cada uno de estos sistema de ecuaciones está especificado por los valores de L, L', i y j, además de por las representaciones Γ_ν y Γ_μ. En cada uno de estos sistemas habrá una ecuación para cada pareja de valores (L'',M_L''). La resolución de estos sistemas, construidos con ayuda de las tablas V.9 y A.II.1, en las que se encuentran los coeficientes $B(\Gamma L)_{\lambda M_L}$ y $C(LL'L'';M_L M_L' M_L'')$, nos permite determinar los coeficientes de Clebsch-Gordan $(\sigma L''k|i\nu L,j\mu L)$.

Hemos planteado de forma explícita estos sistemas de ecuaciones para los casos que nos interesan: L=L'=3, $\Gamma_\nu=\Gamma_\mu=T_2$, $\Gamma_\nu=\Gamma_\mu=G$ y $\Gamma_\nu=T_2$, $\Gamma_\mu=G$; que corresponden al valor del número cuántico *l* de los electrones *f* y a las representaciones de las que son base las funciones de los orbitales *f*. Los coeficientes obtenidos, que nos serán de utilidad a la hora de estudiar la aproximación del campo cristalino fuerte en la configuración f^2, se dan en la tabla V.10.

Para ilustrar el cálculo de dichos coeficientes consideremos un caso muy simple, como es el cálculo de $(A01|3T_2 3,3T_2 3)$, el cual se obtiene haciendo $\Gamma_\nu=\Gamma_\mu=T_2$, i=j=3 y L=L'=3 en VII.6.6; de donde obtenemos la ecuación:

$$
\begin{aligned}
(A01|3T_2 3,3T_2 3)\cdot B(A0)_{10} = {} & 2B(T_2 3)_{33}B(T_2 3)_{3-3}C(330;3-30)+ \\
& 2B(T_2 3)_{32}B(T_2 3)_{3-2}C(330;2-20)+ \\
& 2B(T_2 3)_{31}B(T_2 3)_{3-1}C(330;1-10)+ \\
& B(T_2 3)_{30}B(T_2 3)_{30}\ C(330;000)
\end{aligned}
$$

Sustituyendo en ella los valores de los diferentes coeficientes obtenemos la solución $(A01|3T_2 3,3T_2 3)=-1/\sqrt{7}$.

Sin embargo, en la mayor parte de los casos no se obtiene la solución directamente, sino que es preciso resolver un sistema de ecuaciones. Las resoluciones de dichos sistemas se han llevado a cabo de forma analítica, aunque también se han resuelto de forma

numérica con el fin de comprobar los resultados; para ello se ha utilizado el programa ECUALIN, cuyo listado se puede encontrar en el apéndice IV.

A partir de la expresión V.6.7 podemos establecer una interesante propiedad de simetría de los coeficientes de Clebsch-Gordan. Vemos que si intercambiamos i, ν, L y M_L por j, μ, L' y M'_L respectivamente, y hacemos uso de la propiedad A.II.3, el sistema se transforma en:

$$\sum_{\sigma}\sum_{k}(\sigma L''k|j\mu L',i\nu L)\cdot B(\Gamma_\sigma L'')_{kM''_L} =$$

$$= (-1)^{L+L'-L''}\sum_{M_L} B(\Gamma_\nu L)_{iM_L}\cdot B(\Gamma_\mu L')_{jM''_L-M_L}\cdot C(LL'L'';M_L\ M''_L-M_L) \qquad (V.6.8)$$

Si comparamos (V.6.8) con (V.6.7) podemos concluir que:

$$(\sigma L''k|i\nu L,j\mu L') = (-1)^{L+L'-L''}(\sigma L''k|j\mu L',i\nu L) \qquad (V.6.9)$$

lo que nos permite reducir la tabulación de los coeficientes.

UNIVERSIDAD DE GRANADA
7 MAYO 1991
COMISION DE DOCTORADO

Tabla V.10.- *Coeficientes de Clebsch-Gordan para el grupo I.*

Γ_ν	i	Γ_μ	j	Γ_σ	L''	k	$(\sigma L''k \mid i\nu L, j\mu L)$ (L=3)
T_2	1	T_2	1	*A*	0	1	$-1/\sqrt{7}$
				H	2	1	$(3\Phi-2)/2\sqrt{21}$
				H	2	3	$\Phi/2\sqrt{7}$
				H	4	1	$-3\sqrt{3}/2\Phi\sqrt{154}$
				H	4	2	$-3(3\Phi-1)/2\sqrt{154}$
				A	6	1	$-2/\sqrt{21}$
				H	6	1	$-(3\Phi+2)/2\sqrt{66}$
				H	6	2	$(4-\Phi)/2\sqrt{22}$
T_2	1	T_2	2	*H*	2	4	$1/\sqrt{7}$
				T_2	3	3	$1/\sqrt{6}$
				H	4	5	$-3\sqrt{(3/154)}$
				T_2	5	2	$-1/\sqrt{3}$
				H	6	3	$\sqrt{(2/11)}$
T_2	1	T_2	3	*H*	2	4	$1/\sqrt{7}$
				T_2	3	2	$-1/\sqrt{6}$
				H	4	4	$-3\sqrt{(3/154)}$
				T_2	5	3	$1/\sqrt{3}$
				H	6	4	$\sqrt{(2/21)}$
T_2	2	T_2	2	*A*	0	1	$1/\sqrt{7}$
				H	2	1	$(3\Phi-1)/2\sqrt{21}$
				H	2	3	$-1/2\Phi\sqrt{7}$
				H	4	1	$3\Phi\sqrt{3}/2\sqrt{154}$
				H	4	2	$-3(3\Phi-2)/2\sqrt{154}$
				A	6	1	$2/\sqrt{21}$
				H	6	1	$(5-3\Phi)/2\sqrt{66}$
				H	6	2	$(\Phi+3)/2\sqrt{22}$

Tabla V.10(cont.)- *Coeficientes de Clebsch-Gordan para el grupo I*

Γ_ν	i	Γ_μ	j	Γ_σ	L''	k	$(\sigma L''k \mid i\nu L, j\mu L)$ (L=3)
T_2	2	T_2	3	H	2	2	$-1/\sqrt{7}$
				T_2	3	1	$-1/\sqrt{6}$
				H	4	3	$-3\sqrt{(3/154)}$
				T_2	5	1	$-1/\sqrt{3}$
				H	6	5	$-\sqrt{(2/11)}$
T_2	3	T_2	3	A	0	1	$-1/\sqrt{7}$
				H	2	1	$1/2\sqrt{21}$
				H	2	3	$-\sqrt{5}/2\sqrt{7}$
				H	4	1	$3\sqrt{15}/2\sqrt{154}$
				H	4	2	$3/2\sqrt{154}$
				A	6	1	$-2/\sqrt{21}$
				H	6	1	$7/2\sqrt{66}$
				H	6	2	$\sqrt{5}/2\sqrt{22}$
T_2	1	G	1	T_1	1	3	$-\sqrt{3}/2\sqrt{7}$
				H	2	2	$\sqrt{5}/2\sqrt{21}$
				G	3	2	$1/\sqrt{6}$
				G	4	2	$1/\sqrt{22}$
				H	4	3	$-\sqrt{(10/77)}$
				T_1	5	1	$1/\sqrt{56}$
				H	5	2	$\sqrt{(5/24)}$
				T_1	6	2	$1/\sqrt{8}$
				G	6	1	$-2/\sqrt{33}$
				H	6	5	$\sqrt{(5/264)}$
T_2	1	G	2	H	2	1	$-1/2\Phi\sqrt{7}$
				H	2	2	$-\Phi^2/2\sqrt{21}$
				G	3	1	$1/\sqrt{6}$

Tabla V.10(cont).- *Coeficientes de Clebsch-Gordan para el grupo I*

Γ_ν	i	Γ_μ	j	Γ_σ	L''	k	$(\sigma L''k \mid i\nu L, j\mu L)$ (L=3)
T_2	1	G	2	H	4	1	$-(5\Phi-1)/2\sqrt{154}$
				H	4	2	$-(5\Phi-3)\sqrt{3}/2\sqrt{154}$
				H	5	3	$-1/2$
				H	5	5	$1/2\sqrt{3}$
				G	6	1	$1/\sqrt{22}$
				G	6	3	$-2/\sqrt{33}$
				H	6	1	$\Phi/2\sqrt{22}$
				H	6	2	$-1/2\Phi^2\sqrt{66}$
T_2	1	G	3	T_1	1	1	$-\sqrt{3}/2\Phi\sqrt{7}$
				H	2	5	$-\Phi^2/2\sqrt{21}$
				G	3	4	$1/\sqrt{6}$
				G	4	4	$1/\sqrt{22}$
				H	4	5	$-2\Phi^2/\sqrt{154}$
				T_1	5	2	$1/2\Phi\sqrt{14}$
				H	5	1	$-\Phi^2/2\sqrt{6}$
				T_1	6	1	$1/2\Phi\sqrt{2}$
				G	6	4	$-2/\sqrt{33}$
				H	6	3	$-\Phi^2/2\sqrt{66}$
T_2	1	G	4	T_1	1	2	$\Phi\sqrt{3}/2\sqrt{7}$
				H	2	4	$-1/\Phi^2\sqrt{84}$
				G	3	3	$1/\sqrt{6}$
				G	4	3	$-1/\sqrt{22}$
				H	4	4	$-2/\Phi^2\sqrt{154}$
				T_1	5	3	$-\Phi/2\sqrt{14}$
				H	5	4	$1/2\Phi^2\sqrt{6}$
				T_1	6	3	$-\Phi/2\sqrt{2}$

Tabla V.10(cont).- *Coeficientes de Clebsch-Gordan para el grupo I*

Γ_ν	i	Γ_μ	j	Γ_σ	L''	k	$(\sigma L''k \mid i\nu L, j\mu L)$ (L=3)
T_2	1	*G*	4	*G*	6	2	$-2/\sqrt{33}$
				H	6	4	$-1/2\Phi^2\sqrt{66}$
T_2	2	*G*	1	T_1	1	2	$\sqrt{3}/2\sqrt{7}$
				H	2	4	$\sqrt{5}/2\sqrt{21}$
				G	3	3	$-1/\sqrt{6}$
				G	4	3	$1/\sqrt{22}$
				H	4	4	$\sqrt{(10/77)}$
				T_1	5	3	$-1/\sqrt{56}$
				H	5	4	$-\sqrt{(5/24)}$
				T_1	6	3	$-1/\sqrt{8}$
				G	6	2	$-2/\sqrt{33}$
				H	6	4	$\sqrt{(5/264)}$
T_2	2	*G*	2	T_1	1	1	$\Phi\sqrt{3}/2\sqrt{7}$
				H	2	5	$1/2\Phi^2\sqrt{21}$
				G	3	4	$1/\sqrt{6}$
				G	4	4	$1/\sqrt{22}$
				H	4	5	$2/\Phi^2\sqrt{154}$
				T_1	5	2	$-\Phi/2\sqrt{14}$
				H	5	1	$1/2\Phi^2\sqrt{6}$
				T_1	6	1	$-\Phi/\sqrt{8}$
				G	6	4	$-2/\sqrt{33}$
				H	6	3	$1/2\Phi^2\sqrt{66}$
T_2	2	*G*	3	*H*	2	1	$\Phi\sqrt{3}/2\sqrt{21}$
				H	2	3	$1/2\Phi^2\sqrt{21}$
				G	3	1	$1/\sqrt{6}$
				G	4	1	$1/\sqrt{22}$

Tabla V.10(cont).- *Coeficientes de Clebsch-Gordan para el grupo I*

Γ_ν	i	Γ_μ	j	Γ_σ	L''	k	$(\sigma L''k \mid i\nu L, j\mu L)$ (L=3)
T_2	2	*G*	3	*H*	4	1	$-(5\Phi-4)/2\sqrt{154}$
				H	4	2	$(5\Phi-2)\sqrt{3}/2\sqrt{154}$
				H	5	3	$1/2$
				H	5	5	$1/2\sqrt{3}$
				G	6	3	$-2/\sqrt{33}$
				H	6	1	$-1/2\Phi\sqrt{22}$
				H	6	2	$\Phi^2/2\sqrt{66}$
T_2	2	*G*	4	T_1	1	3	$\sqrt{3}/2\Phi\sqrt{7}$
				H	2	2	$\Phi^2/2\sqrt{21}$
				G	3	2	$-1/\sqrt{6}$
				G	4	2	$-1/\sqrt{22}$
				H	4	3	$-2\Phi^2/\sqrt{154}$
				T_1	5	1	$\Phi^2/\sqrt{264}$
				H	5	2	$\Phi^2/2\sqrt{6}$
				T_1	6	2	$-1/2\Phi\sqrt{2}$
				G	6	1	$2/\sqrt{33}$
				H	6	5	$\Phi^2/\sqrt{264}$
T_2	3	*G*	1	T_1	1	1	$\sqrt{3}/2\sqrt{7}$
				H	2	5	$\sqrt{5}/2\sqrt{21}$
				G	3	4	$-1/\sqrt{6}$
				G	4	4	$-1/\sqrt{22}$
				H	4	5	$-\sqrt{(10/77)}$
				T_1	5	2	$-1/\sqrt{56}$
				H	5	1	$-\sqrt{(5/24)}$
				T_1	6	1	$-1/\sqrt{8}$
				G	6	4	$2/\sqrt{33}$

Tabla V.10(cont).- *Coeficientes de Clebsch-Gordan para el grupo I*

Γ_ν	i	Γ_μ	j	Γ_σ	L''	k	$(\sigma L''k \mid i\nu L, j\mu L)$ (L=3)
T_2	3	G	1	H	6	3	$-\sqrt{(5/264)}$
T_2	3	G	2	T_1	1	2	$-\sqrt{3}/2\Phi\sqrt{7}$
				H	2	4	$\Phi^2/2\sqrt{21}$
				G	3	3	$1/\sqrt{6}$
				G	4	3	$-1/\sqrt{22}$
				H	4	4	$2\Phi^2/\sqrt{154}$
				T_1	5	3	$1/2\Phi\sqrt{14}$
				H	5	4	$-\Phi^2/2\sqrt{6}$
				T_1	6	3	$1/2\Phi\sqrt{2}$
				G	6	2	$2/\sqrt{33}$
				H	6	4	$\Phi^2/2\sqrt{66}$
T_2	3	G	3	T_1	1	3	$\sqrt{3}\Phi/2\sqrt{7}$
				H	2	2	$1/2\Phi^2\sqrt{21}$
				G	3	2	$1/\sqrt{6}$
				G	4	2	$1/\sqrt{22}$
				H	4	3	$-2/\Phi^2\sqrt{154}$
				T_1	5	1	$-\Phi/2\sqrt{14}$
				H	5	2	$1/2\Phi^2\sqrt{6}$
				T_1	6	2	$-\Phi/2\sqrt{2}$
				G	6	1	$-2/\sqrt{33}$
				H	6	5	$1/2\Phi^2\sqrt{66}$
T_2	3	G	4	H	2	1	$1/2\sqrt{7}$
				H	2	3	$-\sqrt{5}/2\sqrt{21}$
				G	3	1	$-1/\sqrt{6}$
				G	4	1	$-1/\sqrt{22}$
				H	4	1	$-5\sqrt{5}/2\sqrt{154}$

Tabla V.10(cont).- *Coeficientes de Clebsch-Gordan para el grupo I*

Γ_ν	i	Γ_μ	j	Γ_σ	L''	k	$(\sigma L''k \mid i\nu L, j\mu L)$ (L=3)
T_2	3	G	4	H	4	2	$\sqrt{3}/2\sqrt{154}$
				H	5	5	$1/\sqrt{3}$
				G	6	3	$2/\sqrt{33}$
				H	6	1	$1/2\sqrt{22}$
				H	6	2	$\sqrt{(5/264)}$
G	1	G	1	A	0	1	$1/\sqrt{7}$
				G	4	1	$-\sqrt{(6/11)}$
				A	6	1	$-\sqrt{3}/2\sqrt{7}$
				G	6	3	$-3/2\sqrt{11}$
G	1	G	2	T_1	1	3	$1/2\sqrt{7}$
				H	2	2	$-\sqrt{5}/2\sqrt{7}$
				T_2	3	1	$1/\sqrt{6}$
				G	4	2	$\sqrt{(2/33)}$
				H	4	3	$-\sqrt{(5/462)}$
				T_1	5	1	$\sqrt{(3/14)}$
				T_2	5	1	$-1/2\sqrt{3}$
				G	6	1	$1/2\sqrt{11}$
				H	6	5	$\sqrt{(5/22)}$
G	1	G	3	T_1	1	2	$1/2\sqrt{7}$
				H	2	4	$\sqrt{5}/2\sqrt{7}$
				T_2	3	2	$-1/\sqrt{6}$
				G	4	3	$-\sqrt{(2/33)}$
				H	4	4	$-\sqrt{(5/462)}$
				T_1	5	3	$\sqrt{(3/14)}$
				T_2	5	3	$-1/2\sqrt{3}$
				G	6	2	$-1/2\sqrt{11}$

Tabla V.10(cont).- *Coeficientes de Clebsch-Gordan para el grupo I*

Γ_ν	i	Γ_μ	j	Γ_σ	L''	k	$(\sigma L''k \mid i\nu L, j\mu L)$ (L=3)
G	1	*G*	3	*H*	6	4	$-\sqrt{(5/22)}$
G	1	*G*	4	T_1	1	1	$1/2\sqrt{7}$
				H	2	5	$-\sqrt{5}/2\sqrt{7}$
				T_2	3	3	$-1/\sqrt{6}$
				G	4	4	$\sqrt{(2/33)}$
				H	4	5	$\sqrt{(5/462)}$
				T_1	5	2	$\sqrt{(3/14)}$
				T_2	5	2	$-1/2\sqrt{3}$
				G	6	4	$1/2\sqrt{11}$
				H	6	3	$\sqrt{(5/22)}$
G	2	*G*	2	*A*	0	1	$-1/\sqrt{7}$
				H	2	1	$-\Phi\sqrt{3}/2\sqrt{7}$
				H	2	3	$1/2\Phi^2\sqrt{7}$
				G	4	1	$-\sqrt{(2/33)}$
				H	4	1	$(\Phi-5)/2\sqrt{462}$
				H	4	2	$\Phi^2/2\sqrt{154}$
				A	6	1	$\sqrt{3}/2\sqrt{7}$
				G	6	3	$-1/2\sqrt{11}$
				H	6	1	$(2-\Phi)\sqrt{3}/2\sqrt{22}$
				H	6	2	$(4+\Phi)/2\sqrt{22}$
G	2	*G*	3	T_1	1	1	$-1/2\sqrt{7}$
				H	2	5	$-1/2\sqrt{7}$
				T_2	3	3	$-1/\sqrt{6}$
				G	4	4	$-\sqrt{(10/33)}$
				H	4	5	$1/\sqrt{462}$
				T_1	5	2	$-\sqrt{(3/14)}$

Tabla V.10(cont).- *Coeficientes de Clebsch-Gordan para el grupo I*

Γ_ν	i	Γ_μ	j	Γ_σ	L''	k	$(\sigma L''k \mid i\nu L, j\mu L)$ (L=3)
G	2	*G*	3	T_2	5	2	$-1/2\sqrt{3}$
				G	6	4	$-\sqrt{5}/2\sqrt{11}$
				H	6	3	$1/\sqrt{22}$
G	2	*G*	4	T_1	1	2	$-1/2\sqrt{7}$
				H	2	4	$-1/2\sqrt{7}$
				T_2	3	2	$-1/\sqrt{6}$
				G	4	3	$-\sqrt{(10/33)}$
				H	4	4	$1/\sqrt{462}$
				T_1	5	3	$-\sqrt{(3/14)}$
				T_2	5	3	$-1/2\sqrt{3}$
				G	6	2	$-\sqrt{5}/2\sqrt{11}$
				H	6	4	$1/\sqrt{22}$
G	3	*G*	3	*A*	0	1	$1/\sqrt{7}$
				H	2	1	$-\sqrt{3}/2\Phi\sqrt{7}$
				H	2	3	$\Phi^2/2\sqrt{7}$
				G	4	1	$\sqrt{(2/33)}$
				H	4	1	$-(4+\Phi)/2\sqrt{462}$
				H	4	2	$-1/2\Phi^2\sqrt{154}$
				A	6	1	$-\sqrt{3}/2\sqrt{7}$
				G	6	3	$1/2\sqrt{11}$
				H	6	1	$\Phi^2\sqrt{3}/2\sqrt{22}$
				H	6	2	$(5-\Phi)/2\sqrt{22}$
G	3	*G*	4	T_1	1	3	$-1/2\sqrt{7}$
				H	2	2	$-1/2\sqrt{7}$
				T_2	3	1	$1/\sqrt{6}$
				G	4	2	$-\sqrt{(10/33)}$

Tabla V.10(cont).- *Coeficientes de Clebsch-Gordan para el grupo I*

Γ_ν	i	Γ_μ	j	Γ_σ	L''	k	$(\sigma L''k \mid i\nu L, j\mu L)$ (L=3)
G	3	*G*	4	*H*	4	3	$-1/\sqrt{462}$
				T_1	5	1	$-\sqrt{(3/14)}$
				T_2	5	1	$-1/2\sqrt{3}$
				G	6	1	$-\sqrt{5}/2\sqrt{11}$
				H	6	5	$1/\sqrt{22}$
G	4	*G*	4	*A*	0	1	$-1/\sqrt{7}$
				H	2	1	$3/2\sqrt{21}$
				H	2	3	$\sqrt{5}/2\sqrt{7}$
				G	4	1	$-\sqrt{(2/33)}$
				H	4	1	$\sqrt{5}/2\sqrt{462}$
				H	4	2	$-3/2\sqrt{154}$
				A	6	1	$\sqrt{3}/2\sqrt{7}$
				G	6	3	$-1/2\sqrt{11}$
				H	6	1	$3\sqrt{3}/2\sqrt{22}$
				H	6	2	$-\sqrt{5}/2\sqrt{22}$

CAPITULO VI

DESDOBLAMIENTOS EN LA CONFIGURACION f^1

UNIVERSIDAD DE GRANADA
7 MAYO 1991
COMISION DE DOCTORADO

VI.1.- ESTADOS DE LA CONFIGURACION f^1

La configuración f^1 posee un único multiplete [Co 57], ^2F; el hecho de que sólo haya un electrón hace que sea trivial la determinación de las funciones $|LM_L SM_S\rangle$ en términos de funciones monoelectrónicas, ya que los valores L, M_L, S y M_S coincidirán, respectivamente, con los de l, m_l, s y m_s del único electrón. Con lo cual:

$$|LM_L SM_S\rangle = |lm_l sm_s\rangle \qquad \text{(VI.1.1)}$$

Estas funciones se dan de forma explícita en la tabla VI.1

Tabla VI.1.- *Funciones de los estados de la configuración* f^1

L	M_L	S	M_S	$\|LM_L SM_S\rangle$	L	M_L	S	M_S	$\|LM_L SM_S\rangle$
	3			$\|3^+\rangle$		3			$\|3^-\rangle$
	2			$\|2^+\rangle$		2			$\|2^-\rangle$
	1			$\|1^+\rangle$		1			$\|1^-\rangle$
3	0	1/2	1/2	$\|0^+\rangle$	3	0	1/2	-1/2	$\|0^-\rangle$
	-1			$\|-1^+\rangle$		-1			$\|-1^-\rangle$
	-2			$\|-2^+\rangle$		-2			$\|-2^-\rangle$
	-3			$\|-3^+\rangle$		-3			$\|-3^-\rangle$

VI.2.- DESDOBLAMIENTO DEL CAMPO CRISTALINO

Para determinar el efecto producido por el campo cristalino icosaédrico en la configuración f^1, despreciando la interacción spin-órbita, hemos de diagonalizar la matriz del operador $\mathcal{V}$, construyendo ésta tomando como base las funciones de los diferentes estados. Si representamos por $\mathcal{V}(^2F)$ a tal matriz, sus elementos vienen dados por:

$$\mathcal{V}(^2F)_{M_L M'_L} = \langle LM_L SM_S | \mathcal{V} | LM'_L SM_S \rangle \qquad \text{(VI.2.1)}$$

o, teniendo en cuenta (VI.1.1), por:

$$\mathcal{V}(^2F)_{m_l m'_l} = \langle lm_l sm_s | \mathcal{V} | lm'_l sm_s \rangle, \qquad \text{(VI.2.2)}$$

integrales que se resuelven con ayuda de las ecuaciones desarrolladas en el apartado II.8. Así, según (II.8.7) y (II.8.8), la forma general de estos elementos de matriz es la siguiente:

$$\mathcal{V}(^2F)_{m_l m'_l} = A_{6,m_l-m'_l} \cdot \sqrt{\frac{13}{4\pi}}\ C^6(3,m_l;3,m'_l) \qquad \text{(VI.2.3)}$$

Sustituyendo en esta expresión los valores de los coeficientes $A_{6,m_l-m'_l}$ para el potencial icosaédrico, dado en la ecuación (V.4.4), y los coeficientes de Condon-Shortley de la tabla II.2 hemos obtenido la siguiente matriz:

$$\mathcal{V}(^2F) = \frac{\Delta_I}{16} \begin{pmatrix} -1 & 0 & 7\sqrt{3} & 0 & 7\sqrt{15} & 0 & -21\sqrt{5} \\ 0 & 6 & 0 & 14\sqrt{6} & 0 & -42 & 0 \\ 7\sqrt{3} & 0 & -15 & 0 & 21\sqrt{5} & 0 & 7\sqrt{15} \\ 0 & -14\sqrt{6} & 0 & 20 & 0 & -14\sqrt{6} & 0 \\ 7\sqrt{15} & 0 & 21\sqrt{5} & 0 & -15 & 0 & 7\sqrt{3} \\ 0 & -42 & 0 & -14\sqrt{6} & 0 & 6 & 0 \\ -21\sqrt{5} & 0 & 7\sqrt{15} & 0 & 7\sqrt{3} & 0 & -1 \end{pmatrix} \qquad \text{(VI.2.4)}$$

Según se vio en el apartado III.2, el multiplete ^2F se desdobla en dos niveles $^2T_2$ y ^2G; con lo cual, los coeficientes $B(\Gamma,L)_{\lambda M_L}$ para L=3 y $\Gamma=T_2,G$ son las componentes de los vectores propios de la matriz $\mathcal{V}(^2F)$; de esta forma se cumplirá:

$$\sum_{M'_L=-L}^{L} \mathcal{V}(^{2S+1}L)_{M_L M'_L} \cdot B(\Gamma,L)_{\lambda M'_L} = \mathcal{V}(^{2S+1}L,\Gamma)\cdot B(\Gamma,L)_{\lambda M_L} \qquad \text{(VI.2.5)}$$

donde $\mathcal{V}(^{2S+1}L,\Gamma)$ es el valor propio de $\mathcal{V}(^{2S+1}L)$ correspondiente a la representación irreducible Γ.

A partir de los coeficientes $B(\Gamma,L)_{\lambda M_L}$ que aparecen en la tabla V.9. hemos obtenido los valores propios $\mathcal{V}(^2F,T_2)=-4\Delta_I$ y $\mathcal{V}(^2F,G)=3\Delta_I$, los cuales dan lugar al desdoblamiento del multiplete ^2F que se muestra en la figura VI.1.

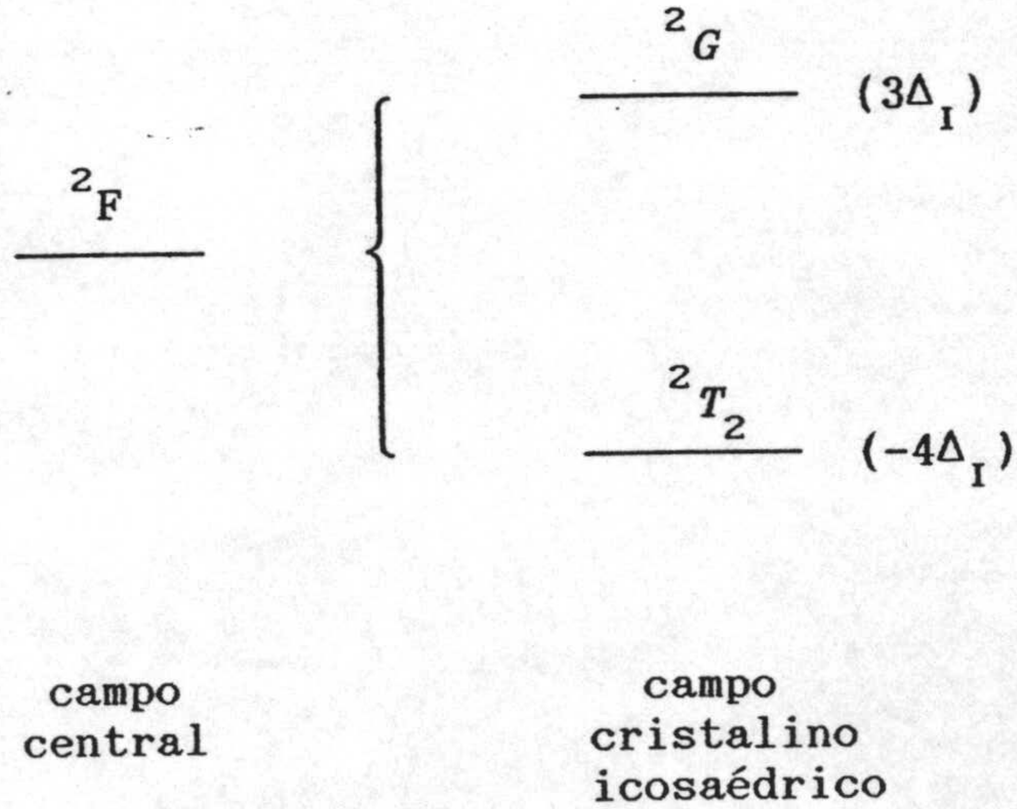


Figura VI.1.- *Desdoblamiento del multiplete ^2F producido por un campo cristalino icosaédrico.*

Las funciones propias tendrán la siguiente forma general:

$$|\Gamma, LSM_S; \lambda\rangle = \sum_{M_L} B(\Gamma, L)_{\lambda M_L} \cdot |LM_L SM_S\rangle \qquad \text{(VI.2.6)}$$

Utilizando los coeficientes $B(\Gamma L)_{\lambda M_L}$ que aparecen en la tabla V.9, hemos obtenido las funciones propias de $\mathcal{T}$ del multiplete ^2F que se muestran en la tabla VI.2.

Los dos niveles a los que da lugar el multiplete ^2F los podemos interpretar como que los siete orbitales *f* se desdoblan, por acción del campo cristalino, en tres orbitales t_2 y cuatro *g*. De forma que los niveles $^2T_2$ y ^2G provendrían de las dos configuraciones posibles: t_2^1 y g^1 respectivamente. Con lo cual, la energía de estos orbitales, respecto a la de los *f*, sería $-4\Delta_I$ para los t_2 y $3\Delta_I$ para los *g*.

Tabla VI.2.- *Funciones propias de $\mathcal{V}$ en el multiplete* ^2F

Γ	valor propio	M_S	λ	$\|\Gamma, LSM_S;\lambda\rangle$ (L=3)
T_2	$-4\Delta_I$	1/2	1	$\frac{1}{4\Phi^2}(\|3^+\rangle-\|-3^+\rangle) + \frac{\Phi\sqrt{3}}{4}(\|1^+\rangle-\|-1^+\rangle)$
			2	$-\frac{\Phi^2}{4}(\|3^+\rangle+\|-3^+\rangle) + \frac{\sqrt{3}}{4\Phi}(\|1^+\rangle+\|-1^+\rangle)$
			3	$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2}}(\|2^+\rangle+\|-2^+\rangle) + \frac{1}{2}\|0^+\rangle$
		-1/2	1	$\frac{1}{4\Phi^2}(\|3^-\rangle-\|-3^-\rangle) + \frac{\Phi\sqrt{3}}{4}(\|1^-\rangle-\|-1^-\rangle)$
			2	$-\frac{\Phi^2}{4}(\|3^-\rangle+\|-3^-\rangle) + \frac{\sqrt{3}}{4\Phi}(\|1^-\rangle-\|-1^-\rangle)$
			3	$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2}}(\|2^-\rangle+\|-2^-\rangle) + \frac{1}{2}\|0^-\rangle$
G	$3\Delta_I$	1/2	1	$(1/\sqrt{2})(\|2^+\rangle-\|-2^+\rangle)$
			2	$\frac{\Phi\sqrt{3}}{4}(\|3^+\rangle-\|-3^+\rangle) - \frac{1}{4\Phi^2}(\|1^+\rangle-\|-1^+\rangle)$
			3	$-\frac{\sqrt{3}}{4\Phi}(\|3^+\rangle+\|-3^+\rangle) - \frac{\Phi^2}{4}(\|1^+\rangle+\|-1^+\rangle)$
			4	$-\frac{1}{2\sqrt{2}}(\|2^+\rangle+\|-2^+\rangle) + \frac{\sqrt{3}}{2}\|0^+\rangle$
		-1/2	1	$(1/\sqrt{2})(\|2^-\rangle-\|-2^-\rangle)$
			2	$\frac{\Phi\sqrt{3}}{4}(\|3^-\rangle-\|-3^-\rangle) - \frac{1}{4\Phi^2}(\|1^-\rangle-\|-1^-\rangle)$
			3	$-\frac{\sqrt{3}}{4\Phi}(\|3^-\rangle+\|-3^-\rangle) - \frac{\Phi^2}{4}(\|1^-\rangle+\|-1^-\rangle)$
			4	$-\frac{1}{2\sqrt{2}}(\|2^-\rangle+\|-2^-\rangle) + \frac{\sqrt{3}}{2}\|0^-\rangle$

VI.3.- EFECTO DE LA INTERACCION SPIN-ORBITA

Vamos a estudiar a continuación las consecuencias que tiene la inclusión de la interacción spin-órbita sobre los desdoblamientos causados por el campo cristalino icosaédrico. Primeramente se van a tratar los dos casos límites siguientes: (a) cuando la interacción spin-órbita es pequeña comparada con la producida por el campo cristalino ($\Delta_I \gg \xi_{nl}$); (b) cuando la interacción spin-órbita es grande comparada con la del campo cristalino ($\Delta_I \ll \xi_{nl}$). Concluiremos en el próximo apartado con el caso general, que incluye a los anteriores casos límites, con el fin de obtener el diagrama de correlación entre ambos casos límites.

(a) Interacción spin-órbita pequeña.

Para determinar el efecto de la interacción spin-órbita, lo suficientemente débil para considerarla como una perturbación sobre los niveles, $^2T_2$ y ^2G, producidos por el campo cristalino, hemos de calcular la matriz del operador $\mathcal{H}_{SO}$ en cada uno de dichos niveles. Su diagonalización nos proporcionará las funciones y valores propios, los cuales darán cuenta del desdoblamiento adicional provocado por la interacción spin-órbita.

Las matrices del operador $\mathcal{H}_{SO}$ en los niveles $^2T_2$ y ^2G se obtienen tomando como base las funciones de la tabla VI.2:

$$\mathcal{H}_{SO}(^{2S+1}\Gamma)_{M_S i M'_S j} = \langle \Gamma, LSM_S; i | \mathcal{H}_{SO} | \Gamma, LSM'_S; j \rangle \qquad \text{(VI.3.1)}$$

sustituyendo en esta ecuación las expresiónes (VI.2.5) y (VI.1.1), encontramos que el elemento de matriz tiene la siguiente forma general:

$$\mathcal{H}_{SO}(^{2S+1}\Gamma)_{M_S i M'_S j} = \sum_{m_l} \sum_{m'_l} B(\Gamma,L)_{i m_l} B(\Gamma;L)_{j m'_l} \langle m_l m_s | \mathcal{H}_{SO} | m'_l m'_s \rangle \qquad \text{(VI.3.2)}$$

donde $m_s = M_S$ y $m'_s = M'_S$.

La integral del segundo miembro de (VI.3.2) se puede resolver haciendo uso de la ecuación (II.6.1), de esta forma hemos obtenido las siguientes matrices:

$$\mathcal{H}_{SO}(^2T_2) = 0$$

$$\mathcal{H}_{SO}(^2G) = (\xi_{nl}/2)\begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & -1 \\ -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & -1 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}, \qquad \text{(VI.3.3)}$$

cuyos elementos se han indexado en el orden en que están colocadas las funciones en la tabla VI.2.

El que $H_{SO}(^2T_2)$ sea nula se traduce en que el término $^2T_2$ no va a sufrir desdoblamiento.

Para diagonalizar $\mathcal{H}_{SO}(^2G)$ se ha hecho uso del programa JACOBI. Los valores y vectores propios de ambas matrices se dan en la tabla VI.3.

Para obtener las especies de simetría de los nuevos niveles se procede como se explicó en el apartado III.3 (caso d). Teniendo en cuenta las correspondencias $T_2 \longrightarrow \Gamma_3$ y $G \longrightarrow \Gamma_4$, la reducción $D^{(1/2)}=\Gamma_6$ y los siguientes productos directos (tabla III.4):

$$\Gamma_3 \otimes \Gamma_6 = \Gamma_9$$

$$\Gamma_4 \otimes \Gamma_6 = \Gamma_7 \oplus \Gamma_9,$$

concluimos que el nivel $^2T_2$ dará lugar a un nivel Γ_9, mientras que el ^2G se desdoblará en dos niveles de simetrías Γ_7 y Γ_9.

Tabla VI.3.- *Valores y vectores propios de* $\mathcal{H}_{SO}(^2T_2)$ *y* $\mathcal{H}_{SO}(^2G)$

matriz	valor propio	nivel	vector propio
$\mathcal{H}_{SO}(^2T_2)$	0	Γ_9	$\{1,0,0,0,0,0\}$ $\{0,1,0,0,0,0\}$ $\{0,0,1,0,0,0\}$ $\{0,0,0,1,0,0\}$ $\{0,0,0,0,1,0\}$ $\{0,0,0,0,0,1\}$
$\mathcal{H}_{SO}(^2G)$	$3\xi_{nl}/2$	Γ_7	$(1/2)\{1,0,0,-1,0,1,1,0\}$ $(1/2)\{0,1,-1,0,1,0,0,1\}$
	$-\xi_{nl}/2$	Γ_9	$(1/\sqrt{2})\{1,0,0,0,0,0,-1,0\}$ $(1/\sqrt{2})\{0,-1,0,0,0,0,0,1\}$ $(1/\sqrt{2})\{0,0,0,1,0,1,0,0\}$ $(1/\sqrt{2})\{0,0,1,0,1,0,0,0\}$ $(1/\sqrt{2})\{1,0,0,1,0,-1,1,0\}$ $(1/\sqrt{2})\{0,1,1,0,-1,0,0,1\}$

Las funciones propias de $\mathcal{H}_{SO}$ se obtienen combinando linealmente las funciones propias de $\mathcal{V}$, que se encuentran en la tabla VI.2, utilizando como coeficientes las componentes de los vectores propios calculados anteriormente y reflejados en la tabla VI.3.

Los desdoblamientos calculados se representan en la figura VI.2.

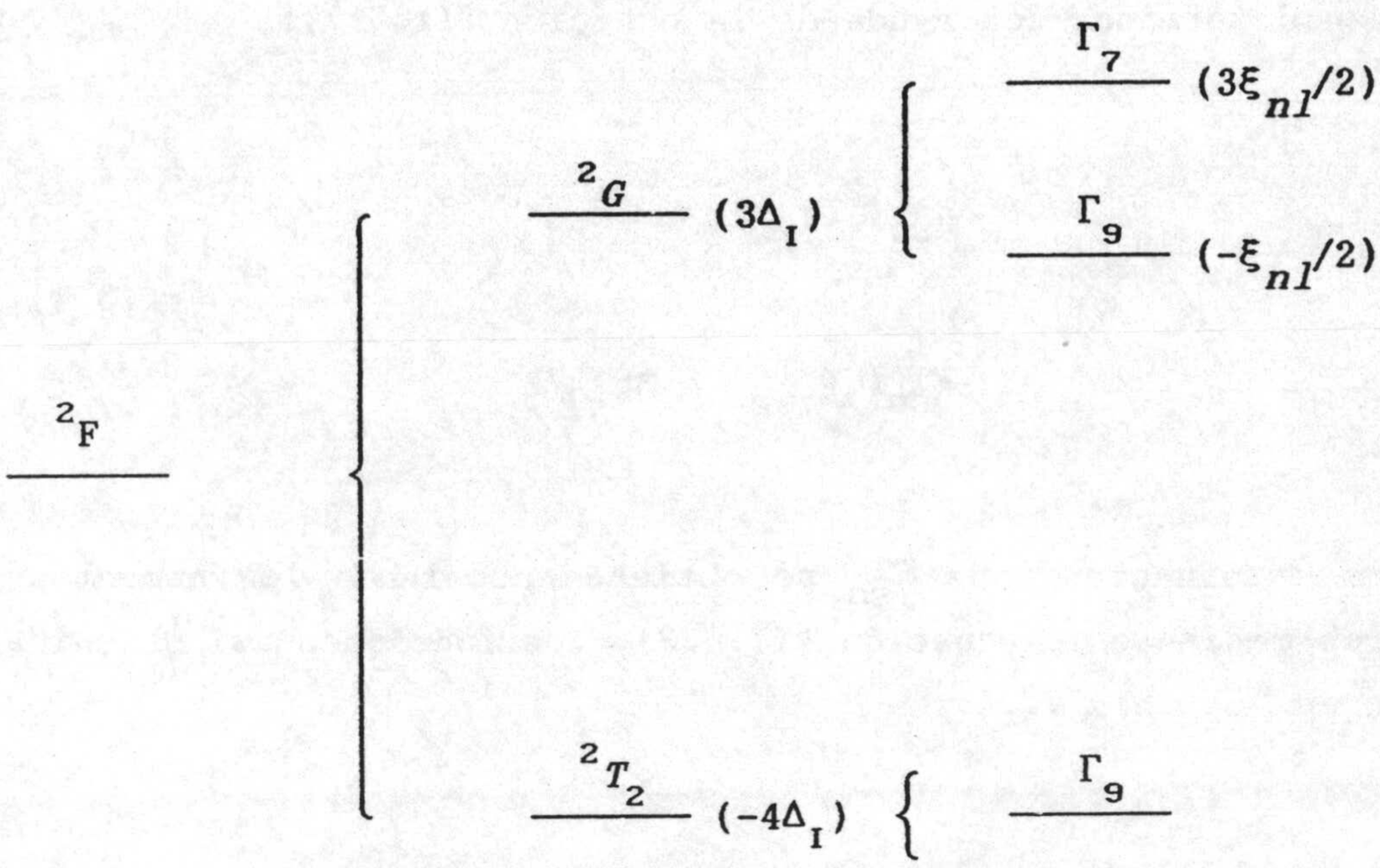


Figura VI.2.- *Desdoblamientos en el caso* $\Delta_I \gg \xi_{nl}$

(b) Interacción spin-órbita grande.

En este caso hemos de considerar primeramente el efecto de la interacción spin-órbita sobre el multiplete ^2F, lo que dará lugar al desdoblamiento en varios niveles, caracterizados cada uno de ellos por un valor de J. Posteriormente hemos de tener en cuenta una pequeña perturbación producida por el campo cristalino sobre cada uno de dichos niveles.

La interacción spin-órbita desdoblará al multiplete ^2F en tantos niveles como valores de J aparezcan al acoplar los momentos angulares orbital y de spin. Para el multiplete ^2F: L=3 y S=1/2, con lo que los valores de J posibles son 5/2 y 7/2, en consecuencia, la interacción spin-órbita desdoblará a ^2F en los

niveles $^2F_{5/2}$ y $^2F_{7/2}$. Las energías de éstos respecto a la de ^2F se pueden determinar con ayuda de la ecuación (II.6.7):

$$\mathcal{H}_{SO}(^2F_{5/2}) = -2\xi_{nl} \qquad \text{(VI.3.4)}$$

$$\mathcal{H}_{SO}(^2F_{7/2}) = 3\xi_{nl}/2$$

Las autofunciones de $\mathcal{H}_{SO}$ se obtienen acoplando los momentos angulares mediante la ecuación (II.6.3), las funciones así obtenidas figuran en la tabla VI.4.

Tabla VI.4.- *Funciones propias de* $\mathcal{H}_{SO}$

L	S	J	M	|LSJM>
3	1/2	7/2	7/2	$\|3^+\rangle$
			5/2	$(1/\sqrt{7})\|3^-\rangle + \sqrt{(6/7)}\|2^+\rangle$
			3/2	$\sqrt{(2/7)}\|2^-\rangle + \sqrt{(5/7)}\|1^+\rangle$
			1/2	$\sqrt{(3/7)}\|1^-\rangle + (2/\sqrt{7})\|0^+\rangle$
			-1/2	$(2/\sqrt{7})\|0^-\rangle + \sqrt{(3/7)}\|-1^+\rangle$
			-3/2	$\sqrt{(5/7)}\|-1^-\rangle + \sqrt{(2/7)}\|-2^+\rangle$
			-5/2	$\sqrt{(6/7)}\|-2^-\rangle + (1/\sqrt{7})\|-3^+\rangle$
			-7/2	$\|-3^-\rangle$

Tabla VI.4(cont.).- *Funciones propias del operador* $\mathcal{H}_{SO}$

L	S	J	M	|LSJM>
3	1/2	5/2	5/2	$\sqrt{(6/7)}\|3^-\rangle - (1/\sqrt{7})\|2^+\rangle$
			3/2	$\sqrt{(5/7)}\|2^-\rangle - \sqrt{(2/7)}\|1^+\rangle$
			1/2	$(2/\sqrt{7})\|1^-\rangle - \sqrt{(3/7)}\|0^+\rangle$
			-1/2	$\sqrt{(3/7)}\|0^-\rangle - (2/\sqrt{7})\|-1^+\rangle$
			-3/2	$\sqrt{(2/7)}\|-1^-\rangle - \sqrt{(5/7)}\|-2^+\rangle$
			-5/2	$(1/\sqrt{7})\|-2^-\rangle - \sqrt{(6/7)}\|-3^+\rangle$

El cálculo del efecto producido por una pequeña perturbación causada por el campo cristalino exige la diagonalización de las matrices del operador $\mathcal{V}$ en los niveles $^2F_{5/2}$ y $^2F_{7/2}$, utilizando las funciones de la tabla VI.4 para determinar los elementos de matriz. Dichos elementos se pueden obtener utilizando los de la matriz $\mathcal{V}(^2F)$; así, utilizando la ecuación (II.6.3), obtenemos:

$$\mathcal{V}(^{2S+1}L_J)_{MM'} = \langle LSJM|\mathcal{V}|LSJM'\rangle =$$

$$\sum_{M_L}\sum_{M'_L}\sum_{M_S}\sum_{M'_S} C(LSJ;M_L M_S M)\cdot C(LSJ;M'_L M'_S M')\cdot\langle LM_L SM_S|\mathcal{V}|LM'_L SM'_S\rangle \qquad (VI.3.5)$$

con lo que en nuestro caso se cumplirá:

$$\mathcal{V}(^2F_J)_{MM'} = \sum_{M_L}\sum_{M_S}\sum_{M'_L}\sum_{M'_S} C(3\ 1/2\ J;M_L M_S M)\cdot C(3\ 1/2\ J;M'_L M'_S M')\cdot$$

$$\cdot \mathcal{V}(^2F)_{M_L M'_L}\cdot \delta_{M_S M'_S} \qquad \text{(VI.3.6)}$$

Haciendo uso de la ecuación (VI.3.6) se han obtenido las siguientes matrices:

$$\mathcal{V}(^2F_{5/2}) = 0$$

$$\mathcal{V}(^2F_{7/2}) = \frac{\Delta_I}{16}\begin{pmatrix}
-1 & 0 & \sqrt{105} & 0 & 3\sqrt{35} & 0 & -3\sqrt{35} & 0 \\
0 & 5 & 0 & -21 & 0 & -7\sqrt{3} & 0 & -3\sqrt{35} \\
\sqrt{105} & 0 & -9 & 0 & 7\sqrt{3} & 0 & -7\sqrt{3} & 0 \\
0 & -21 & 0 & 5 & 0 & 7\sqrt{3} & 0 & 3\sqrt{35} \\
3\sqrt{35} & 0 & 7\sqrt{3} & 0 & 5 & 0 & -21 & 0 \\
0 & -7\sqrt{3} & 0 & 7\sqrt{3} & 0 & -9 & 0 & \sqrt{105} \\
-3\sqrt{35} & 0 & -7\sqrt{3} & 0 & -21 & 0 & 5 & 0 \\
0 & -3\sqrt{35} & 0 & 3\sqrt{35} & 0 & \sqrt{105} & 0 & -1
\end{pmatrix} \qquad \text{(VI.3.7)}$$

Al no disponer de funciones adaptadas en simetría para el grupo I' hemos procedido a diagonalizar $\mathcal{V}(^2F_{7/2})$ utilizando el programa JACOBI; los resultados se muestran en la tabla VI.5.

Las funciones propias las obtenemos combinando linealmente las funciones de los multipletes $^2F_{5/2}$ y $^2F_{7/2}$ utilizando comlo coeficientes las componentes de los vectores propios calculados. Estas funciones se dan en la tabla VI.6.

Tabla VI.5.- *Valores y vectores propios de* $\mathcal{V}(\ F^2_{5/2})$ y $\mathcal{V}(\ F^2_{7/2})$

Matriz	valor propio	nivel	vector propio
$\mathcal{V}(^2F_{5/2})$	0	Γ_9	$\{1,0,0,0,0,0\}$ $\{0,1,0,0,0,0\}$ $\{0,0,1,0,0,0\}$ $\{0,0,0,1,0,0\}$ $\{0,0,0,0,1,0\}$ $\{0,0,0,0,0,1\}$
$\mathcal{V}(^2F_{7/2})$	$3\Delta_I$	Γ_7	$(1/8)\{0,-\sqrt{21},0,\sqrt{21},0,\sqrt{7},0,\sqrt{15}\}$ $(1/8)\{\sqrt{15},0,\sqrt{7},0,\sqrt{21},0,-\sqrt{21},0\}$
	$-\Delta_I$	Γ_9	$(1/\sqrt{22})\{0,0,0,0,0,\sqrt{15},0,-\sqrt{7}\}$ $(1/\sqrt{22})\{-\sqrt{7},0,\sqrt{15},0,0,0,0,0\}$ $(1/\sqrt{2})\{0,1,0,1,0,0,0,0\}$ $(1/\sqrt{2})\{0,0,0,0,1,0,1,0\}$ $(1/2)\{0,0,\sqrt{3},0,-1,0,0,0\}$ $(1/2)\{0,0,0,-1,0,\sqrt{3},0,0\}$

Los resultados obtenidos concuerdan con los que son de esperar a la vista del descenso en simetría desde el grupo K' hasta el I'. En la tabla III.8 vemos que la representación $\Gamma_{5/2}$ de K' se transforma en Γ_9, por lo que $^2F_{5/2}$ no sufrirá desdoblamiento al pasar al entorno icosaédrico. Por el contrario, $\Gamma_{7/2}$ se reduce en $\Gamma_6+\Gamma_9$, de tal forma que $^2F_{7/2}$ se desdoblará en dos niveles. Lo que está de acuerdo con los resultados obtenidos anteriormente.

Asignamos Γ_7 a los dos estados con valor propio $3\Delta_I$, por ser igual a 2 la dimensión de dicha representación. Del mismo modo, a los estados con valores propios cero y $-\Delta_I$ les corresponde la representación Γ_9.

Los desdoblamientos obtenidos para este caso se muestran en la figura VI.3.

Tabla VI.6.- *Funciones propias de* $\mathcal{V}$.

Nivel	J	λ	$\|\Gamma, LSJ; \lambda\rangle$
Γ_9	5/2	1	$\sqrt{(6/7)}\|3^-\rangle - (1/\sqrt{7})\|2^+\rangle$
		2	$\sqrt{(5/7)}\|2^-\rangle - \sqrt{(2/7)}\|1^+\rangle$
		3	$(2/\sqrt{7})\|1^-\rangle - \sqrt{(3/7)}\|0^+\rangle$
		4	$\sqrt{(3/7)}\|0^-\rangle - (2/\sqrt{7})\|-1^+\rangle$
		5	$\sqrt{(2/7)}\|-1^-\rangle - \sqrt{(5/7)}\|-2^+\rangle$
		6	$(1/\sqrt{7})\|-2^-\rangle - \sqrt{(6/7)}\|-3^+\rangle$
Γ_7	7/2	1	$-(\sqrt{3}/8)\|3^-\rangle + (3\sqrt{2}/8)\|2^+\rangle + (3/8)\|1^-\rangle + (2\sqrt{3}/8)\|0^+\rangle + (\sqrt{5}/8)\|-1^-\rangle + (\sqrt{2}/8)\|-2^+\rangle + (\sqrt{15}/8)\|-3^-\rangle$
		2	$(\sqrt{15}/8)\|3^+\rangle + (\sqrt{2}/8)\|2^-\rangle + (\sqrt{5}/8)\|1^+\rangle + (2\sqrt{3}/8)\|0^-\rangle + (3/8)\|-1^+\rangle - (3\sqrt{2}/8)\|-2^-\rangle - (\sqrt{3}/8)\|-3^+\rangle$
Γ_9	7/2	1	$\frac{5\sqrt{3}}{\sqrt{154}}\|-1^-\rangle + \frac{\sqrt{15}}{\sqrt{77}}\|-2^+\rangle - \frac{\sqrt{7}}{\sqrt{22}}\|-3^-\rangle$
		2	$-\frac{\sqrt{7}}{\sqrt{22}}\|3^+\rangle + \frac{\sqrt{15}}{\sqrt{77}}\|2^-\rangle + \frac{5\sqrt{3}}{\sqrt{154}}\|1^+\rangle$
		3	$\frac{1}{\sqrt{14}}\|3^-\rangle + \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{7}}\|2^+\rangle + \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{14}}\|1^-\rangle + \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{7}}\|0^+\rangle$
		4	$\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{7}}\|0^-\rangle + \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{14}}\|-1^+\rangle + \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{7}}\|-2^-\rangle + \frac{1}{\sqrt{14}}\|-3^+\rangle$
		5	$\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{14}}\|2^-\rangle + \frac{\sqrt{15}}{2\sqrt{7}}\|1^+\rangle - \frac{1}{\sqrt{7}}\|0^-\rangle - \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{7}}\|0^+\rangle$
		6	$-\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{7}}\|1^-\rangle - \frac{1}{\sqrt{7}}\|0^+\rangle - \frac{\sqrt{15}}{2\sqrt{7}}\|-1^-\rangle - \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{14}}\|-2^+\rangle$

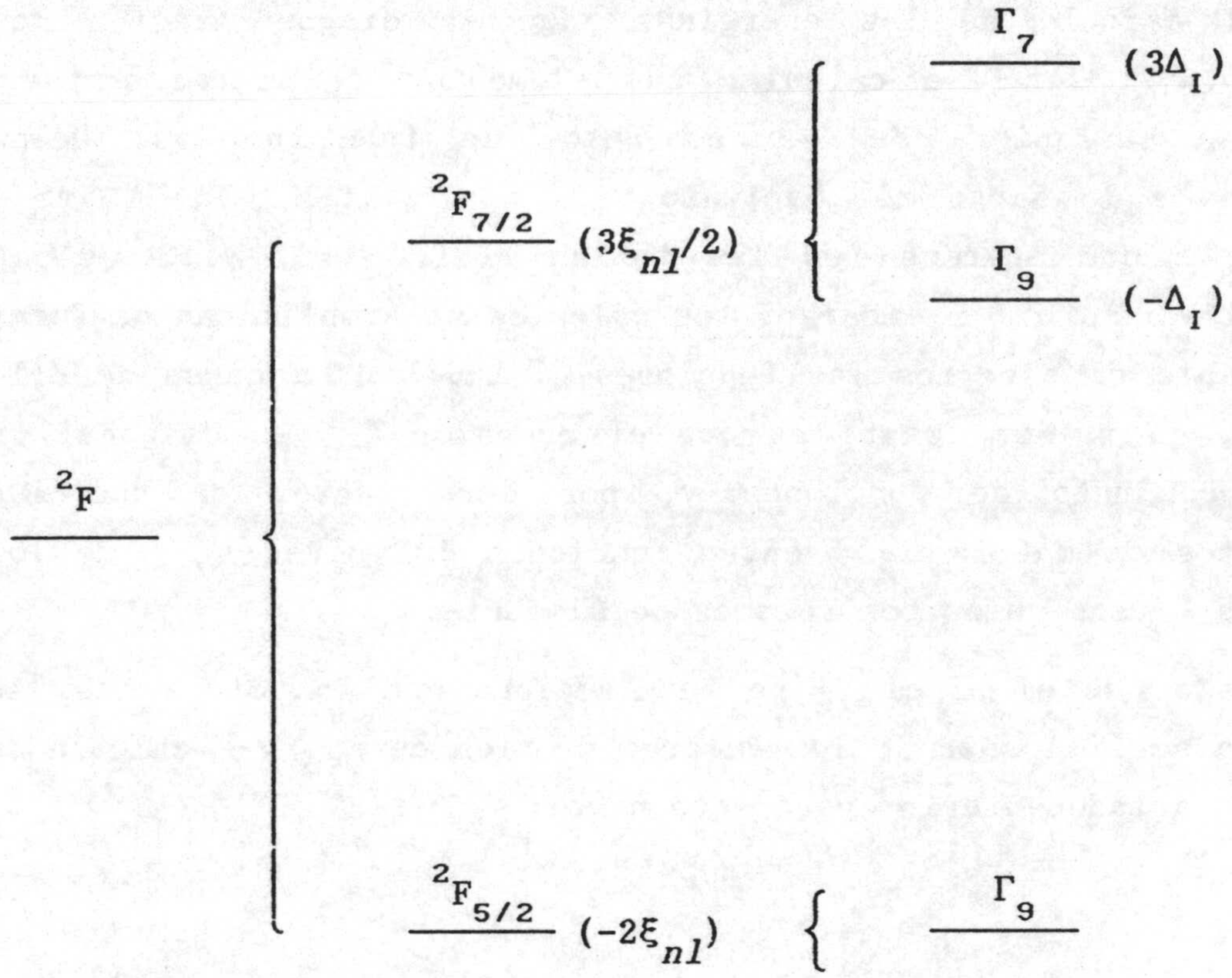


Figura VI.3.- *Desdoblamientos en el caso* $\xi_{nl} \gg \Delta_I$

VI.4.- CAMPO INTERMEDIO

En este apartado se estudiará el caso general, válido para todos los valores de ξ_{nl} y Δ_I, que incluye como casos límites a los dos estudiados en el apartado anterior.

El cálculo de las energías exige la diagonalización del operador $\mathcal{H}_{SO}+\mathcal{V}$. Para calcular sus elementos de matriz podemos utilizar cualquiera de los conjuntos de funciones que hemos obtenido a lo largo del capítulo: $|m_l,m_s\rangle$, $|\Gamma,LSM_S;\lambda\rangle$, $|LSJM\rangle$ ó $|\Gamma,LSJ;\lambda\rangle$ que aparecen en las tablas VI.1, VI.2, VI.3 y VI.6 respectivamente. Sin embargo, los cálculos se simplifican de forma apreciable si elegimos las funciones $|\Gamma,LSJ;\lambda\rangle$. La causa de ello reside, en primer lugar, en que el operador $\mathcal{H}_{SO}$ es diagonal en dicho conjunto de funciones y, por otra parte, en que los elementos de matriz de $\mathcal{V}$ entre funciones del nivel Γ_7 y de los niveles Γ_9 son nulos por razones de simetría.

Dado que el nivel Γ_7 no interacciona con los otros dos, su energía será la suma de los valores propios de $\mathcal{H}_{SO}$ y $\mathcal{V}$ calculados en el apartado anterior para este nivel:

$$E(\Gamma_7) = (3/2)\xi_{nl} + 3\Delta_I \qquad (VI.4.1)$$

Para determinar las energías de los dos niveles Γ_9 es preciso diagonalizar la matriz del operados $\mathcal{H}_{SO}+\mathcal{V}$, construida ésta tomando como base las doce funciones de la tabla VI.6, correspondientes a la representación Γ_9. Estos elementos de matriz tienen la forma:

$$(M_{\lambda\lambda'})_{JJ'} = \langle\Gamma_9,LSJ;\lambda|\mathcal{H}_{SO}+\mathcal{V}|\Gamma_9,LSJ';\lambda'\rangle;$$

con lo cual, la matriz se puede descomponer en cuatro submatrices:

$$\begin{bmatrix} (M_{\lambda\lambda'})_{5/2\ 5/2} & (M_{\lambda\lambda'})_{5/2\ 7/2} \\ (M_{\lambda\lambda'})_{7/2\ 5/2} & (M_{\lambda\lambda'})_{7/2\ 7/2} \end{bmatrix} \qquad \text{(VI.4.2)}$$

En esta representación el operador $\mathcal{H}_{so}$ es diagonal, con valores propios $-2\xi_{nl}$ para J=5/2 y $(3/2)\xi_{nl}$ para J=7/2 [ecuaciones (VI.3.4)], por lo que se cumplirá:

$$\langle \Gamma_9, \text{LS } 5/2;\lambda | \mathcal{H}_{so} | \Gamma_9, \text{LS } 5/2;\lambda' \rangle = -2\xi_{nl} \cdot \delta_{\lambda\lambda'},$$

$$\langle \Gamma_9, \text{LS } 5/2;\lambda | \mathcal{H}_{so} | \Gamma_9, \text{LS } 7/2;\lambda' \rangle = 0$$

$$\langle \Gamma_9, \text{LS } 7/2;\lambda | \mathcal{H}_{so} | \Gamma_9, \text{LS } 7/2;\lambda' \rangle = (3/2)\xi_{nl} \cdot \delta_{\lambda\lambda'},$$

mientras que para el operador $\mathcal{V}$, (tabla VI.5):

$$\langle \Gamma_9, \text{LS } 5/2;\lambda | \mathcal{V} | \Gamma_9, \text{LS } 5/2;\lambda' \rangle = 0$$

$$\langle \Gamma_9, \text{LS } 5/2;\lambda | \mathcal{V} | \Gamma_9, \text{LS } 5/2;\lambda' \rangle = -\Delta_I \cdot \delta_{\lambda\lambda'},$$

siendo preciso determinar las integrales siguientes:

$$\langle \Gamma_9, \text{LS } 5/2;\lambda | \mathcal{V} | \Gamma_9, \text{LS } 7/2;\lambda' \rangle$$

que constituyen los elementos de la submatriz $(M_{\lambda\lambda'})_{5/2\ 7/2}$. Sin embargo, el cálculo de estas integrales, aunque sencillo, es muy laborioso, por lo que vamos a recurrir a un procedimiento que

nos permite obtener las energías de forma simple, sin necesidad de resolver dichas integrales y de diagonalizar la matriz VI.4.2.

Supongamos que $\Psi_{7/2}$ y $\Psi_{5/2}$ son combinaciones lineales de la forma:

$$\Psi_{5/2} = \sum_{\lambda} a_{\lambda} |\Gamma_9, LS\ 5/2;\lambda\rangle$$

$$\Psi_{7/2} = \sum_{\lambda} b_{\lambda} |\Gamma_9, LS\ 7/2;\lambda\rangle,$$

tal que las funciones de dos estados de los dos niveles Γ_9, para cualquier intensidad del campo, se puedan escribir como combinaciones lineales de ellas.

Según los resultados del apartado anterior se ha de cumplir:

$$\langle\Psi_{5/2}|\mathcal{H}_{SO}+\mathcal{V}|\Psi_{5/2}\rangle = -2\xi_{nl}$$

$$\langle\Psi_{7/2}|\mathcal{H}_{SO}+\mathcal{V}|\Psi_{7/2}\rangle = (3/2)\xi_{nl} - \Delta_I$$

hagamos:

$$\langle\Psi_{5/2}|\mathcal{H}_{SO}+\mathcal{V}|\Psi_{7/2}\rangle = \langle\Psi_{7/2}|\mathcal{H}_{SO}+\mathcal{V}|\Psi_{5/2}\rangle = x$$

donde x depende únicamante del parámetro Δ_I, ya que el elemento de matriz de $\mathcal{H}_{SO}$ en dicha representación es nulo. Con lo cual, el determinante secular, construido tomando como base las funciones $\Psi_{7/2}$ y $\Psi_{5/2}$, será:

$$\begin{vmatrix} -2\xi_{nl}-E & x \\ x & (3/2)\xi_{nl}-\Delta_I-E \end{vmatrix} = 0 \qquad \text{(VI.4.3)}$$

El valor de x se puede obtener aprovechando el hecho de que conocemos las soluciones de esta ecuación secular cuando ξ_{nl} es nulo; según el apartado VI.2, los valores de la energía en tal caso son $3\Delta_I$ y $-4\Delta_I$. Para que la ecuación (VI.4.3) tenga tales soluciones, se puede comprobar que x ha de tomar el valor $(2\sqrt{3})\Delta_I$:

$$\begin{vmatrix} -2\xi_{nl}-E & (2\sqrt{3})\Delta_I \\ (2\sqrt{3})\Delta_I & (3/2)\xi_{nl}-\Delta_I-E \end{vmatrix} = 0 \qquad \text{(VI.4.4)}$$

Las soluciones de esta ecuación secular son:

$$E_1 = -\frac{\xi_{nl}}{4} - \frac{\Delta_I}{2} + \frac{R}{2}$$

$$E_2 = -\frac{\xi_{nl}}{4} - \frac{\Delta_I}{2} - \frac{R}{2}$$

donde

$$R = \sqrt{\frac{49}{4}\xi_{nl}^2 + 49\Delta_I^2 - 7\xi_{nl}\cdot\Delta_I}$$

El diagrama de la figura VI.4 muestra la energía del nivel Γ_7 y de los dos Γ_9 en función de los valores relativos de los parámetros ξ_{nl} y Δ_I.

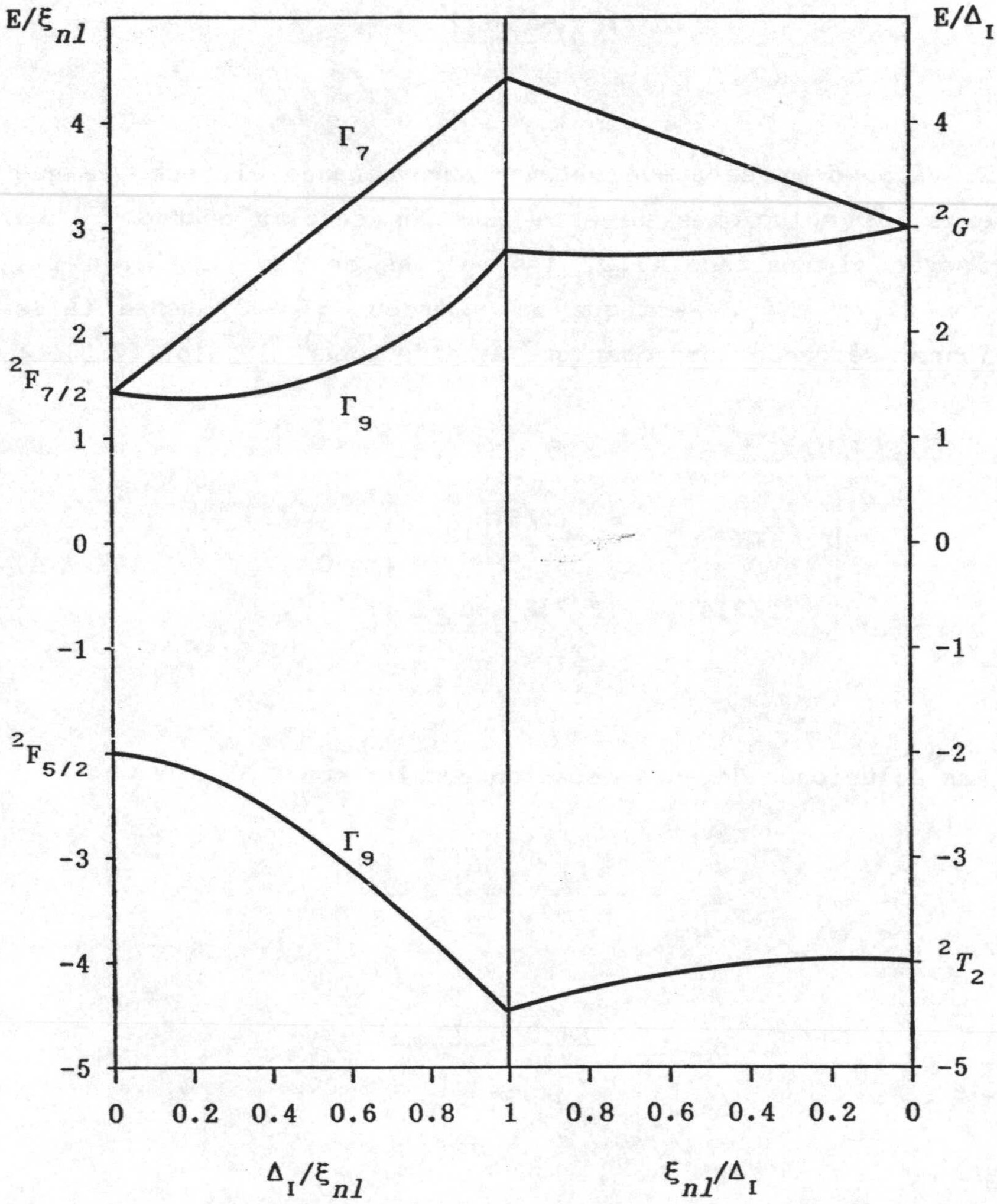


Figura VI.4.- *Energía de los niveles en función de los valores relativos de* Δ_I *y* ξ_{nl}

CAPITULO VII

DESDOBLAMIENTOS EN LA CONFIGURACION f^2

VII.1.- FUNCIONES DE ONDA DE LOS ESTADOS DE LA CONFIGURACION f^2

En la bibliografía se pueden encontrar las energías de los multipletes de la configuración f^2 [Co 57]. Estas se suelen expresar en función de unos parámetros $F_k(n,l)$, que para los orbitales f se definen en función de los parámetros de Slater-Condon de la siguiente forma [Co 57]:

$$F_k(n,l) = F^k(n,l)/D_k^2 \ , \qquad \text{(VII.1.1)}$$

donde los D_k son los coeficientes definidos en las ecuaciones (II.8.10).

Suponiendo una función radial hidrogenoide para los orbitales $4f$, se cumplen las siguientes relaciones entre los parámetros F_k definidos en (VII.1.1) [Ju 55]:

$$F_4/F_2 = 41/297, \qquad F_6/F_2 = 175/11583,$$

mientras que el valor de F_2 para dichos orbitales, se pueden obtener de la siguiente fórmula [Ju 56]:

$$F_2 = 12.4\cdot(Z-34) \ cm^{-1}$$

donde Z es el número atómico del lantánido. Para los órbitales $5f$ se pueden utilizar las relaciones [El 57]:

$$F_4/F_2 = 0.145, \qquad F_6/F_2 = 0.0164$$

Sin embargo, los parámetros de Racah, definidos por las relaciones siguientes [Ra 42b]:

$$A = F_0 - 21F_4 - 468F_6, \quad B = (5F_2 + 6F_4 - 91F_6)/5$$

$$C = 7(F_4 - 6F_6)/5, \quad D = 462F_6 \qquad \text{(VII.1.2)}$$

permiten expresar las energías de los multipletes de forma más sencilla, ya que, como podrá comprobarse también en el próximo capítulo, la energía de los multipletes de máximo spin depende sólo de A y de B.

Los multipletes y sus energías encontrados en la bibliografía [Co 57] se dan en la tabla IX.1.

Hemos determinado las funciones de onda $|LM_L SM_L\rangle$ como combinaciónes lineales de determinantes de Slater [ecuación (II.5.1)]. Los coeficientes $C_\alpha(LM_L SM_L)$ se han obtenido teniendo en cuenta que hemos de componer los momentos angulares orbitales por un lado y los de spin por otro de cada uno de los electrones para dar lugar, respectivamente, a los momentos angulares orbital y de spin totales, caracterizados por los números L, M_L y S, M_S.

A partir de lo anterior y lo recogido en el apartado A.1.2, la ecuación (II.5.1) se puede escribir de la forma siguiente:

$$|LM_L SM_S\rangle = \sum_{m_{l1}} \sum_{m_{l2}} \sum_{m_{s1}} \sum_{m_{s2}} C(33L; m_{l1} m_{l2} M_L) \cdot \qquad \text{(VII.1.3)}$$

$$\cdot C(1/2\ 1/2\ S; m_{s1} m_{s2} M_S) |m_{l1} m_{s1} m_{l2} m_{s2}\rangle,$$

donde $|LM_L SM_S\rangle$ representa uno de los estados del multiplete ^{2S+1}L perteneciente a la configuración f^2.

Utilizando (VII.1.3) y tomando los valores de los coeficientes de Clebsch-Gordan que se encuentran en el apéndice II, se han obtenido las funciones de aquellos estados de la configuración f^2 en los que M_S=S, las cuales se muestran en la

tabla VII.2.

Tabla VII.1.- *Energías de los multipletes de la configuración* f^2

Multiplete	Energía
^1S	A + 60B + 105C + 9D
^3P	A + 45B
^1D	A + 19B - 72C + 2D
^3F	A - 10B
^1G	A - 30B + 110C + 2D
^3H	A - 25B
^1I	A + 25B + 2D

Tabla VII.2.- *Funciones de los multipletes de la configuración* f^2

Multiplete	M_L	$\|LM_L SM_S\rangle$ $(M_S = S)$
^1S	0	$\frac{1}{\sqrt{7}}(\|-3^+3^-\rangle-\|-2^+2^-\rangle+\|-1^+1^-\rangle-\|0^+0^-\rangle+\|1^+-1^-\rangle-\|2^+-2^-\rangle+\|3^+-3^-\rangle)$
^3P	1	$\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{14}}\|3^+-2^+\rangle-\frac{\sqrt{5}}{\sqrt{14}}\|2^+-1^+\rangle+\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{7}}\|1^+0^+\rangle$
	0	$\frac{3}{\sqrt{14}}\|3^+-3^+\rangle-\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{7}}\|2^+-2^+\rangle+\frac{1}{\sqrt{14}}\|1^+-1^+\rangle$
	-1	$-\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{14}}\|-3^+2^+\rangle+\frac{\sqrt{5}}{\sqrt{7}}\|-2^+1^+\rangle-\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{7}}\|-1^+0^+\rangle$
^1D	2	$\frac{\sqrt{5}}{\sqrt{42}}(\|3^+-1^-\rangle+\|-1^+3^-\rangle)-\frac{\sqrt{5}}{\sqrt{21}}(\|2^+0^-\rangle+\|0^+2^-\rangle)+\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{7}}\|1^+1^-\rangle$
	1	$\frac{5}{\sqrt{84}}(\|3^+-2^-\rangle+\|-2^+3^-\rangle)-\frac{\sqrt{5}}{\sqrt{28}}(\|2^+-1^-\rangle+\|-1^+2^-\rangle)+\frac{1}{\sqrt{42}}(\|1^+0^-\rangle+\|0^+1^-\rangle)$
	0	$\frac{5}{\sqrt{84}}(\|3^+-3^-\rangle+\|-3^+3^-\rangle)-\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{28}}(\|1^+-1^-\rangle+\|-1^+1^-\rangle)+\frac{2}{\sqrt{21}}\|0^+0^-\rangle$
	-1	$\frac{5}{\sqrt{84}}(\|-3^+2^-\rangle+\|2^+-3^-\rangle)-\frac{\sqrt{5}}{\sqrt{28}}(\|-2^+1^-\rangle+\|1^+-2^-\rangle)+\frac{1}{\sqrt{42}}(\|-1^+0^-\rangle+\|0^+-1^-\rangle)$
	-2	$\frac{\sqrt{5}}{\sqrt{42}}(\|-3^+1^-\rangle+\|1^+-3^-\rangle)-\frac{\sqrt{5}}{\sqrt{21}}(\|-2^+0^-\rangle+\|0^+-2^-\rangle)+\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{7}}\|-1^+-1^-\rangle$

Tabla VII.2(cont.).- *Funciones de la configuración* f^2.

Multiplete	M_L	$\|LM_L SM_S\rangle$ $(M_S = S)$
^3F	3	$\frac{1}{\sqrt{3}}\|3^+0^+\rangle - \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}\|2^+1^+\rangle$
	2	$\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}\|3^+-1^+\rangle - \frac{1}{\sqrt{3}}\|2^+0^+\rangle$
	1	$\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}\|3^+-2^+\rangle - \frac{1}{\sqrt{3}}\|1^+0^+\rangle$
	0	$\frac{1}{\sqrt{3}}(\|3^+-3^+\rangle + \|2^+-2^+\rangle - \|1^+-1^+\rangle)$
	-1	$-\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}\|-3^+2^+\rangle + \frac{1}{\sqrt{3}}\|-1^+0^+\rangle$
	-2	$-\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}\|-3^+1^+\rangle + \frac{1}{\sqrt{3}}\|-2^+0^+\rangle$
	-3	$-\frac{1}{\sqrt{3}}\|-3^+0^+\rangle + \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}\|-2^+-1^+\rangle$
^1G	4	$\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{11}}(\|3^+1^-\rangle+\|1^+3^-\rangle) - \frac{\sqrt{5}}{\sqrt{11}}\|2^+2^-\rangle$
	3	$\frac{3}{\sqrt{22}}(\|3^+0^-\rangle+\|0^+3^-\rangle) - \frac{1}{\sqrt{11}}(\|2^+1^-\rangle+\|1^+2^-\rangle)$
	2	$\frac{\sqrt{27}}{\sqrt{77}}(\|3^+-1^-\rangle+\|-1^+3^-\rangle) + \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{154}}(\|2^+0^-\rangle+ \|0^+2^-\rangle) - \frac{\sqrt{20}}{\sqrt{77}}\|1^+1^-\rangle$
	1	$\frac{\sqrt{15}}{\sqrt{77}}(\|3^+-2^-\rangle+\|-2^+3^-\rangle) + \frac{4}{\sqrt{77}}(\|2^+-1^-\rangle+ \|-1^+2^-\rangle) - \frac{\sqrt{15}}{\sqrt{154}}(\|1^+0^-\rangle+\|0^+1^-\rangle)$
	0	$\frac{3}{\sqrt{154}}(\|3^+-1^-\rangle+\|-3^+3^-\rangle)+\frac{\sqrt{7}}{\sqrt{22}}(\|2^+-2^-\rangle+\|-2^+2^-\rangle)$ $+ \frac{1}{\sqrt{154}}(\|1^+-1^-\rangle+\|-1^+1^-\rangle) - \frac{\sqrt{18}}{\sqrt{77}}\|0^+0^-\rangle$

Tabla VII.2(cont.).- *Funciones de la configuración* f^2

Multiplete	M_L	$\|LM_L SM_S\rangle$ $(M_S = S)$
^1G	-1	$\frac{\sqrt{15}}{\sqrt{77}}(\|-3^+2^-\rangle+\|2^+-3^-\rangle) + \frac{4}{\sqrt{77}}(\|-2^+1^-\rangle+ \|1^+-2^-\rangle) - \frac{\sqrt{15}}{\sqrt{154}}(\|-1^+0^-\rangle+\|0^+-1^-\rangle)$
	-2	$\frac{\sqrt{27}}{\sqrt{77}}(\|-3^+1^-\rangle+\|1^+-3^-\rangle) + \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{154}}(\|-2^+0^-\rangle+ \|0^+-2^-\rangle) - \frac{\sqrt{20}}{\sqrt{77}}\|-1^+-1^-\rangle$
	-3	$\frac{3}{\sqrt{22}}(\|-3^+0^-\rangle+\|0^+-3^-\rangle) - \frac{1}{\sqrt{11}}(\|-2^+-1^-\rangle+\|-1^+-2^-\rangle)$
	-4	$\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{11}}(\|-3^+-1^-\rangle+\|-1^+-3^-\rangle) - \frac{\sqrt{5}}{\sqrt{11}}\|-2^+-2^-\rangle$
^3H	5	$\|3^+2^+\rangle$
	4	$\|3^+1^+\rangle$
	3	$\frac{1}{\sqrt{3}}\|2^+1^+\rangle + \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}\|3^+0^+\rangle$
	2	$\frac{1}{\sqrt{3}}\|3^+-1^+\rangle + \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}\|2^+0^+\rangle$
	1	$\frac{\sqrt{5}}{\sqrt{42}}\|3^+-2^+\rangle + \frac{3}{\sqrt{14}}\|2^+-1^+\rangle + \frac{\sqrt{5}}{\sqrt{21}}\|1^+0^+\rangle$
	0	$\frac{1}{\sqrt{42}}\|3^+-3^+\rangle + \frac{\sqrt{8}}{\sqrt{21}}\|2^+-1^+\rangle + \frac{5}{\sqrt{21}}\|1^+0^+\rangle$
	-1	$-\frac{\sqrt{5}}{\sqrt{42}}\|-3^+2^+\rangle - \frac{3}{\sqrt{14}}\|-2^+1^+\rangle - \frac{\sqrt{5}}{\sqrt{21}}\|-1^+0^+\rangle$
	-2	$-\frac{1}{\sqrt{3}}\|-3^+1^+\rangle - \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}\|-2^+0^+\rangle$

Tabla VII.2(cont.).- *Funciones de la configuración* f^2

Multiplete	M_L	$\|LM_L SM_S\rangle$ $(M_S = S)$
^3H	-3	$-\frac{1}{\sqrt{3}}\|-2^+-1^+\rangle - \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}\|-3^+0^+\rangle$
	-4	$-\|-3^+-1^+\rangle$
	-5	$-\|-3^+-2^+\rangle$
^1I	6	$\|3^+3^-\rangle$
	5	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\|3^+2^-\rangle+\|2^+3^-\rangle)$
	4	$\frac{\sqrt{5}}{\sqrt{22}}(\|3^+1^-\rangle+\|1^+3^-\rangle) + \frac{\sqrt{6}}{\sqrt{11}}\|2^+2^-\rangle$
	3	$\frac{1}{\sqrt{11}}(\|3^+0^-\rangle+\|0^+3^-\rangle) + \frac{3}{\sqrt{22}}(\|2^+1^-\rangle+\|1^+2^-\rangle)$
	2	$\frac{\sqrt{8}}{\sqrt{33}}(\|2\ 0\rangle+\|0\ 2\rangle) + \frac{\sqrt{5}}{\sqrt{11}}\|1\ 1\rangle + \frac{1}{\sqrt{33}}(\|3\ -1\rangle+\|-1\ 3\rangle)$
	1	$\frac{5}{\sqrt{66}}(\|1^+0^-\rangle+\|0^+1^-\rangle) + \frac{\sqrt{5}}{\sqrt{44}}(\|2^+-1^-\rangle+\|-1^+2^-\rangle) + \frac{1}{\sqrt{132}}(\|3^+-2^-\rangle+\|-2^+3^-\rangle)$
	0	$\frac{1}{\sqrt{924}}(\|3^+-3^-\rangle+\|-3^+3^-\rangle) + \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{77}}(\|2^+-2^-\rangle+\|-2^+2^-\rangle) + \frac{\sqrt{75}}{\sqrt{308}}(\|1^+-1^-\rangle+\|-1^+1^-\rangle) + \frac{10}{\sqrt{231}}\|0^+0^-\rangle$
	-1	$\frac{5}{\sqrt{66}}(\|-1\ 0\rangle+\|0\ -1\rangle) + \frac{\sqrt{5}}{\sqrt{44}}(\|-2\ 1\rangle+\|1\ -2\rangle) + \frac{1}{\sqrt{132}}(\|-3\ 2\rangle+\|2\ -3\rangle)$

Tabla VII.2(cont.).- *Funciones de la configuración* f^2

Multiplete	M_L	$\|LM_L SM_S\rangle$ $(M_S = S)$
^1I	-2	$\frac{\sqrt{8}}{\sqrt{33}}(\|-2^+0^-\rangle+\|0^+-2^-\rangle) + \frac{\sqrt{5}}{\sqrt{11}}\|-1^+-1^-\rangle + \frac{1}{\sqrt{33}}(\|-3^+1^-\rangle+\|1^+-3^-\rangle)$
	-3	$\frac{1}{\sqrt{11}}(\|-3\ 0\ \rangle+\|0\ -3\ \rangle) + \frac{3}{\sqrt{22}}(\|-2\ -1\ \rangle+\|-1\ -2\ \rangle)$
	-4	$\frac{\sqrt{5}}{\sqrt{22}}(\|-3^+-1^-\rangle+\|-1^+-3^-\rangle) + \frac{\sqrt{6}}{\sqrt{11}}\|-2^+-2^-\rangle$
	-5	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\|-3^+-2^-\rangle+\|-2^+-3^-\rangle)$
	-6	$\|-3^+-3^-\rangle$

VII.2.- APROXIMACION DEL CAMPO DEBIL ($\mathcal{H}_E \gg \mathcal{V}$, $\mathcal{H}_{SO}=0$)

Según el descenso en simetría desde K hasta I (tabla III.6), los multipletes de la configuración f^2 susceptibles de desdoblamiento por un campo icosaédrico son ^3F, ^1G, ^3H y ^1I.

Procedamos al cálculo de estos desdoblamientos; ello requiere la diagonalización de la matriz del operador $\mathcal{V}$ en cada multiplete. Como en el capítulo anterior, llamemos $\mathcal{V}(^{2S+1}L)$ a la matriz de $\mathcal{V}$ tomando como base las funciones de los estados del multiplete ^{2S+1}L con un cierto valor de M_S, cuyos elementos tendrán la siguiente forma:

$$\mathcal{V}(^{2S+1}L)_{M_L M'_L} = \langle LM_L SM_S | \mathcal{V} | LM'_L SM_S \rangle \qquad \text{(VII.2.1)}$$

Para obtener estas matrices calculamos primeramente un elemento de cada una de ellas, con tal fin sustituimos en (VII.2.1) la ecuación (VII.1.3); aprovechando las propiedades de ortogonalidad de las funciones de spin se obtiene:

$$\mathcal{V}(^{2S+1}L)_{M_L M'_L} = \sum_{m_{l1}} \sum_{m_{l2}} \sum_{m'_{l1}} \sum_{m'_{l2}} C(33L; m_{l1} m_{l2} M_L) \cdot C(33L; m'_{l1} m'_{l2} M'_L) \cdot$$

$$\cdot C(1/2\ 1/2\ S; m_{s1} m_{s2} M_S)^2 \langle m_{l1} m_{s1} m_{l2} m_{s2} | \mathcal{V} | m'_{l1} m_{s1} m'_{l2} m_{s2} \rangle \qquad \text{(VII.2.2)}$$

La integral del segundo miembro, que conecta a dos determinantes de Slater, hemos de resolverla teniendo en cuenta las ecuaciones (II.8.7), (II.8.8) y (II.8.3), las cuales son consecuencia de las reglas de Slater-Condon. En la resolución de esta integral se pueden presentar los tres casos siguientes:

a) $m_{l1}=m'_{l1}$ y $m_{l2}=m'_{l2}$.

En este caso la integral conecta dos determinantes de Slater iguales, por lo que hemos de utilizar la ecuación (II.8.7):

$$\langle m_{l1} m_{s1} m_{l2} m_{s2} | r | m_{l1} m_{s1} m_{l2} m_{s2} \rangle = \sum_{k=0}^{\infty} \langle r^k \rangle A_{k0} \sqrt{\frac{2k+1}{4\pi}} \cdot$$

$$\cdot \left[C^k(3m_{l1};3m_{l1}) + C^k(3m_{l2};3m_{l2}) \right] \qquad \text{(VII.2.3)}$$

Si consideramos el potencial icosaédrico [ecuación (V.4.4)] obtenemos:

$$\langle m_{l1} m_{s1} m_{l2} m_{s2} | r | m_{l1} m_{s1} m_{l2} m_{s2} \rangle =$$

$$= \langle r^6 \rangle A_{60} \sqrt{\frac{13}{4\pi}} \left[C^6(3m_{l1};3m_{l1}) + C^6(3m_{l2};3m_{l2}) \right] \qquad \text{(VII.2.4)}$$

b) $m_{l1} \neq m'_{l1}$ y $m_{l2} = m'_{l2}$.

Aquí, ambos determinantes de Slater se diferencian en un estado cuántico, con lo cual utilizamos la ecuación (II.8.8):

$$\langle m_{l1} m_{s1} m_{l2} m_{s2} | r | m'_{l1} m_{s1} m_{l2} m_{s2} \rangle = \sum_{k=0}^{\infty} \langle r^k \rangle A_{k, m_{l1} - m'_{l1}} \cdot$$

$$\cdot \sqrt{\frac{2k+1}{4\pi}} C^k(3m_{l1};3m'_{l1}), \qquad \text{(VII.2.5)}$$

que para el potencial icosaédrico toma la forma:

$$\langle m_{l1} m_{s1} m_{l2} m_{s2} | r | m'_{l1} m_{s1} m_{l2} m_{s2} \rangle = \langle r^6 \rangle A_{6, m_{l1} - m'_{l1}} \sqrt{\frac{13}{4\pi}} C^6(3m_{l1};3m'_{l1})$$

(VII.2.6)

c) $m_{l1} \neq m'_{l1}$ y $m_{l2} \neq m'_{l2}$.

En este caso los dos determinantes de Slater se diferencian

en dos estados cuánticos, con lo cual la integral será nula [ecuación (II.8.3)]:

$$\langle m_{l1} m_{s1} m_{l2} m_{s2} | \mathcal{V} | m'_{l1} m_{s1} m'_{l2} m_{s2} \rangle = 0 \qquad \text{(VII.2.7)}$$

Una vez calculado, con estas ecuaciones, un elemento de cada matriz, podemos utilizar el teorema de Wigner y Eckart para obtener los restantes, haciendo uso de la ecuación (II.8.15), previo cálculo del elemento de matriz reducido $\langle LSM_S \| Y_6 \| LSM_S \rangle$, el cual se determina a partir del elemento de matriz obtenido con anterioridad y utilizando también la ecuación (II.8.15):

$$\langle LSM_S \| Y_6 \| LSM_S \rangle = \frac{\langle LM_L SM_S | \mathcal{V} | LM'_L SM_S \rangle}{\langle r^6 \rangle \cdot A_{6, M_L - M'_L}} \qquad \text{(VII.2.8)}$$

Analizando la ecuación (II.8.15) es posible establecer relaciones entre los elementos de cada una de las matrices $\mathcal{V}(^{2S+1}L)$. Así, considerando que para dichas matrices se cumple L'=L, que en el potencial icosaédrico obtenido los parámetros k y μ únicamente toman valores pares y si, además, tenemos en cuenta las propiedades de simetría de los coeficientes de Clebsch-Gordan, expresadas en las ecuaciones (A.II.2) y (A.II.5), se han de cumplir las siguientes relaciones:

$$\mathcal{V}(^{2S+1}L)_{M_L M'_L} = \mathcal{V}(^{2S+1}L)_{-M_L -M'_L}$$

$$\mathcal{V}(^{2S+1}L)_{M_L M'_L} = \mathcal{V}(^{2S+1}L)_{-M'_L -M_L} \qquad \text{(VII.2.9)}$$

Por otro lado, puesto que $A_{k,\mu}$ es nulo para valores impares de μ, la ecuación (II.8.15) se hace nula cuando $M_L - M'_L$ es impar:

$$\mathcal{V}(^{2S+1}L)_{M_L M'_L} = 0 \quad \text{si } M_L - M'_L \text{ es impar} \qquad \text{(VII.2.10)}$$

Estas propiedades permiten que sólo sea necesario determinar aquellos elementos $\mathcal{V}(^{2S+1}L)_{M_L M'_L}$ para los cuales $M_L \geq 0$, $-M_L \leq M'_L \leq M_L$ y $M_L - M'_L = par$. Los valores de dichos elementos, calculados para los diferentes multipletes, se encuentran en la tabla VII.3.

Tabla VII.3.- *Elementos de las matrices* $\mathcal{V}(^{2S+1}L)$

M_L	M'_L	$C_1 \cdot \mathcal{V}(^1I)_{M_L M'_L}$	$C_2 \cdot \mathcal{V}(^3H)_{M_L M'_L}$	$C_3 \cdot \mathcal{V}(^1G)_{M_L M'_L}$	$C_4 \cdot \mathcal{V}(^3F)_{M_L M'_L}$
0	0	40	-40/3	20	-20
1	-1	42√5	-14√5	21√5	-21√5
1	1	20	-4	-1	15
2	-2	-84	28	-42	42
2	0	11√21	-5√(14/3)	0	14√6
2	2	-22	12	-22	-6
3	-3	-42√5	14√5	-21√5	21√5
3	-1	-35√(5/2)	13√(7/6)	-3√7	-7√15
3	1	-63/√2	11√(35/6)	-9√35	-7√3
3	3	-43	29/3	17	1
4	-4	0	0	0	
4	-2	-35√6	7√15	-6√35	
4	0	4√14	-2√70	6√70	
4	2	-42√6	7√15	6√35	
4	4	-8	-16	-4	
5	-5	0	0		
5	-3	0	0		
5	-1	-7√(165/2)	5√(21/2)		
5	1	21√(33/2)	-5√(105/2)		
5	3	-7√33	-35		
5	5	55	5		
6	-6	0			
6	-4	0			
6	-2	0			
6	0	-√1155			
6	2	14√55			
6	4	7√330			
6	6	-22			

donde $C_1 = \frac{176}{\Delta_I}$, $C_2 = \frac{16}{\Delta_I}$

$C_3 = \frac{176}{9\Delta_I}$, $C_4 = \frac{48}{\Delta_I}$

Puede comprobarse que $\mathcal{V}(^3F)$ es proporcional a la matriz $\mathcal{V}(^2F)$ de la configuración f^1 [ecuación (VI.2.4)], lo cual es consecuencia de la ecuación (II.8.15), cumpliéndose:

$$\langle 3M_L\ 1/2\ M_S; f^1|\mathcal{V}|3M'_L\ 1/2\ M_S; f^1\rangle = -3\langle 3M_L 1M'_S; f^2|\mathcal{V}|3M'_L 1M'_S; f^2\rangle$$

Los valores propios de las matrices $\mathcal{V}(^{2S+1}L)$ se han obtenido de la misma forma que se calcularon para la matriz ^2F de la configuración f^1; es decir, a partir de las funciones adaptadas en simetría de las representaciones de I, teniendo en cuenta el descenso en simetría desde el grupo K hasta I, y utilizando la ecuación (VI.2.5). De tal forma que los $B(\Gamma L)_{\lambda M_L}$ serán los coeficientes de los vectores propios de la matriz $\mathcal{V}(^{2S+1}L)$:

$$\mathcal{V}(^{2S+1}L,\Gamma)\cdot B(\Gamma L)_{\lambda M_L} = \sum_{M'_L} \mathcal{V}(^{2S+1}L)_{M_L M'_L}\cdot B(\Gamma L)_{\lambda M'_L} \qquad \text{(VII.2.11)}$$

donde $\mathcal{V}(^{2S+1}L,\Gamma)$ es el valor propio de $\mathcal{V}(^{2S+1}L)$ correspondiente a la representación irreducible Γ.

Así, las funciones propias del operador del campo cristalino se pueden escribir de la siguiente forma:

$$|\Gamma, LSM_S, \lambda\rangle = \sum_{M_L} B(\Gamma L)_{\lambda M_L}\cdot|LM_L SM_S\rangle \qquad \text{(VII.2.12)}$$

Los valores propios así obtenidos, que se encuentran en la tabla VII.4, nos proporcionan las magnitudes de los desdoblamientos de los multipletes de la configuración f^2 en la aproximación del campo débil; tales desdoblamientos se han representado en la figura VII.1.

Tabla VII.4.- *Valores propios de las matrices* $\mathcal{V}(^{2S+1}L)$

^{2S+1}L	Γ	$\mathcal{V}(^{2S+1}L,\Gamma)$	^{2S+1}L	Γ	$\mathcal{V}(^{2S+1}L,\Gamma)$
^3F	T_2	$(4/3)\Delta_I$	^1G	G	$(45/11)\Delta_I$
	G	$-\Delta_I$		H	$-(36/11)\Delta_I$
^1I	A	$-2\Delta_I$	^3H	T_1	$5\Delta_I$
	T_1	$-\Delta_I$		T_2	$-(10/3)\Delta_I$
	G	$(10/11)\Delta_I$		H	$-\Delta_I$
	H	$(3/11)\Delta_I$			

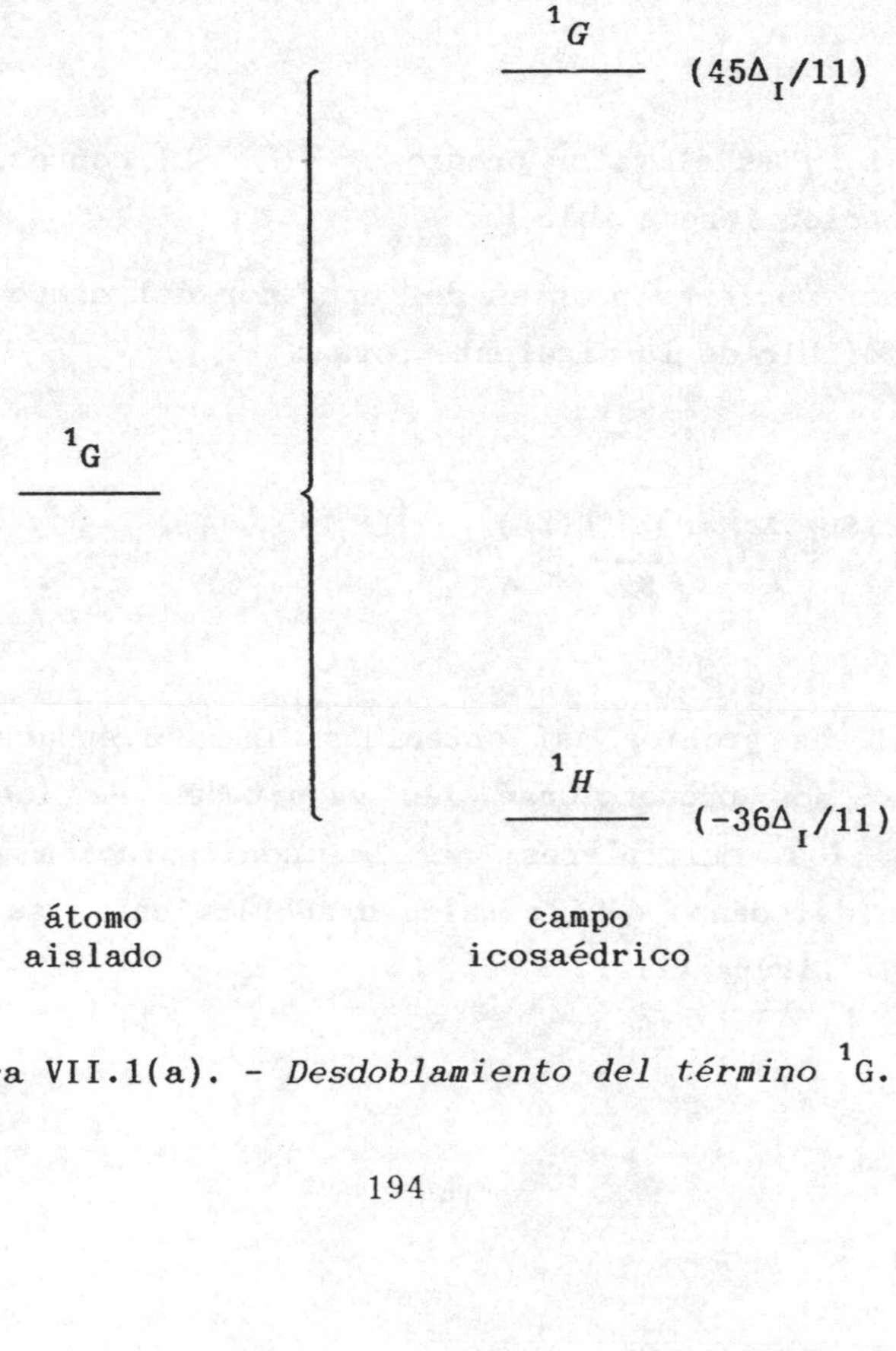


Figura VII.1(a). - *Desdoblamiento del término* ^1G.

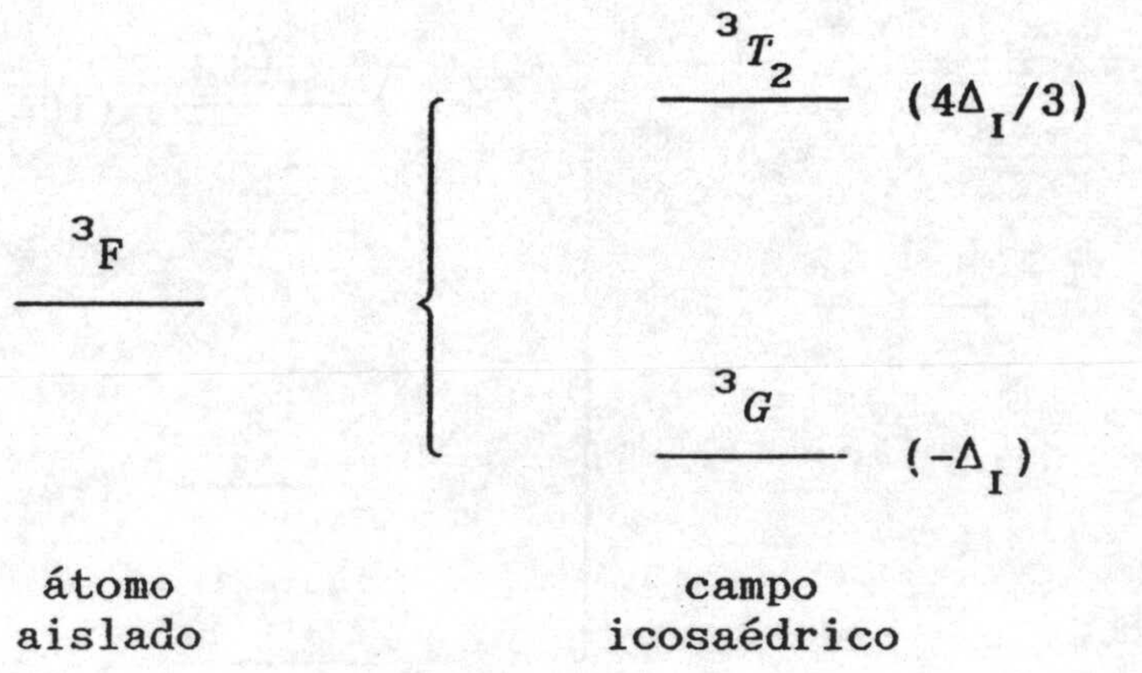


Figura VII.1(b).- *Desdoblamiento del término* ^3F.

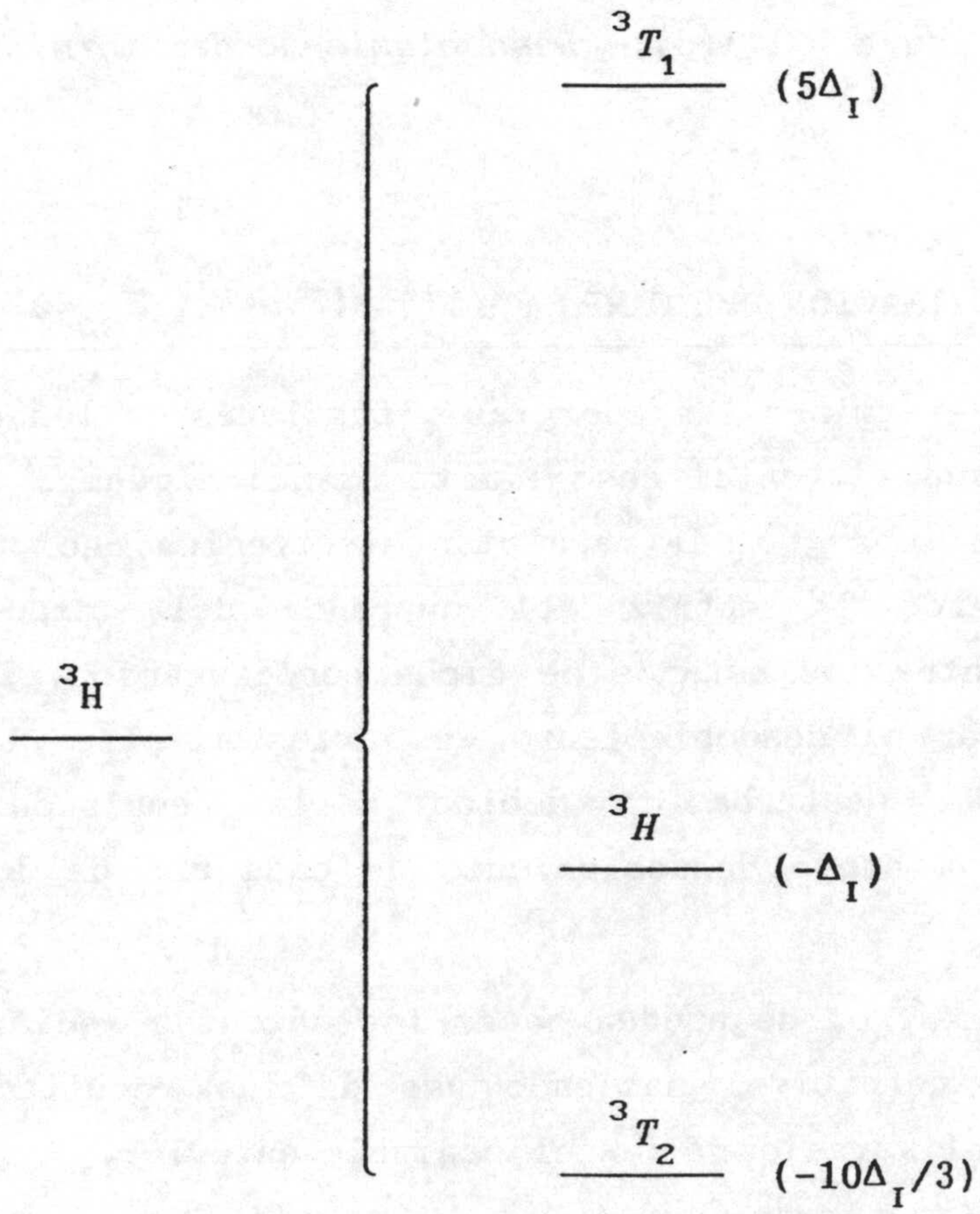


Figura VII.1(c).- *Desdoblamiento del término* ^3H

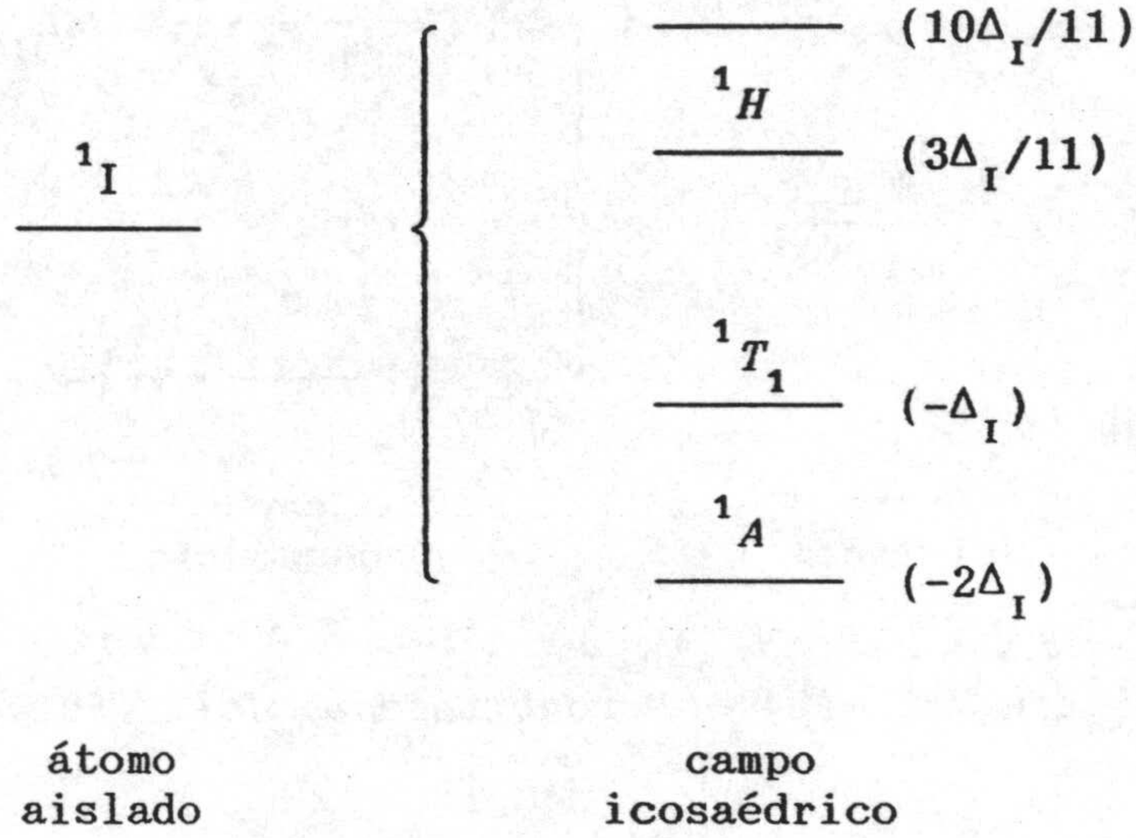


Figura VII.1(d).- *Desdoblamiento del término* ^1I.

VII.3- APROXIMACION DEL CAMPO FUERTE ($\mathcal{V} \gg \mathcal{H}_E$, $\mathcal{H}_{SO}=0$)

Para determinar las energías y funciones de los estados de la configuración f^2, en el caso límite cuando el campo cristalino es mucho más intenso que la repulsión electrónica, se puede proceder diagonalizando la matriz del operador del campo cristalino, obtenida entre los estados de dicha configuración. De esta forma tendrá lugar el desdoblamiento en varios niveles. La adición de una pequeña perturbación debida a la repulsión electrónica producirá un nuevo desdoblamiento de cada uno de los anteriores niveles.

Sin embargo, se pueden hacer los cálculos mediante un procedimiento alternativo, haciendo uso de los resultados obtenidos para la configuración f^1 en el capítulo anterior.

Según las reglas dadas en el apartado III.3 (caso b), cuando hay dos electrones y despreciamos la repulsión electrónica y la interacción spin-órbita son posibles tres configuraciones: t_2^2, $t_2^1 g^1$ y g^2, cuyas energías son $-8\Delta_I$, $-\Delta_I$ y $6\Delta_I$ respectivamente.

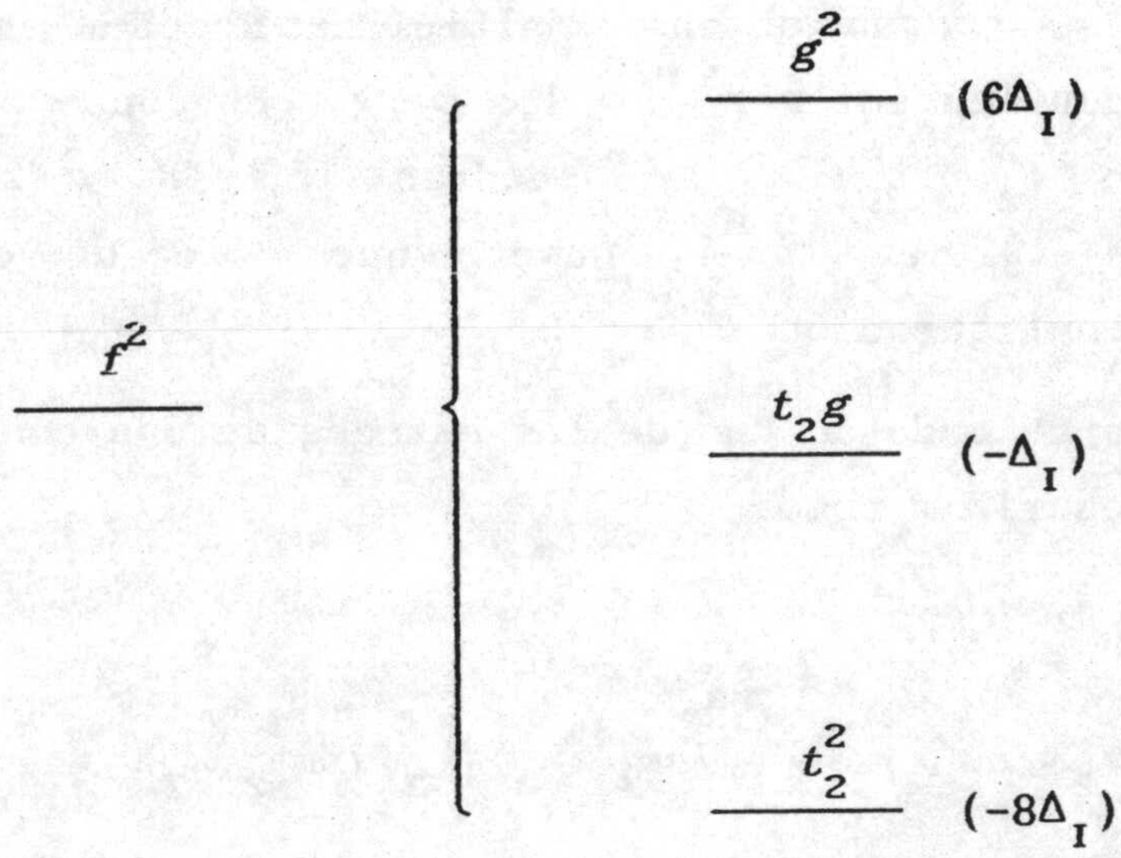


Figura VII.2.- *Efecto del campo cristalino icosaédrico sobre la configuración* f^2.

Las funciones de los estados de estas tres configuraciones se podrán obtener a partir de las correspondientes a la configuración f^1, las cuales fueron recogidas en la tabla VI.2. Como hemos despreciado la interacción electrónica, la función que describe el estado de ambos electrones se podrá escribir como el producto de las funciones de cada uno de ellos. Cada electrón se encontrará en un estado que estará definido por las funciones que obtuvimos para las configuraciones t_2^1 y g^1. Como se ha de cumplir el principio de exclusión de Pauli, ambos electrones no se pueden encontrar en el mismo estado; con lo cual, la función que describe su estado no puede ser el producto de una función por sí misma. De esta forma, cuando los dos electrones se encuentran en el mismo orbital (configuración t_2^2 ó g^2) habrá $\binom{n}{2}=n(n-1)/2$ estados posibles, siendo n el número de estados del orbital. Por el contrario, si se

encuentran en orbitales diferentes (configuración $t_2^1 g^1$) no existe peligro de violar el principio de exclusión y habrá 6·8=48 estados, sus funciones se podrán obtener multiplicando cada uno de los estados de la configuración t_2^1 por los de g^1. En consecuencia, las configuraciones t_2^2, $t_2^1 g^1$ y g^2 tendrán 15, 48 y 28 estados respectivamente; 91 en total, número que coincide con el de estados de la configuración f^2.

La función de onda de uno de los estados de una configuración $\gamma_1^1 \gamma_2^1$ se podrá escribir como:

$$|\gamma_1 \lambda_1 m_{s1}; \gamma_2 \lambda_2 m_{s2}\rangle = |\Gamma_1, lsm_{s1}; \lambda_1\rangle |\Gamma_2, lsm_{s2}; \lambda_2\rangle \qquad \text{(VII.3.1)}$$

donde Γ_i es la representación irreducible de la que son base las funciones del orbital γ_i. El principio de exclusión exige que $m_{s1} \neq m_{s2}$ si $\gamma_1 = \gamma_2$. Como ya se vio en el capítulo anterior [ecuación (VI.2.6)], las funciones monoelectrónicas que aparecen en el segundo miembro de (VII.3.1) tienen la siguiente forma:

$$|\Gamma_i, lsm_{si}; \lambda_i\rangle = \sum_{m_{li}} B(\Gamma_i l)_{\lambda_i m_{li}} \cdot |lm_{li} sm_{si}\rangle \qquad \text{(VII.3.2)}$$

Con lo cual, la ecuación (VII.3.1) se transforma en:

$$|\gamma_1 m_{s1} \lambda_1; \gamma_2 m_{s2} \lambda_2\rangle = \sum_{m_{l1}} \sum_{m_{l2}} B(\Gamma_1, l)_{\lambda_1 m_{l1}} \cdot B(\Gamma_2, l)_{\lambda_2 m_{l2}} \cdot |lm_{l1} sm_{s1}\rangle |lm_{l2} sm_{l2}\rangle \qquad \text{(VII.3.3)}$$

Podemos acoplar los momentos angulares de ambos electrones utilizando la ecuación (A.1.12):

$$|l m_{l1} s m_{s1}\rangle |l m_{l2} s m_{s2}\rangle = \sum_L \sum_S C(llL; m_{l1} m_{l2} M_L) \cdot C(ssS; m_{s1} m_{s2} M_S) \cdot$$
$$\cdot |LM_L SM_S\rangle, \qquad \text{(VII.3.4)}$$

con la cual obtenemos:

$$|\gamma_1 m_{s1} \lambda_1; \gamma_2 m_{s2} \lambda_2\rangle = \sum_L \sum_{m_{l1}} \sum_{m_{l2}} B(\Gamma_1 l)_{\lambda_1 m_{l1}} \cdot B(\Gamma_2 l)_{\lambda_2 m_{l2}} \cdot$$
$$\cdot C(llL; m_{l1} m_{l2} M_L) \sum_S C(ssS; m_{s1} m_{s2} M_S) |LM_L SM_S\rangle \qquad \text{(VII.3.5)}$$

Si tenemos en cuenta la ecuación (V.6.6), la anterior se convierte en:

$$|\gamma_1 m_{s1} \lambda_1; \gamma_2 m_{s2} \lambda_2\rangle = \sum_L \sum_S \sum_{M_L} \sum_\sigma \sum_k (\sigma Lk|\lambda_1 \Gamma_1 l, \lambda_2 \Gamma_2 l) \cdot$$
$$\cdot B(\Gamma_\sigma, L)_{kM_L} \cdot C(ssS; m_{s1} m_{s2} M_S) |LM_L SM_S\rangle \qquad \text{(VII.3.6)}$$

y a partir de (VII.2.12) obtenemos:

$$|\gamma_1 m_{s1} \lambda_1; \gamma_2 m_{s2} \lambda_2\rangle = \sum_L \sum_S \sum_\sigma \sum_k (\sigma Lk|\lambda_1 \Gamma_1 l, \lambda_2 \Gamma_2 l) \cdot$$
$$\cdot C(ssS; m_{s1} m_{s2} M_S) \cdot |\Gamma_\sigma, LSM_S; k\rangle \qquad \text{(VII.3.7)}$$

Esta expresión nos permite escribir las funciones de los

UNIVERSIDAD DE GRANADA
7 MAYO 1991
COMISION DE DOCTORADO

estados bielectrónicos en términos de las funciones calculadas en la aproximación del campo débil a traves de los coeficientes de Clebsch-Gordan del grupo I que se obtuvieron en el apartado V.6.

Una vez determinadas las funciones de los estados de las tres configuraciones, el siguiente paso es calcular el efecto producido por la repulsión electrónica en cada una de ellas. Sin embargo, para dicho cálculo no son apropiadas las funciones definidas anteriormente, dadas por la ecuación (VII.3.7), ya que puede verse que son combinación lineal de funciones que pertenecen a diferentes representaciones irreducibles; por lo tanto es necesario adaptarlas en simetría con el fin de obtener un determinante secular para cada representación.

Para adaptar en simetría las funciones bielectrónicas $|\gamma_1 m_{s1} \lambda_1; \gamma_2 m_{s2} \lambda_2\rangle$, hemos de combinar linealmente entre sí las de una misma configuración, empleando coeficientes tales que se anulen entre sí los términos pertenecientes a representaciones irreducibles diferentes a la deseada, tal como se verá en el siguiente ejemplo: utilizemos la ecuación (VII.3.7) para obtener dos funciones correspondientes a la configuración t_2^2:

$$|t_2\ 1/2\ 1; t_2\ -1/2\ 2\rangle = -\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{11}}|H,6\ 0\ 0;3\rangle + \frac{1}{\sqrt{3}}|T_2,5\ 1\ 0;2\rangle -$$

$$-\frac{3\sqrt{3}}{\sqrt{154}}|H,4\ 0\ 0,5\rangle - \frac{1}{\sqrt{6}}|T_2,3\ 1\ 0,3\rangle + \frac{1}{\sqrt{7}}|H,2\ 0\ 0,4\rangle$$

$$|t_2\ 1/2\ 2; t_2\ -1/2\ 1\rangle = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{11}}|H,6\ 0\ 0;3\rangle - \frac{1}{\sqrt{3}}|T_2,5\ 1\ 0;2\rangle -$$

$$-\frac{3\sqrt{3}}{\sqrt{154}}|H,4\ 0\ 0,5\rangle + \frac{1}{\sqrt{6}}|T_2,3\ 1\ 0;3\rangle + \frac{1}{\sqrt{7}}|H,2\ 0\ 0;4\rangle$$

Vemos que basta con sumarlas y restarlas entre sí para obtener funciones base de H y de T_2 respectivamente:

$$(|t_2\ 1/2\ 1;t_2\ -1/2\ 2\rangle + |t_2\ 1/2\ 2;t_2\ -1/2\ 1\rangle)/\sqrt{2} = \frac{2}{\sqrt{11}}|H,6\ 0\ 0;3\rangle -$$

$$- \frac{3\sqrt{3}}{\sqrt{77}}|H,4\ 0\ 0;5\rangle + \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{7}}|H,2\ 0\ 0;4\rangle$$

$$(|t_2\ 1/2\ 1;t_2-1/2\ 2\rangle - |t_2\ 1/2\ 2;t_2-1/2\ 1\rangle)/\sqrt{2} = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}|T_2,5\ 1\ 0;2\rangle -$$

$$- \frac{1}{\sqrt{3}}|T_2,3\ 1\ 0;3\rangle$$

Estas serán funciones de estados pertenecientes a los términos ^1H y $^3T_2$ de la configuración t_2^2, ya que vemos en ellas que los valores respectivos del número de spin, S, son 0 y 1.

De esta forma hemos obtenido las funciones de los estados con M_S=0 de las tres configuraciones. En la tabla VII.5 se muestra una función de cada uno de los términos de cada configuración, ya que con éstas es suficiente para el cálculo de las energías de dichos términos. En dicha tabla se ha hecho la siguiente simplificación de la notación: $|\gamma_1 m_{s1} \lambda_1;\gamma_2 m_{s2} \lambda_2\rangle \longrightarrow |\lambda_1;\lambda_2\rangle$ cuando $\gamma_1=\gamma_2$, ya que γ_1 y γ_2 están determinados por la configuración; por otro lado, cuando $\gamma_1 \neq \gamma_2$ se utilizará la notación $|\gamma_1\lambda_1;\gamma_2\lambda_2\rangle$; en todos los casos m_{s1}=1/2 y m_{s2}=-1/2.

Tabla VII.5.- *Funciones adaptadas en simetría de* t_2^2, $t_2^1 g^1$ *y* g^2.

configuración t_2^2

Término ^1A

$$(|2;2\rangle-|1;1\rangle-|3;3\rangle)/\sqrt{3} = \frac{2}{\sqrt{7}}|A,6\ 0\ 0;1\rangle + \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{7}}|A,0\ 0\ 0;1\rangle$$

Término $^3T_2$

$$(|1;2\rangle-|2;1\rangle)/\sqrt{2} = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}|T_2,5\ 1\ 0;2\rangle - \frac{1}{\sqrt{3}}|T_2,3\ 1\ 0;3\rangle$$

Término ^1H

$$(|2;3\rangle+|3;2\rangle)/\sqrt{2} = -\frac{2}{\sqrt{11}}|H,600;5\rangle - \frac{3\sqrt{3}}{\sqrt{77}}|H,400;3\rangle - \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{7}}|H,200;2\rangle$$

configuración $t_2^1 g^1$

Término $^1T_1$

$$[|t_2 3;g1\rangle+|g1;t_2 3\rangle+\Phi|t_2 2;g2\rangle+\Phi|g2;t_2 2\rangle-(1/\Phi)(|t_2 1;g3\rangle- -|g3;t_2 1\rangle)]/2\sqrt{2} = |T_1,600;1\rangle$$

Término ^1G

$$[\Phi^4(|t_2 1;g2\rangle+|g2;t_2 1\rangle)+|t_2 2;g3\rangle+|g3;t_2 2\rangle]/\sqrt{(42\Phi+28)} = -\frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{11}}|G,600;3\rangle + \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{11}}|G,400;1\rangle$$

Término ^1H

$$[|t_2 1;g1\rangle+|g1;t_2 1\rangle+|t_2 2;g4\rangle+|g4;t_2 2\rangle-(|t_2 2;g4\rangle+|g4;t_2 2\rangle- -\Phi|t_2 1;g1\rangle-\Phi|g1;t_2 1\rangle+\Phi^2|t_2 3;g3\rangle+\Phi^2|g3;t_2 3\rangle)/4\sqrt{2}]\,2/\sqrt{(\Phi+17)} = \frac{1}{\sqrt{11}}|H,600;5\rangle - \frac{4\sqrt{3}}{\sqrt{77}}|H,400;3\rangle + \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{7}}|H,200;2\rangle$$

Tabla VII.5.- *Funciones adaptadas en simetría de* t_2^2, $t_2^1 g^1$ *y* g^2.

configuración $t_2^1 g^1$

Término $^3T_1$

$$[-\Phi(|t_2 2;g2\rangle-|g2;t_2 2\rangle)+(1/\Phi)(|t_2 1;g3\rangle-|g3;t_2 1\rangle)+|t_2 3;g1\rangle-$$
$$|g1;t_2 3\rangle]/2 = (1/\sqrt{7})|T_1,510;2\rangle-\sqrt{(6/7)}|T_1,110;1\rangle$$

Término ^3G

$$[|t_2 2;g2\rangle-|g2;t_2 2\rangle-|t_2 1;g3\rangle+|g3;t_2 1\rangle+|t_2 3;g1\rangle-|g1;t_2 3\rangle]/\sqrt{3} =$$
$$= |G,310;4\rangle$$

Término ^3H

$$[(3\Phi-4)(|t_2 2;g2\rangle-|g2;t_2;2\rangle)+(3\Phi+1)(|t_2 1;g3\rangle-|g3;t_2 1\rangle)+$$
$$+5(|t_2 3;g1\rangle-|g1;t_2 3\rangle)]/\sqrt{60} = |H,510;1\rangle$$

configuración g^2

Término ^1A

$$(|2;2\rangle-|3;3\rangle-|1;1\rangle+|4;4\rangle)/2 = \sqrt{(3/7)}|A,600;1\rangle-(2/\sqrt{7})|A,000;1\rangle$$

Término ^1G

$$(|3;3\rangle-7|1;1\rangle-|2;2\rangle-|4;4\rangle)/\sqrt{52} = \sqrt{(3/11)}|G,600;3\rangle +$$
$$+\sqrt{(8/11)}|G,400;1\rangle$$

Término ^1H

$$(\sqrt{5}|1;2\rangle+\sqrt{5}|2;1\rangle+|3;4\rangle+|4;3\rangle)/\sqrt{12} = \sqrt{(6/11)}|H,600;5\rangle-$$
$$-\sqrt{(2/77)}|H,400;3\rangle - \sqrt{(3/7)}|H,200;2\rangle$$

Término $^3T_1$

$$(|1;4\rangle-|4;1\rangle-|2;3\rangle+|3;2\rangle)/2 = \sqrt{(6/7)}|T_1,510;2\rangle+1/\sqrt{7}|T_1,110;1\rangle$$

Término $^3T_2$

$$(|1;4\rangle-|4;1\rangle-|2;3\rangle+|3;2\rangle)/2 = -1/\sqrt{3}|T_2,510;2\rangle-\sqrt{(2/3)}|T_2,310;3\rangle$$

Estas funciones nos han permitido calcular las energías de los términos relativas a la de sus respectivas configuraciones. Por ejemplo, la energía del término ^1A de la configuración t_2^2 se podrá obtener mediante la siguiente expresión:

$$E(^1A, t_2^2) = (4/7)\langle A,600;1|\mathcal{H}_E|A,600;1\rangle+(3/7)\langle A,000;1|\mathcal{H}_E|A,000,1\rangle +$$

$$+ (4\sqrt{3}/7)\langle A,600;1|\mathcal{H}_E|A,000;1\rangle$$

Las integrales que aparecen en ella son fáciles de calcular si tenemos en cuenta que las funciones $|\Gamma,LSM_S;\lambda\rangle$ son combinación lineal de funciones que pertenecen al multiplete ^{2S+1}L, por lo que se ha de cumplir que:

$$\mathcal{H}_E|\Gamma,LSM_S;\lambda\rangle = E(^{2S+1}L)|\Gamma,LSM_L;\lambda\rangle \qquad \text{(VII.3.8)}$$

donde $E(^{2S+1}L)$ es la energía del multiplete ^{2S+1}L, definida en la ecuación (II.5.2). Según las funciones reflejadas en la tabla VII.5 y los datos de la tabla VII.1, la energía del término ^1A respecto a la de la configuración t_2^2 es:

$$E(^1A, t_2^2) = (4/7)E(^1I)+(3/7)E(^1S) = A+40B+45C+5D$$

De esta forma hemos obtenido las energías de los diferentes términos $^{2S+1}\Gamma$ respecto de las de sus respectivas configuraciones; estas energías nos proporcionan los desdoblamientos producidos por la repulsión electrónica y están recogidas en la tabla IX.6; en ella puede verse que existe una degeneración accidental de los términos $^3T_1$ y $^3T_2$ de la configuración g^2, ya que a pesar de que sus funciones de onda son base de representaciones irreducibles distintas, sus energías son iguales. Sin embargo, cuando estudiemos el caso general se verá que a poco que aumente la repulsión electrónica ambos niveles se separan, lo cual es lógico ya que en la aproximación del campo débil tienen energías diferentes.

Tabla VII.6.- *Desdoblamientos producidos por la repulsión electrónica.*

Configuración	término	energía
t_2^2	^1A	A+40B+45C+5D
	^1H	A+4B+18C+2D
	$^3T_2$	A-20B
$t_2^1 g^1$	$^1T_1$	A+25B+2D
	^1G	A+10B+30C+2D
	^1H	A-11B+48C+2D
	$^3T_1$	A+35B
	^3G	A-10B
	^3H	A-25B
g^2	^1A	A+45B+60C+6D
	^1G	A-15B+80C+2D
	^1H	A+21B-28C+2D
	$^3T_1$	A-15B
	$^3T_2$	A-15B

VII.4.- CASO GENERAL ($\mathcal{H}_E \cong \mathcal{V}$)

Vamos a hacer el estudio general que incluye a los dos casos límites anteriores. Para ello es preciso obtener la matriz del operador $\mathcal{H}_E+\mathcal{V}$, utilizando como base un conjunto de funciones adecuado, y proceder a su diagonalización. Como base de representación podemos utilizar las funciones $|LM_L SM_S\rangle$, correspondientes a los estados de los multipletes de f^2 en ausencia del campo cristalino, o bien las funciones obtenidas en la aproximación del campo débil, $|\Gamma,LSM_S;\lambda\rangle$, o las del campo fuerte $|\gamma_1 m_{s1} \lambda_1;\gamma_2 m_{s2} \lambda_2\rangle$. En los conjuntos de funciones $|LM_L SM_S\rangle$ y $|\Gamma,LSM_S;\lambda\rangle$ el operador $\mathcal{H}_E$ es diagonal, mientras que $\mathcal{V}$ lo es en el conjunto $|\gamma_1 m_{s1} \lambda_1;\gamma_2 m_{s2} \lambda_2\rangle$. Hemos elegido las funciones $|\Gamma,LSM_S;\lambda\rangle$, ya que están adaptadas en simetría y darán lugar a una matriz de $\mathcal{H}_E+\mathcal{V}$ diagonalizada en bloques según las representaciones irreducibles del grupo puntual, además de por cada pareja de valores (S,M_S).

De esta forma, el problema se reduce a resolver un determinante secular para cada conjunto de términos con el mismo spin y pertenecientes a la misma representación irreducible. La matriz del operador $\mathcal{H}_E+\mathcal{V}$ la construiremos tomando como base una función de cada término, de tal forma que los estados representados por dichas funciones se mezclen por acción del campo cristalino; para que ocurra esto, los elementos de matriz de $\mathcal{V}$ entre cualquiera de los estados elegidos y los restantes no han de ser todos nulos. Las funciones obtenidas en la aproximación del campo fuerte, reflejadas en la tabla IX.5, nos puede servir de ayuda, ya que contienen información acerca de los estados $|\Gamma,LSM_S;\lambda\rangle$ que se mezclan por la presencia del campo cristalino.

Sean por ejemplo, los dos términos $^3T_1$. En la aproximación del campo débil, cada estado $|T_1,510;2\rangle$ y $|T_1,110;1\rangle$ pertenece a uno de estos dos términos; sin embargo, en la aproximación del campo fuerte ambos estados aparecen mezclados en dichos términos, como puede verse en la tabla VII.5. De esta forma, el determinante secular de la matriz $\mathcal{H}_E+\mathcal{V}$, obtenido tomando como base las funciones de ambos estados, nos proporcionará las energías de dichos términos entre ambos casos límites.

En consecuencia, tomaremos como base para construir la matriz

de $\mathcal{H}_E+\mathcal{V}$ las de aquellos estados $|\Gamma,LSM_S;\lambda\rangle$ que aparezcan mezclados en la aproximación del campo fuerte.

Como ya se ha indicado, la matriz de $\mathcal{H}_E$ es diagonal en ésta representación, siendo sus elementos:

$$\langle\Gamma,LSM_L;\lambda|\mathcal{H}_E|\Gamma,L'SM_L;\lambda'\rangle = E(^{2S+1}L)\cdot\delta_{LL'}\cdot\delta_{\lambda\lambda'} \; ; \qquad \text{(VII.4.1)}$$

los valores de $E(^{2S+1}L)$ para los diferentes multipletes se encuentran en la tabla VII.1.

Determinemos ahora la expresión general de los elementos de matriz de $\mathcal{V}$. Estos se obtienen resolviendo la integral $\langle\Gamma,LSM_S;\lambda|\mathcal{V}|\Gamma,L'SM_S;\lambda'\rangle$ que, si tenemos en cuenta la ecuación (VII.2.12), toma la forma:

$$\langle\Gamma,LSM_S;\lambda|\mathcal{V}|\Gamma,L'SM_S;\lambda'\rangle=\sum_{M_L,M'_L} B(\Gamma L)_{\lambda M_L} B(\Gamma L')_{\lambda',M'_L}\langle LM_L SM_S|\mathcal{V}|L'M'_L SM_S\rangle \qquad \text{(VII.4.2)}$$

que con ayuda de (II.8.15) la podemos escribir:

$$\langle\Gamma,LSM_S;\lambda|\mathcal{V}|\Gamma,L'SM_S;\lambda'\rangle=\langle r^k\rangle\langle LS\|Y_k\|L'S\rangle\cdot\sum_{M_L,M'_L} B(\Gamma L)_{\lambda M_L} B(\Gamma L')_{\lambda',M'_L}\cdot$$

$$\cdot A_{k,M'_L-M_L}\cdot C(L'kL;M'_L\ M'_L-M_L) \qquad \text{(VII.4.3)}$$

Para hacer uso de esta ecuación necesitamos determinar los elementos de matriz reducidos $\langle LS\|Y_k\|L'S\rangle$. Estos quedan definidos mediante:

$$\langle LM_L SM_S|Y^{\mu}_k|L'M'_L SM_S\rangle = \langle LS\|Y_k\|L'S\rangle\ C(L'kL;M'_L\mu M_L) \qquad \text{(VII.4.4)}$$

Si en esta ecuación escribimos los estados $|LM_L SM_S\rangle$ en términos de funciones bielectrónicas $|m_{l1}m_{s1},m_{l2}m_{s2}\rangle$ (tabla VII.2) y hacemos uso de la ecuación (II.8.6) para determinar los elementos de matriz de los armónicos esféricos, se obtienen los elementos de matriz reducidos que se recogen en la tabla VII.7.

Tabla VII.7.- *Elementos de matriz reducidos.*

L	L'	S	$\sqrt{\frac{4\pi}{13}}\cdot\langle LS\|Y_6\|L'S\rangle$	L	L'	S	$\sqrt{\frac{4\pi}{13}}\cdot\langle LS\|Y_6\|L'S\rangle$
0	0	0	0	6	4	0	$-20\sqrt{3094}/429\sqrt{33}$
2	0	0	0	6	6	0	$-10\sqrt{323}/429\sqrt{11}$
2	2	0	0	1	1	1	0
4	0	0	0	3	1	1	0
4	2	0	$-10\sqrt{78}/429$	3	3	1	$10/3\sqrt{429}$
4	4	0	$-90\sqrt{715}/11$	5	1	1	$5\sqrt{2}/\sqrt{429}$
6	0	0	$-20/\sqrt{429}$	5	3	1	$10\sqrt{14}/3\sqrt{429}$
6	2	0	$-50\sqrt{91}/429\sqrt{2}$	5	5	1	$10\sqrt{85}/33\sqrt{39}$

Para determinar la matriz de $\mathcal{V}$ sólo necesitamos calcular los elementos no diagonales, ya que los diagonales se obtuvieron en el apartado VII.2 al estudiar la aproximación del campo débil. Así, el elemento $\langle\Gamma,LSM_S;\lambda|\mathcal{V}|\Gamma,LSM_S;\lambda\rangle$ es igual al valor propio de la matriz $\mathcal{V}(^{2S+1}L)$ correspondiente a la representación Γ; estos valores propios se encuentran en la tabla VII.4. Los elementos no diagonales de $\mathcal{V}$ los calcularemos con la ecuación (VII.4.3), haciendo uso de los elementos de matriz reducidos.

Teniendo en cuenta las consideraciones anteriores, pasemos a obtener los determinantes seculares de los diferentes tipos de términos para calcular sus energías en función de los parámetros de Racah y del parámetro del campo cristalino, con el fin de obtener los diagramas de correlación entre las aproximaciones del campo débil y del fuerte.

a) <u>Términos ^1A</u>

Existen dos términos ^1A; para obtener el determinante secular tomamos como base las siguientes funciones:

$$\Psi_1=|A,000;1\rangle, \quad \Psi_2=|A,600;1\rangle$$

A partir de éstas obtenemos los siguientes elementos de matriz:

$$\langle\Psi_1|\mathcal{H}_E|\Psi_1\rangle=E(^1S)=A+60B+105C+9D, \quad \langle\Psi_1|\mathcal{V}|\Psi_1\rangle=\mathcal{V}(^1S,A)=0$$

$$\langle\Psi_2|\mathcal{H}_E|\Psi_2\rangle=E(^1I)=A+25B+2D, \quad \langle\Psi_2|\mathcal{V}|\Psi_2\rangle=\mathcal{V}(^1I,A)=-2\Delta_I$$

$$\langle\Psi_1|\mathcal{H}_E|\Psi_2\rangle=0$$

El elemento de matriz no diagonal de $\mathcal{V}$ lo calculamos con la ecuación (VII.4.3), que aquí toma la forma:

$$\langle\Psi_1|\mathcal{V}|\Psi_2\rangle=\langle r^6\rangle\langle 00\|Y_6\|60\rangle\cdot\sum_{M_L,M'_L} B(A,0)_{1M_L}B(A,6)_{1M'_L}\cdot$$

$$\cdot A_{6,M'_L-M_L}\cdot C(660;M'_L\ M'_L-M_L) = 4\sqrt{3}\Delta_I$$

Con lo que el determinante secular es el siguiente:

$$\begin{vmatrix} A+60B+105C+9D-E & -4\sqrt{3}\Delta_I \\ -4\sqrt{3}\Delta_I & A+25B+2D-2\Delta_I-E \end{vmatrix} = 0$$

A causa del gran número de parámetros de que dependen los

elementos de matriz de $\mathcal{H}_E$ y con el fin de obtener el diagrama de correlación representables en un plano, se han obtenido las soluciones del determinante secular para el operador $(1-x)\mathcal{H}_E+x\mathcal{V}$, donde $0\leq x\leq 1$; con lo cual, para x=0 obtendremos las soluciones de la aproximación del campo débil, mientras que para x=1 se obtendrán las del campo fuerte. De esta forma, el parámetro x nos permite representar cualquier situación entre ambos casos límites. En todos los términos singlete tendremos que hacer uso de dicho parámetro. Por tanto, los diagramas de correlación así obtenidos son cualitativos, ya que se han construido dando a los parámetros valores arbitrarios.

El diagrama de correlación obtenido para los término ^1A se representa en la figura VII.3.

b) Término $^1T_1$

Existe un único término $^1T_1$, con lo cual podemos elegir como función base una de cualquiera de sus estados. Sea

$$\Psi_1=|T_1,600;1\rangle$$

Los elementos de matriz son:

$$\langle\Psi_1|\mathcal{H}_E|\Psi_1\rangle=E(^1I)=A+25B+2D, \qquad \langle\Psi_1|\mathcal{V}|\Psi_1\rangle=\mathcal{V}(^1I,T_1)=-\Delta_I$$

Con lo cual, la energía del término es:

$$E(^1T_1) = A + 25B + 2D - \Delta_I$$

Su diagrama de correlación se muestra en la figura VII.4.

c) Términos ^1G

A la vista de la tabla VII.5 elegimos las siguientes funciones base:

$$\Psi_1=|G,400;1\rangle, \qquad \Psi_2=|G,600;3\rangle,$$

que dan lugar a los elementos de matriz:

$$\langle\psi_1|\mathcal{H}_E|\Psi_1\rangle=E(^1G)=A-30B+110C+2D, \qquad \langle\Psi_1|\mathcal{V}|\Psi_1\rangle=\mathcal{V}(^1G,G)=(45/11)\Delta_I$$

$$\langle\Psi_2|\mathcal{H}_E|\Psi_2\rangle=E(^1I)=A+25B+2D, \qquad \langle\Psi_2|\mathcal{V}|\Psi_2\rangle=\mathcal{V}(^1I,G)=(10/11)\Delta_I$$

$$\langle\psi_1|\mathcal{H}_E|\Psi_2\rangle=0$$

$$\langle\Psi_1|\mathcal{V}|\Psi_2\rangle=\langle r^6\rangle\langle 40\|Y_6\|60\rangle\cdot\sum_{M_L,M'_L} B(G,4)_{1M_L}\,B(G,6)_{3M'_L}\cdot$$
$$\cdot A_{6,M'_L-M_L}\cdot C(664;M'_L\ M'_L-M_L) = (14\sqrt{6}/11)\Delta_I$$

De donde resulta el siguiente determinante secular:

$$\begin{vmatrix} A-30B+110C+2D+(45/11)\Delta_I-E & (14\sqrt{6}/11)\Delta_I \\ (14\sqrt{6}/11)\Delta_I & A+25B+2D+(10/11)\Delta_I-E \end{vmatrix} = 0$$

Las energías se obtienen de la resolución de la ecuación de segundo grado resultante. El diagrama de correlación obtenido se muestra en la figura VII.5.

d) Términos ^1H

Tomamos las siguientes funciones base:

$$\Psi_1=|H,200;2\rangle, \quad \Psi_2=|H,400;3\rangle, \quad \Psi_3=|H,600;5\rangle,$$

con las que se obtienen los elementos de matriz:

$$\langle\Psi_1|\mathcal{H}_E|\Psi_1\rangle=E(^1D)=A+19B-72C+2D,$$

$$\langle\Psi_2|\mathcal{H}_E|\Psi_2\rangle=E(^1G)=A-30B+110C+2D,$$

$$\langle\Psi_3|\mathcal{H}_E|\Psi_3\rangle=E(^1I)=A+25B+2D,$$

$$\langle\Psi_1|\mathcal{H}_E|\Psi_2\rangle=0, \quad \langle\Psi_1|\mathcal{H}_E|\Psi_3\rangle=0, \quad \langle\Psi_2|\mathcal{H}_E|\Psi_3\rangle=0,$$

$$\langle\Psi_1|\mathcal{V}|\Psi_1\rangle=\mathcal{V}(^1D,H)=0, \qquad \langle\Psi_2|\mathcal{V}|\Psi_2\rangle=\mathcal{V}(^1G,H)=-(36/11)\Delta_I$$

$$\langle\Psi_3|\mathcal{V}|\Psi_3\rangle=\mathcal{V}(^1I,H)=(3/11)\Delta_I$$

$$\langle\Psi_1|\mathcal{V}|\Psi_2\rangle=\langle r^6\rangle\langle 20\|Y_6\|40\rangle\cdot\sum_{M_L,M'_L} B(H,2)_{2M_L}B(H,4)_{3M'_L}\cdot$$

$$\cdot A_{6,M'_L-M_L}\cdot C(264;M'_L\ M'_L-M_L) = -2\sqrt{(6/11)}\cdot\Delta_I$$

$$\langle\Psi_1|\mathcal{V}|\Psi_3\rangle=\langle r^6\rangle\langle 20\|Y_6\|60\rangle\cdot\sum_{M_L,M'_L} B(H,2)_{2M_L}B(H,6)_{5M'_L}\cdot$$

$$\cdot A_{6,M'_L-M_L}\cdot C(266;M'_L\ M'_L-M_L) = -5\sqrt{(14/11)}\cdot\Delta_I$$

$$\langle\Psi_2|\mathcal{V}|\Psi_3\rangle=\langle r^6\rangle\langle 40\|Y_6\|60\rangle\cdot\sum_{M_L,M'_L} B(H,4)_{3M_L}B(H,6)_{5M'_L}\cdot$$

$$\cdot A_{6,M'_L-M_L}\cdot C(664;M'_L\ M'_L-M_L) = -(8\sqrt{21}/11)\Delta_I$$

El determinante secular es:

$$\begin{vmatrix} A+19B-72C+2D-E & -2\sqrt{(6/11)}\Delta_I & -5\sqrt{(14/11)}\Delta_I \\ -2\sqrt{(6/11)}\Delta_I & A-30B+110C+2D-(36/11)\Delta_I-E & -(8\sqrt{21}/11)\Delta_I \\ -5\sqrt{(14/11)}\Delta_I & -(8\sqrt{21}/11)\Delta_I & A+25B+2D+(3/11)\Delta_I-E \end{vmatrix}=0$$

El diagrama obtenido a partir de la solución de este determinante se muestra en la figura VII.6.

En las figuras VII.7 y VII.8 se representan los desdoblamientos de los singletes ^1G y ^1I de la configuración f^2, desde la aproximaxión del campo débil hasta la del campo fuerte. En la figura VII.8, que representa el desdoblamiento del término ^1I, puede verse que el nivel ^1G está por debajo del ^1H, lo que está en contradicción con los resultados obtenidos en la aproximación del campo débil [figura VII.1(d)], donde se puede ver que ocurre lo contrario; sin embargo, si representamos el diagrama de correlación para valores de x muy pequeños (figura VII.9) podemos ver que a campo cristalino muy débil ($x\cong 0.02$) se produce la inversión de ambos niveles, habiendo concordancia entre los resultados.

e) Términos $^3T_1$

Existen dos términos $^3T_1$, elegimos las siguientes funciones base:

$$\Psi_1=|T_1,111;1\rangle, \qquad \Psi_2=|T_1,511;2\rangle$$

Los elementos de matriz obtenidos son:

$$\langle\Psi_1|\mathcal{H}_E|\Psi_1\rangle=E(^3P)=A+45B, \qquad \langle\Psi_1|\mathcal{V}|\Psi_1\rangle=\mathcal{V}(^3P,T_1)=0$$

$$\langle\Psi_1|\mathcal{H}_E|\Psi_2\rangle=0, \qquad \langle\Psi_2|\mathcal{V}|\Psi_2\rangle=\mathcal{V}(^3H,T_1)=5\Delta_I,$$

$$\langle\Psi_2^3|\mathcal{H}_E|\Psi_2\rangle=E(^3H)=A-25B,$$

$$\langle\Psi_1|\mathcal{V}|\Psi_2\rangle=\langle r^6\rangle\langle 11\|Y_6\|51\rangle\cdot\sum_{M_L,M_L'} B(H,1)_{1M_L}B(H,5)_{2M',_L}\cdot$$

$$\cdot A_{6,M_L'-M_L}\cdot C(561;M_L'\ M_L'-M_L) = \sqrt{6}\cdot\Delta_I$$

los cuales dan lugar al siguiente determinante secular:

$$\begin{vmatrix} A+45B-E & \sqrt{6}\Delta_I \\ \sqrt{6}\Delta_I & A-25B-5\Delta_I-E \end{vmatrix} = 0$$

De donde resultan las siguientes soluciones para la energía:

$$E_1(^3T_1) = A + 10B + (5/2)\Delta_I + (1/2)R$$

$$E_2(^3T_1) = A + 10B + (5/2)\Delta_I - (1/2)R \qquad \text{(VII.4.5)}$$

donde

$$R = \sqrt{4900B^2+49\Delta_I^2 -700B\cdot\Delta_I}$$

El diagrama de correlación obtenido puede verse en la figura VII.10.

f) Términos $^3T_2$

Las funciones elegidas son las siguientes:

$$\Psi_1=|T_2,311;3\rangle, \qquad \Psi_2=|T_2,511;2\rangle$$

con las que se obtienen los elementos de matriz:

$$\langle\Psi_1|\mathcal{H}_E|\Psi_1\rangle=E(^3F)=A-10B, \qquad \langle\Psi_1|\mathcal{V}|\Psi_1\rangle=\mathcal{V}(^3F,T_2)=(4/3)\Delta_I$$

$$\langle\Psi_1|\mathcal{H}_E|\Psi_2\rangle= 0,$$

$$\langle\Psi_2|\mathcal{H}_E|\Psi_2\rangle=E(^3H)=A-25B, \qquad \langle\Psi_2|\mathcal{V}|\Psi_2\rangle=\mathcal{V}(^3H,T_2)=-(10/3)\Delta_I$$

$$\langle\Psi_1|\mathcal{V}|\Psi_2\rangle=\langle r^6\rangle\langle 31\|Y_6\|51\rangle\cdot\sum_{M_L,M'_L} B(T_2,2)_{3M_L} B(T_2,4)_{2M'_L}\cdot$$

$$\cdot A_{6,M'_L-M_L}\cdot C(563;M'_L\ M'_L-M_L) = (14\sqrt{2}/3)\Delta_I$$

Siendo el determinante secular:

$$\begin{vmatrix} A-10B+(4/3)\Delta_I-E & (14\sqrt{2}/3)\Delta_I \\ (14\sqrt{2}/3)\Delta_I & A-25B-(10/3)\Delta_I-E \end{vmatrix} = 0$$

Las soluciones de éste son:

$$E_1(^3T_2) = A - (35/2)B - \Delta_I + (1/2)R$$

$$E_2(^3T_2) = A - (35/2)B - \Delta_I - (1/2)R \qquad \text{(VII.4.6)}$$

donde

$$R = \sqrt{225B^2+196\Delta_I^2+140B\cdot\Delta_I}$$

El diagrama de correlación se muestra en la figura VII.11.

g) <u>Término ^3G</u>

Elegimos como función base

$$\Psi_1=|G,311;1\rangle,$$

siendo sus elementos de matriz:

$$\langle\Psi_1|\mathcal{H}_E|\Psi_1\rangle=E(^3F)=A-10B, \qquad \langle\Psi_1|\Psi_1\rangle=\mathcal{V}(^3F,G)=-\Delta_I$$

Obteniéndose una energía:

$$E(^3G) = A - 10B - \Delta_I \qquad \text{(VII.4.7)}$$

El diagrama de correlación se encuentra en la figura VII.12.

h) Término ^3H

Función base:

$$\Psi_1 = |H, 511; 1>,$$

de donde se obtienen los elementos de matriz:

$$<\Psi_1|\mathcal{H}_E|\Psi_1> = E(^3H) = A - 25B, \qquad <\Psi_1|\mathcal{V}|\Psi_1> = \mathcal{V}(^3H, H) = -\Delta_I ,$$

siendo su energía:

$$E(^3H) = A - 25B - \Delta_I \qquad \text{(VII.4.8)}$$

El diagrama de correlación se representa en la figura VII.13.

A partir de estos resultados podemos explicar la degeneración accidental que aparece en los niveles $^3T_1$ y $^3T_2$ de la configuración g^2 de la aproximación del campo fuerte. Podemos ver que las expresiones $E_1(^3T_1)$ y $E_1(^3T_2)$ [ecuaciones (VII.4.5) y (VII.4.6)] se hacen iguales cuando A=B=0 (aproximación del campo fuerte), el hecho de que ambos niveles sigan teniendo la misma energía cuando se considera una repulsión electrónica despreciable frente a la interacción con el campo cristalino, se debe a que ambas expresiones tienen la misma pendiente en el punto B=0; así, podemos comprobar que:

$$\frac{dE_1(^3T_1)}{d(B/\Delta_I)} = \frac{dE_1(^3T_2)}{d(B/\Delta_I)} = -15\Delta_I$$

En efecto, si desarrollamos en serie la energía de un término obtenemos:

UNIVERSIDAD DE GRANADA
7 MAYO 1991
COMISION DE DOCTORADO

$$E = E_{x=0} + x\cdot\left(\frac{dE}{dx}\right)_{x=0} + \frac{x^2}{2}\cdot\left(\frac{d^2E}{dx^2}\right)_{x=0} + \ldots\ldots \qquad \text{(VII.4.9)}$$

donde $x=B/\Delta_I$. Vemos que en el caso en que la repulsión electrónica sea pequeña comparada con la interacción con el campo cristalino ($B \ll \Delta_I$), podemos quedarnos con los dos primeros términos del anterior desarrollo. Con lo cual, si dos términos son degenerados cuando B=0, seguirán siéndolo cuando $b \ll \Delta_I$ si poseen la misma pendiente en dicho punto.

El hecho de que los elementos de matriz del operador $\mathcal{H}_E$ en los términos tripletes sea únicamente función del parámetro B, ya que A lo podemos considerar como una constante aditiva, nos permite representar en el plano diagramas de correlación, para ello hemos considerado los posibles valores relativos de B y Δ_I. De esta forma se ha obtenido el diagrama cuantitativo general de los niveles $^3\Gamma$, representado en la figura VII.14

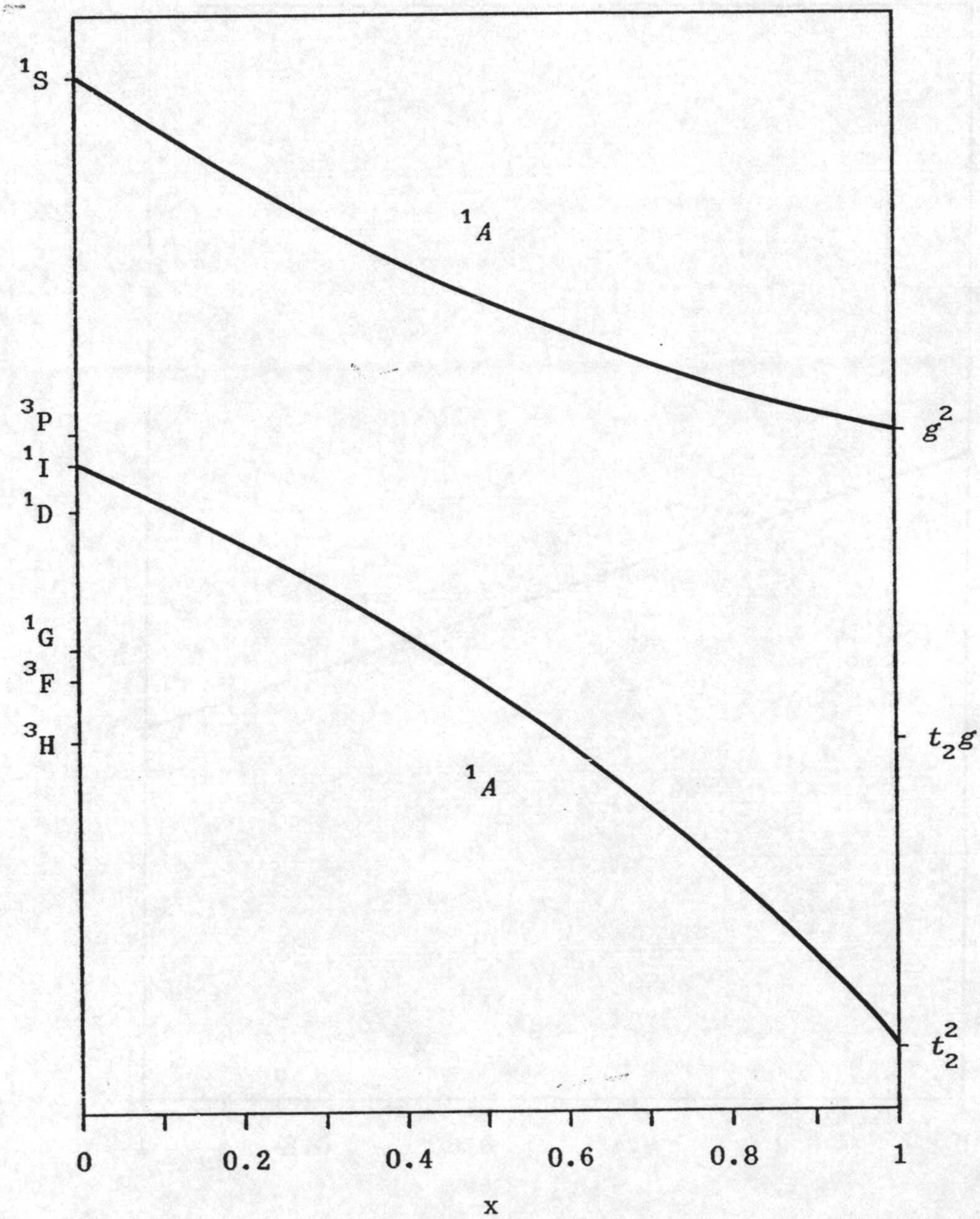


Figura VII.3.- *Diagrama de correlación de los términos* ^1A

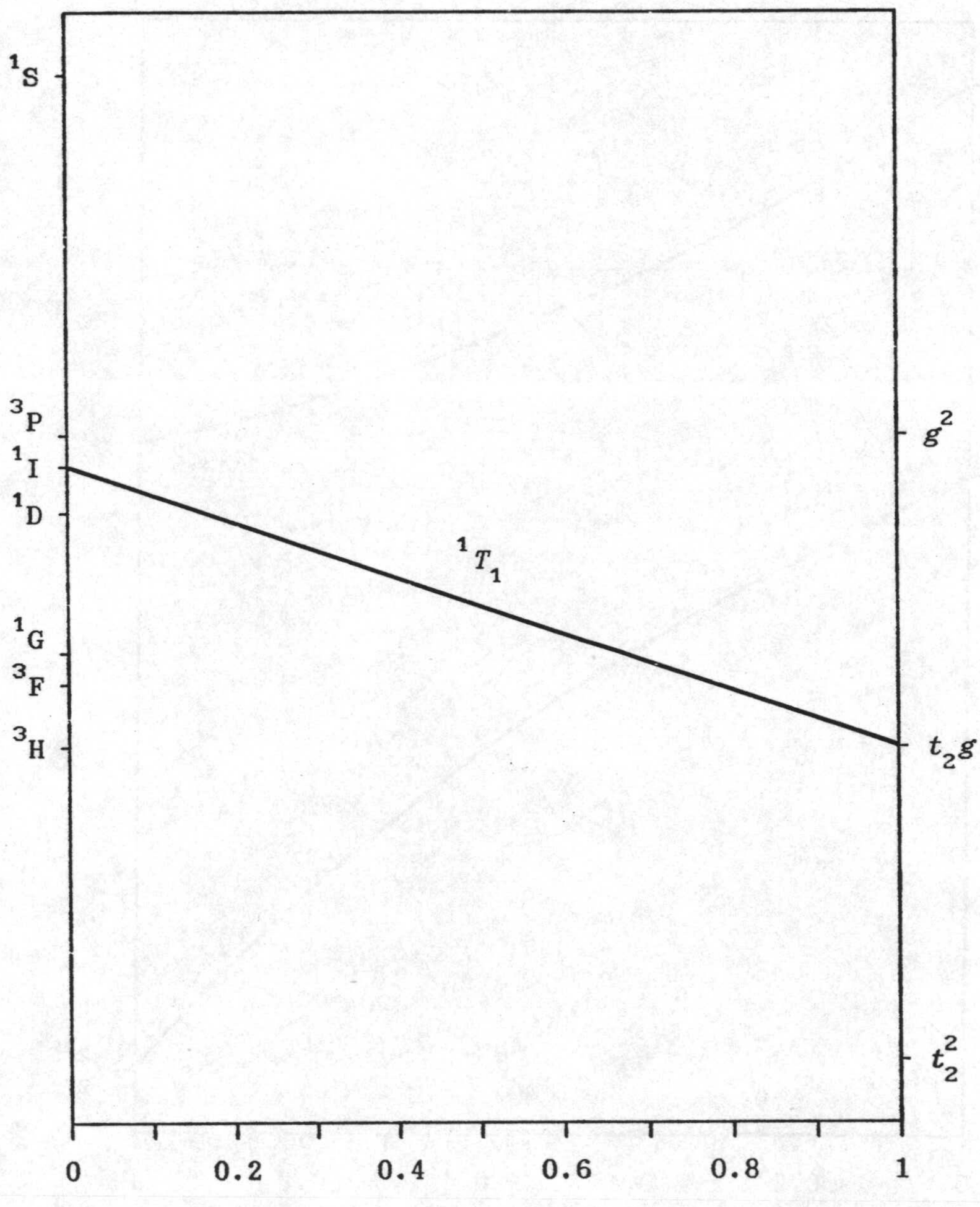


Figura VII.4.- *Diagrama de correlación del término* $^1T_1$

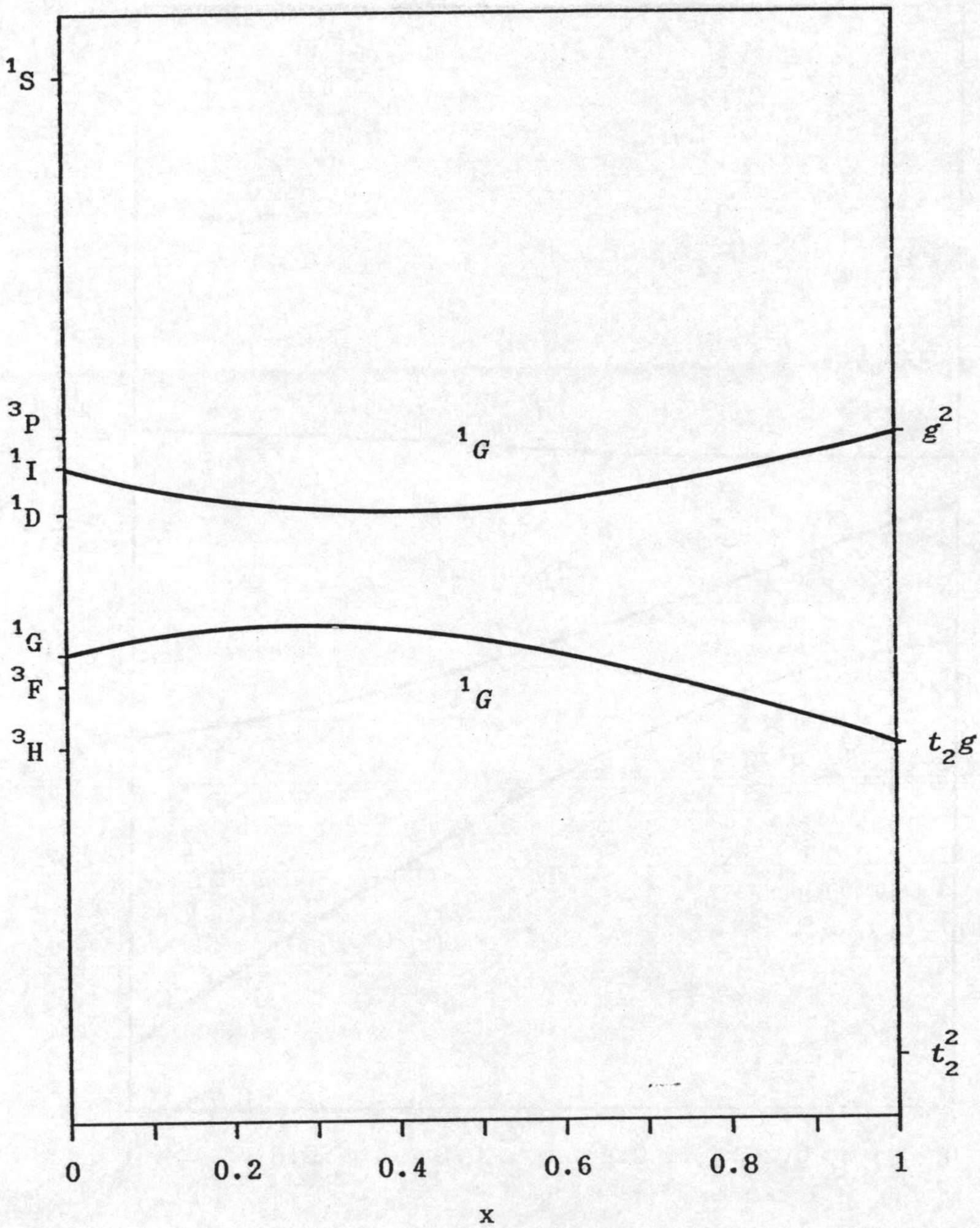


Figura VII.5.- *Diagrama de correlación de los términos* ^1G

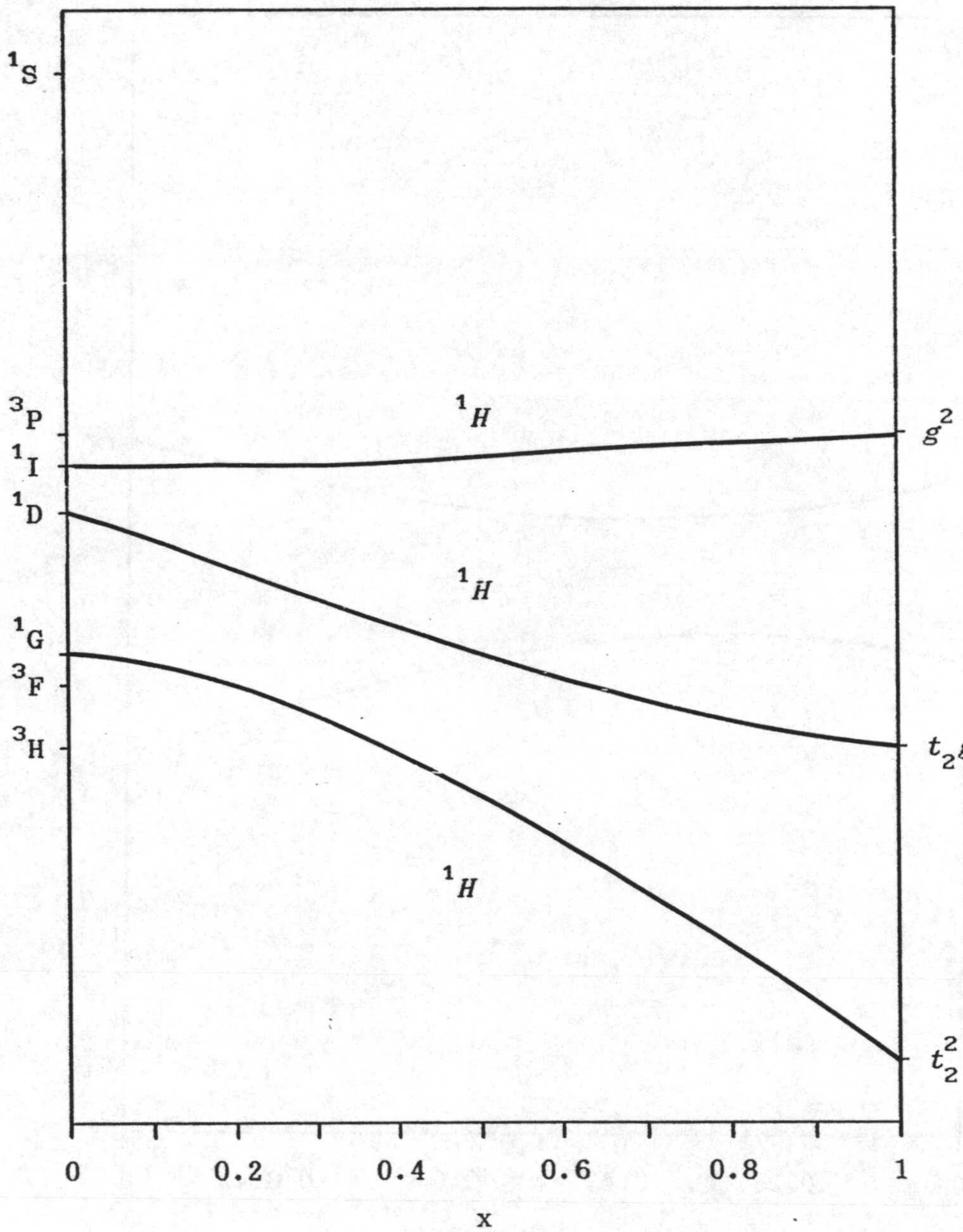


Figura VII.6.- *Diagrama de correlación de los términos* ^1H

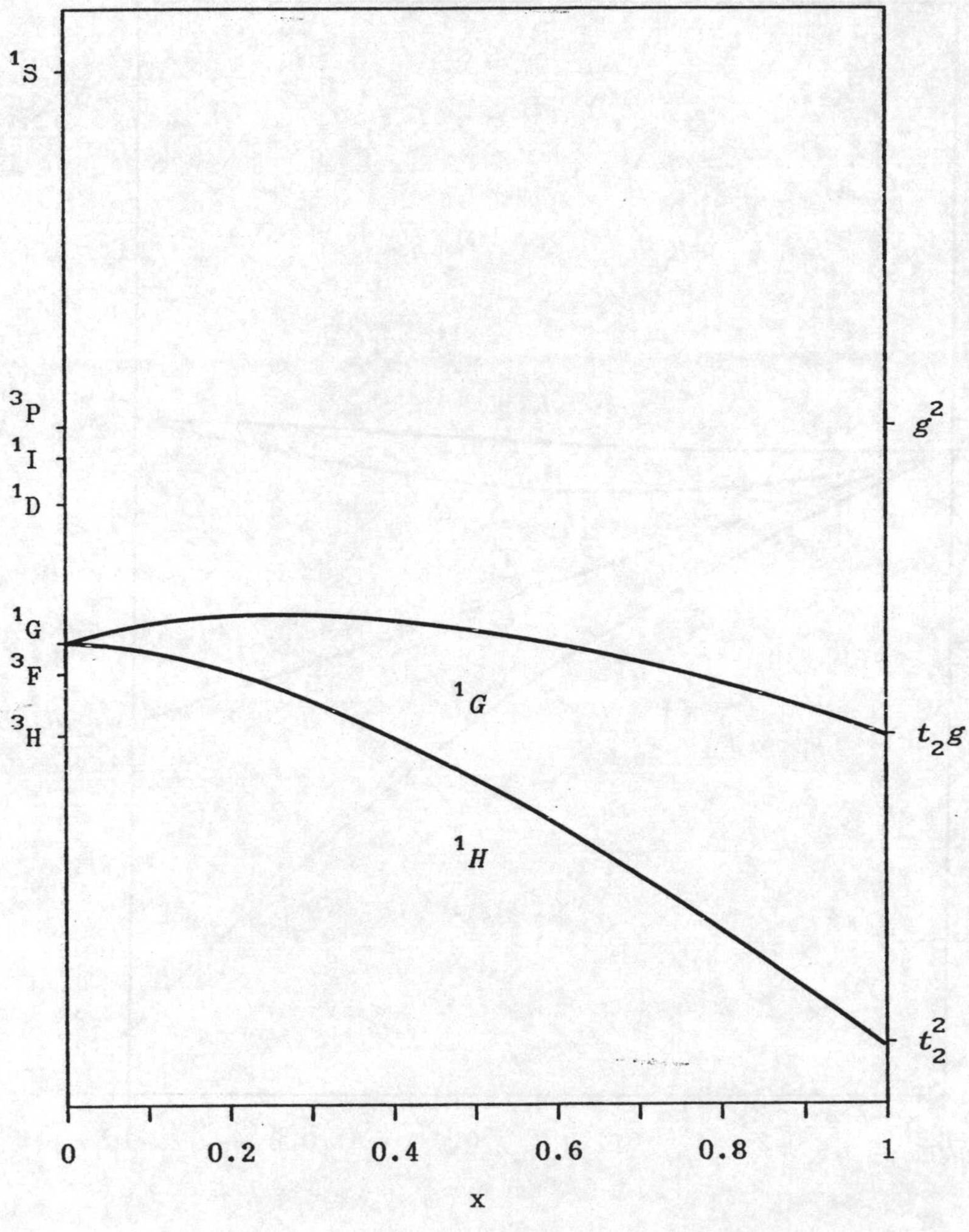


Figura VII.7.- *Desdoblamiento del multiplete* ^1G

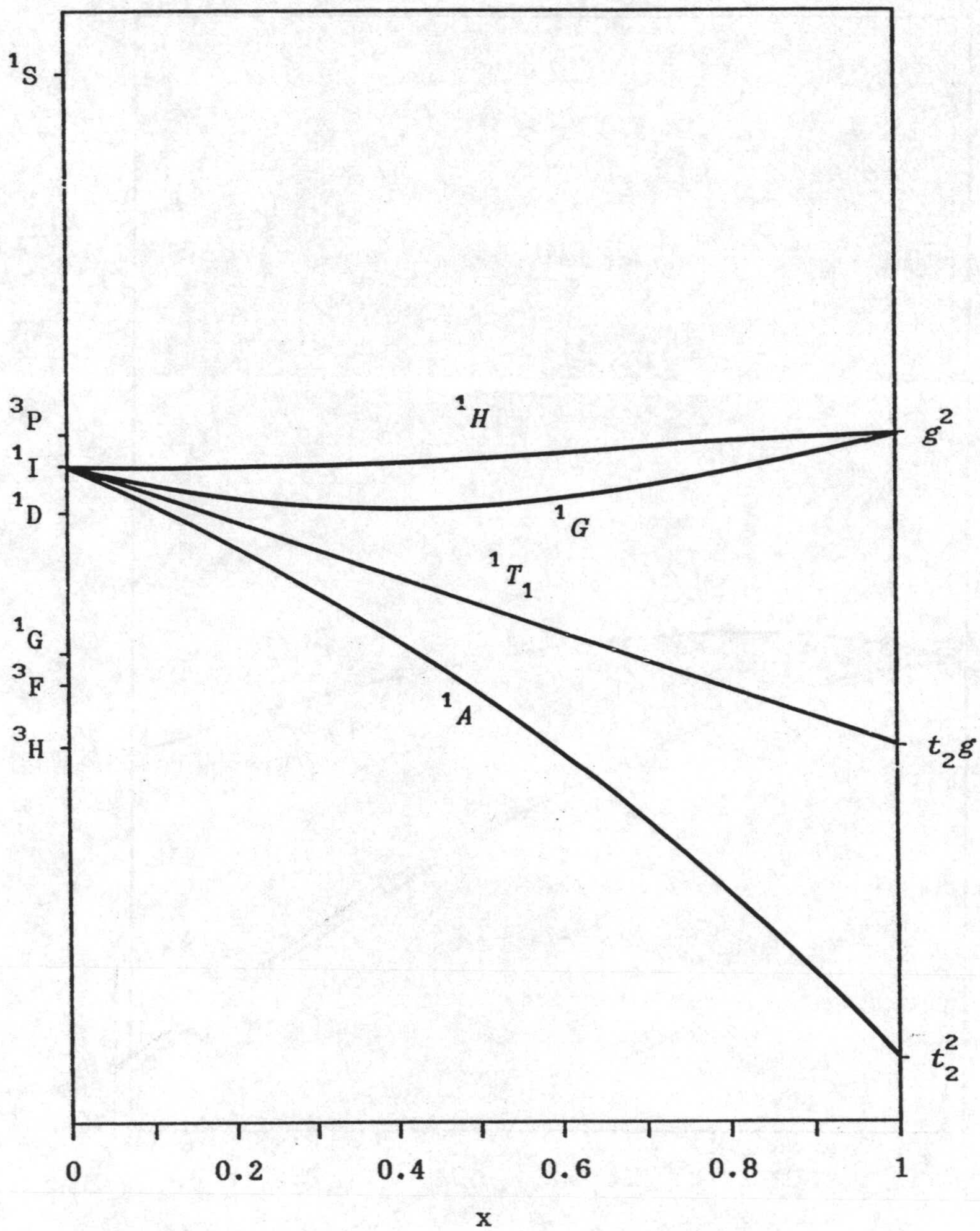


Figura VII.8.- *Desdoblamiento del multiplete* ^1I

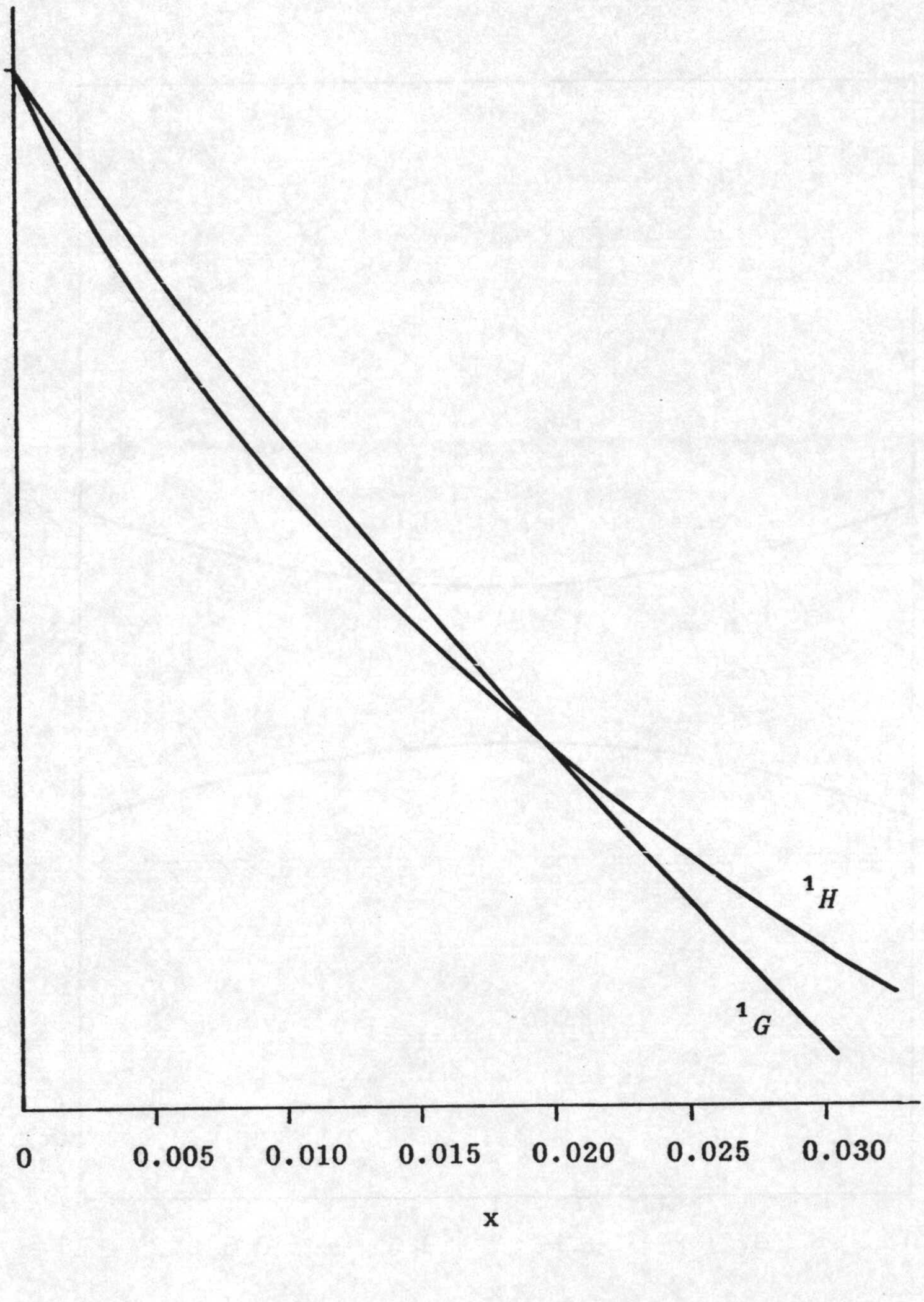


Figura VII.9.- *Cruce de los términos* ^1G *y* ^1H

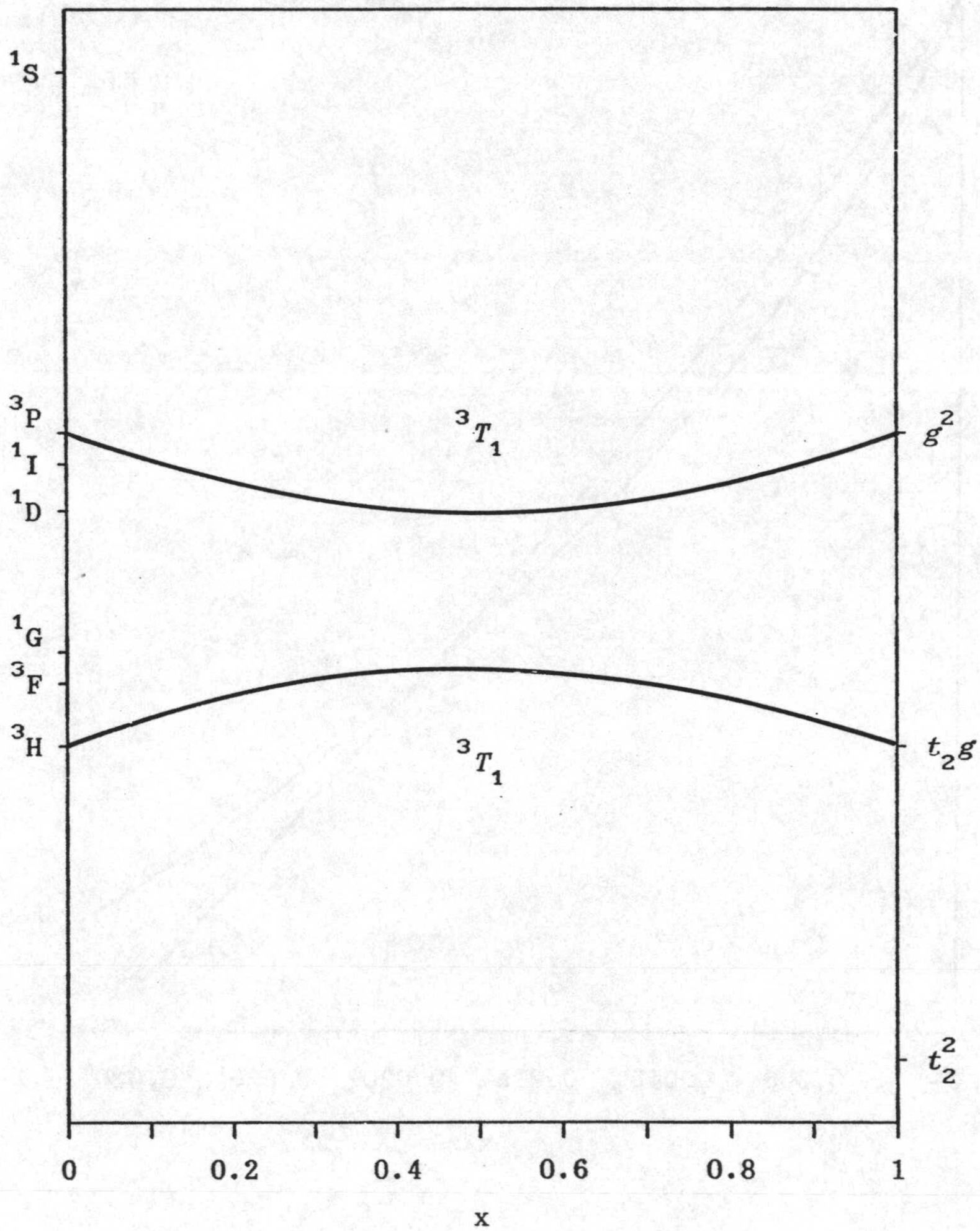


Figura VII.10.- *Diagrama de correlación de los términos* $^3T_1$

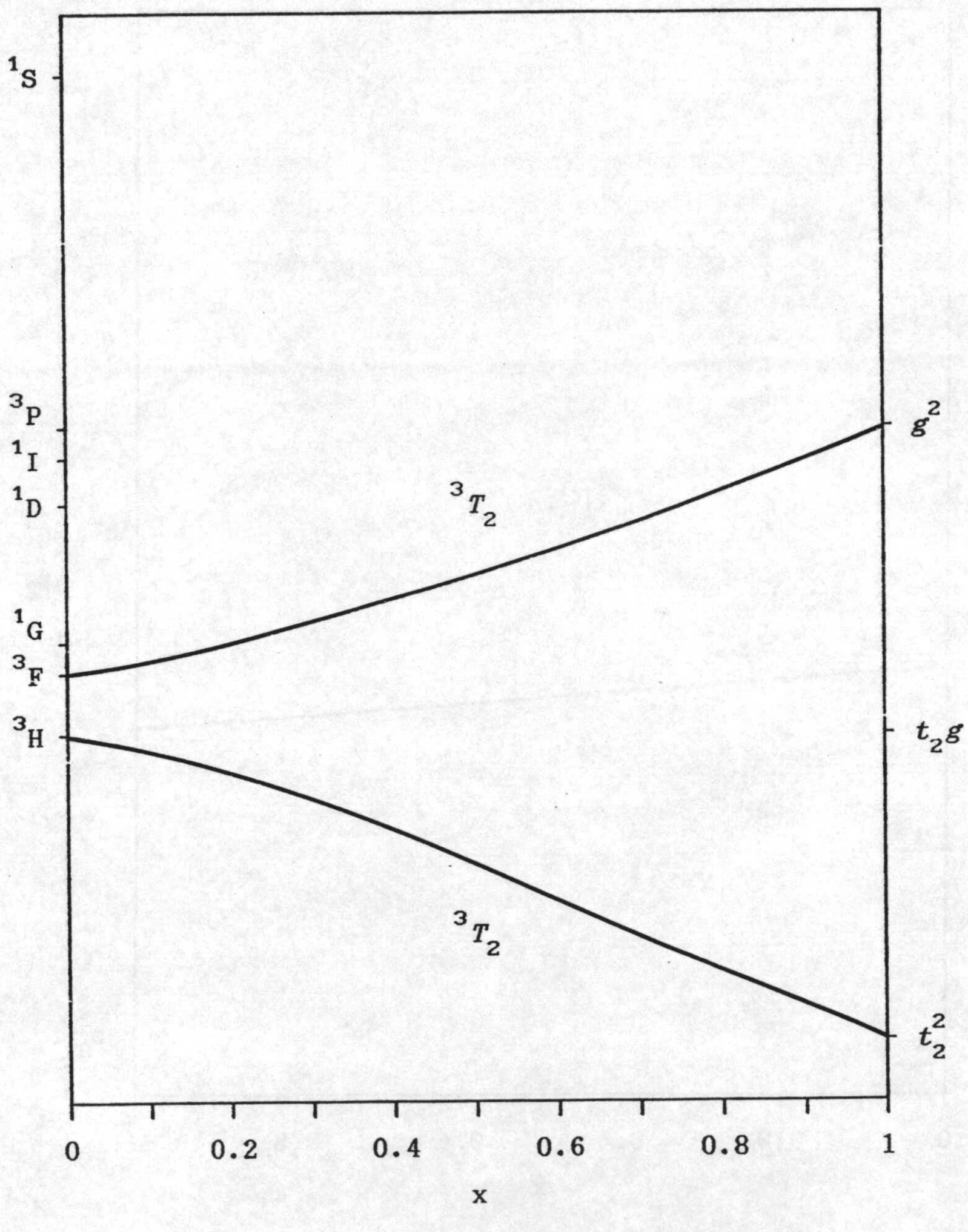


Figura VII.11.- *Diagrama de correlación de los términos* $^3T_2$

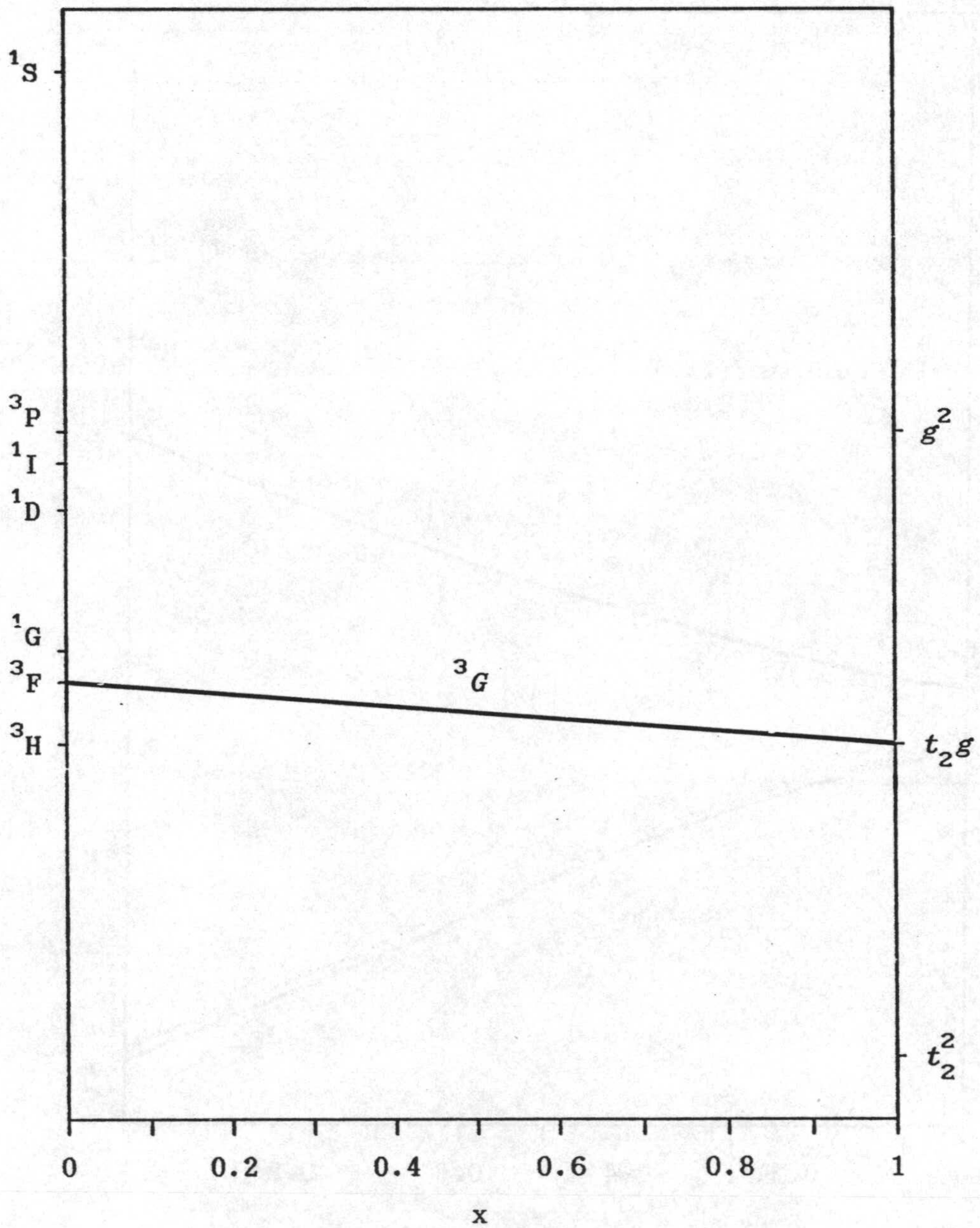


Figura VII.12.- *Diagrama de correlación del término* ^3G

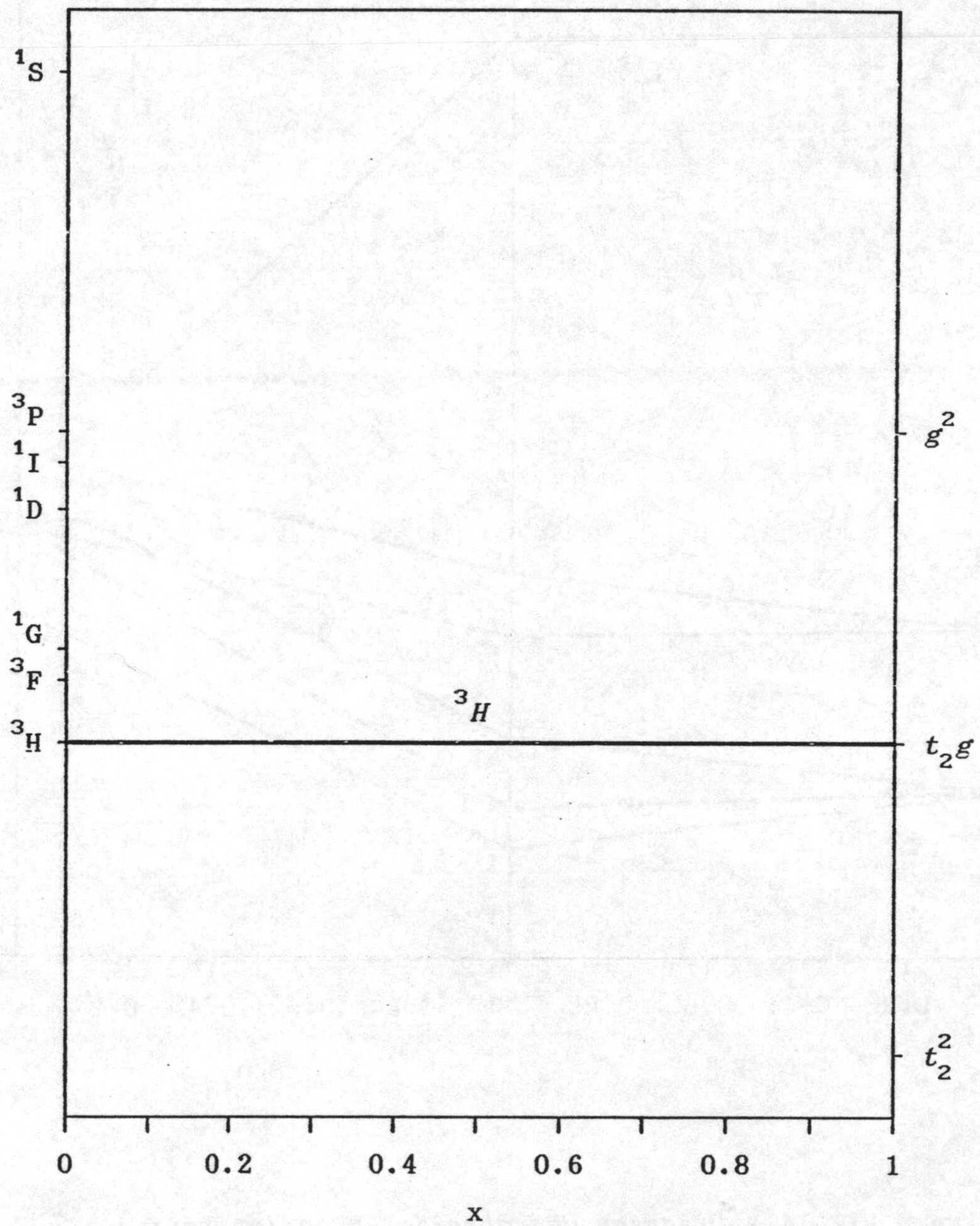


Figura VII.13.- *Diagrama de correlación del término* ^3H

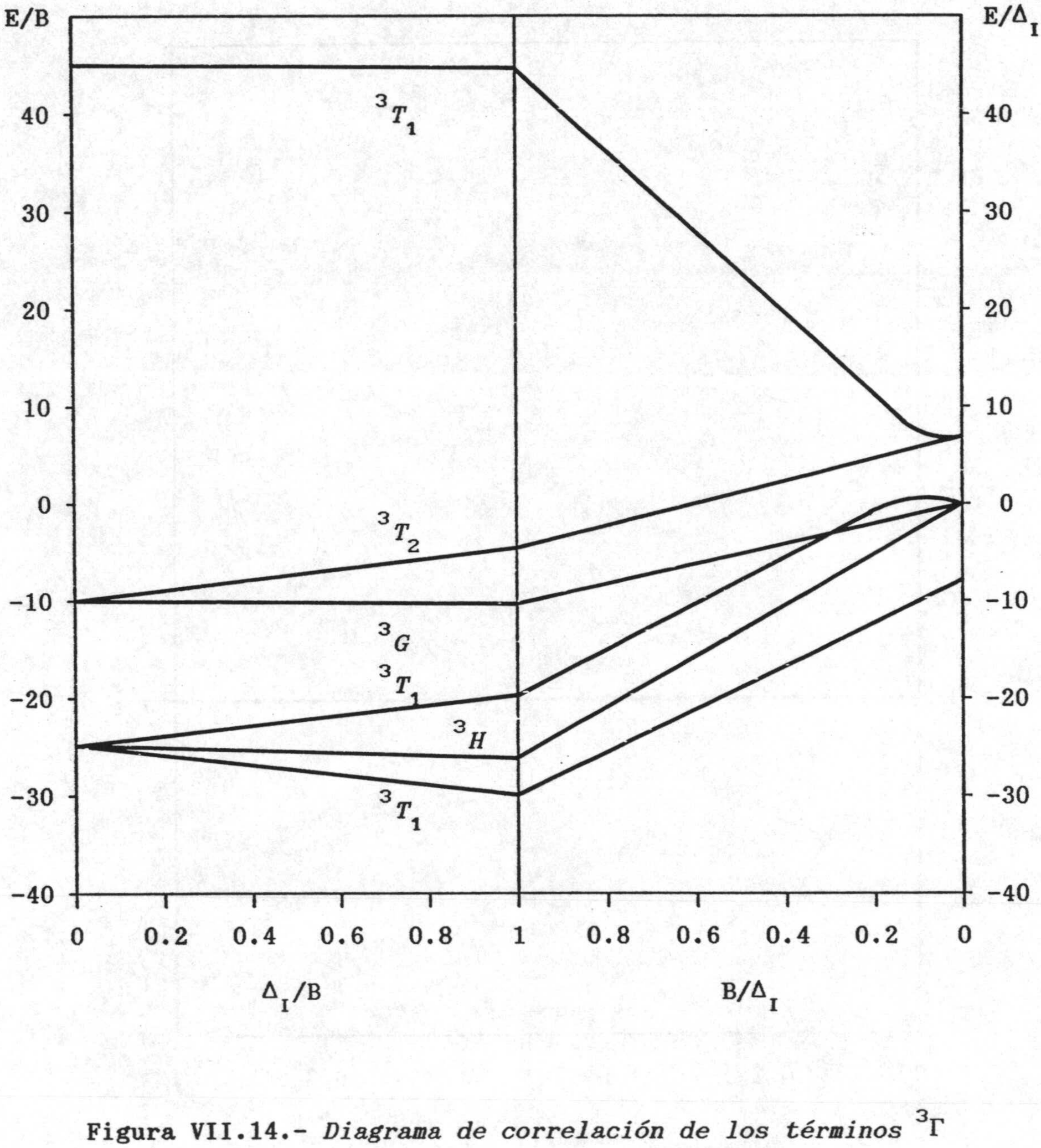


Figura VII.14.- *Diagrama de correlación de los términos* $^3\Gamma$

VII.5.- EFECTO DE LA INTERACCION SPIN-ORBITA

En este apartado vamos a tener en cuenta el efecto que produce la interacción spin-órbita además del campo cristalino. En consecuencia debemos de tener presentes tres términos perturbativos en el hamiltoniano atómico: $\mathcal{H}_E$, $\mathcal{H}_{SO}$ y $\mathcal{V}$. Consideraremos que la interacción más intensa es la repulsión electrónica, con lo cual partiremos de los multipletes ^{2S+1}L y tendremos en cuenta los dos casos límites $\mathcal{H}_{SO} \gg \mathcal{V}$ y $\mathcal{V} \gg \mathcal{H}_{SO}$.

Calculemos previamente el coeficiente ζ para los distintos multipletes. Si aplicamos la ecuación (II.6.9) obtenemos:

$$^3H\ (M_L=5,\ M_S=1) = |3^+2^+>$$

$$\zeta(^3H) = (\xi_{nl}/5)(3/2 + 2/2) = \xi_{nl}/2$$

$$^3H\ (M_L=3,\ M_S=1) + {}^3F\ (\ M_L=3,\ M_S=1) = |2^+1^+> + |3^+0^+>$$

$$\zeta(^3H) + \zeta(^3F) = (\xi_{nl}/3)(2/2 +1/2 + 3/2) = \xi_{nl}$$

$$^3H(M_L=1,M_S=1)+{}^3F(M_L=1,M_S=1)+{}^3P(M_L=1,M_S=1) = |3^+-2^+>+|2^+-1^+>+|1^+0^+>$$

$$\zeta(^3H) + \zeta(^3F) + \zeta(^3P) = \xi_{nl}(3/2-2/2+2/2-1/2+1/2) = 3\xi_{nl}/2\ ,$$

de donde

$$\zeta(^3H) = \zeta(^3F) = \zeta(^3P) = \xi_{nl}/2 \qquad \text{(VII.5.1)}$$

a) Caso $\mathcal{H}_{SO} \gg \mathcal{V}$

Primeramente hemos de tener en cuenta el desdoblamiento de los multipletes a causa de la interacción spin-órbita; la adición posterior del campo cristalino provocará nuevos desdoblamientos.

Al ser de mayor magnitud la repulsión electrónica que la interacción spin-órbita, podremos considerar el acoplamiento L-S, lo que dará lugar a que cada multiplete ^{2S+1}L se desdoble en

varios niveles $^{2S+1}L_J$. Posteriormente habremos de tener en cuenta el efecto de $\mathcal{V}$ sobre cada uno de estos niveles. El que la interacción con el campo cristalino sea muy pequeña frente a la interacción spin-órbita nos asegura que el operador $\mathcal{V}$ no va a mezclar estados de diferentes niveles $^{2S+1}L_J$.

Según las consideraciones del apartado II.6, cada uno de los multipletes de la configuración f^2 dará lugar a los niveles que podemos ver en la tabla VII.8. En ella puede observarse que los términos singletes no van a sufrir desdoblamiento a causa de la interacción spin-órbita, de manera que se van a comportar frente al campo cristalino de la misma forma que en ausencia de esta interacción, por lo cual no los consideraremos.

Con la ecuación (II.6.7) y las relaciones (VII.5.1) podemos determinar las magnitudes de los desdoblamientos causados por la interacción spin-órbita; los valores propios obtenidos para $\mathcal{H}_{SO}$ en cada uno de los niveles se encuentran en la tabla VII.8, donde puede verse que se cumple la regla del intervalo de Landé [Be 68]. Los desdoblamientos que resultan de estos resultados se representan en la figura VII.15.

Estudiemos a continuación el efecto que producirá sobre los niveles $^{2S+1}L_J$ la interacción con el campo cristalino, la cual provocará adicionales desdoblamientos.

Según el descenso en simetría desde K' hasta $\bar{I}'$ (tabla III.8), sufrirán desdoblamientos aquellos niveles en los cuales $J \geq 3$. Las magnitudes de estos desdoblamientos, producidos en un cierto nivel $^{2S+1}L_J$, las podremos obtener de los valores propios de las matrices del operador $\mathcal{V}$, obtenidas dichas matrices tomando como bases las funciones $|LSJM\rangle$ de los estados de cada nivel. Estas matrices las representaremos mediante el símbolo $\mathcal{V}(^{2S+1}L_J)$, de tal forma que sus elementos de matriz son:

$$\mathcal{V}(^{2S+1}L_J)_{MM'} = \langle LSJM|\mathcal{V}|LSJM'\rangle \qquad \text{(VII.5.2)}$$

Utilizando la ecuación (II.6.3), la anterior ecuación podemos escribirla como:

Tabla VII.8.- *Desdoblamiento de los términos de la configuración f^2 a causa de la interacción spin-órbita.*

Multiplete	nivel	valor propio de $\mathcal{H}_{SO}$
^1S	$^1S_0$	0
^3P	$^3P_0$	$-\xi_{nl}$
	$^3P_1$	$-\xi_{nl}/2$
	$^3P_2$	$\xi_{nl}/2$
^1D	$^1D_2$	0
^3F	$^3F_2$	$-2\xi_{nl}$
	$^3F_3$	$-\xi_{nl}/2$
	$^3F_4$	$3\xi_{nl}/2$
^1G	$^1G_4$	0
^3H	$^3H_4$	$-3\xi_{nl}$
	$^3H_5$	$-\xi_{nl}/2$
	$^3H_6$	$5\xi_{nl}/2$
^1I	$^1I_6$	0

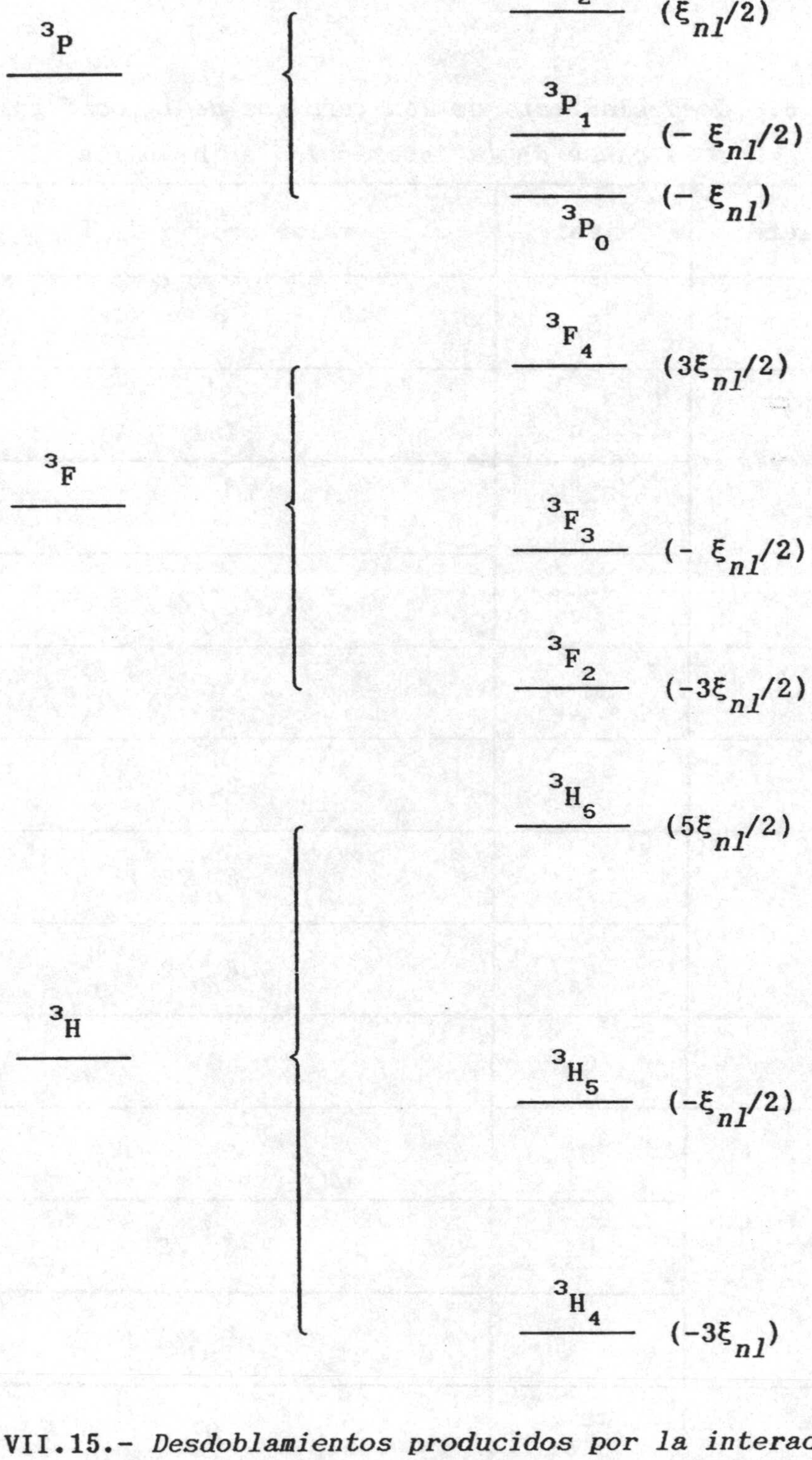


Figura VII.15.- *Desdoblamientos producidos por la interacción spin-órbita en los multipletes de la configuración* f^2.

$$\gamma(^{2S+1}L_J)_{MM'} = \sum_{M_L}\sum_{M_S}\sum_{M'_L}\sum_{M'_S} C(LSJ;M_L M_S M)\cdot C(LSJ;M'_L M'_S M')\cdot$$

$$\cdot\delta_{M_S M'_S}\cdot\gamma(^{2S+1}L)_{M_L M'_L}\ , \qquad \text{(VII.5.3)}$$

que nos permite calcular la matriz $\gamma(^{2S+1}L_J)$ a partir de las ya conocidas $\gamma(^{2S+1}L)$, cuyos elementos figuran en la tabla VII.3.

Por otra parte, según el teorema de Wigner y Eckart, todas las matrices $\gamma(^{2S+1}L_J)$ con los mismos valores de J son proporcionales entre sí, que a su vez son proporcionales a la matriz $\gamma(^{2S+1}L)$ cuyo valor de L sea igual a J. Según ésto, la matriz $\gamma(^3F_3)$ será proporcional a $\gamma(^3F)$, las matrices $\gamma(^3F_4)$ y $\gamma(^3H_4)$ son proporcionales a $\gamma(^1G)$, la matriz $\gamma(^3H_5)$ es proporcional a $\gamma(^3H)$, mientras que $\gamma(^3H_6)$ lo será a $\gamma(^1I)$. Esto nos va a servir de gran ayuda porque dos matrices que son proporcionales tienen los mismos vectores propios y sus valores propios son proporcionales; con lo cual, para determinar los valores propios de las $\gamma(^{2S+1}L_J)$ sólo necesitamos calcular los factores de proporcionalidad.

Hemos utilizado la ecuación (VII.5.3) para obtener un elemento de cada matriz $\gamma(^{2S+1}L_J)$:

$$\gamma(^3F_3)_{33} = -(1/64)\Delta_I, \qquad \gamma(^3F_4)_{33} = (1/48)\Delta_I$$

$$\gamma(^3H_4)_{44} = (17/55)\Delta_I, \qquad \gamma(^3H_5)_{55} = (3/32)\Delta_I$$

$$\gamma(^3H_6)_{66} = (5/16)\Delta_I$$

Si comparamos estos elementos con los correspondientes a las $\gamma(^{2S+1}L)$, dados en la tabla VII.3, podemos establecer las siguientes relaciones:

$$\gamma(^3F_3) = -(3/4)\gamma(^3F), \qquad \gamma(^3F_4) = -(11/108)\gamma(^1G)$$

$$\gamma(^3H_4) = -(68/9)\gamma(^1G), \qquad \gamma(^3H_5) = (3/10)\gamma(^3H)$$

$$\gamma(^3H_6) = -(5/2)\gamma(^1I)$$

Esta misma proporcionalidad existirá entre sus valores propios; es decir, si se cumple:

$$\gamma(^{2S+1}L_J) = K\cdot\gamma(^{2S'+1}L'), \qquad \text{(VII.5.4)}$$

donde K es una constante, también se cumplirá:

$$\gamma(^{2S+1}L_J,\Gamma) = K\cdot\gamma(^{2S'+1}L',\Gamma)$$

siendo $\gamma(^{2S+1}L_J,\Gamma)$ el valor propio de la matriz $\gamma(^{2S+1}L_J)$ correspondiente a la representación irreducible Γ. Los valores propios obtenidos con las anteriores relaciones de proporcionalidad se muestran en la tabla VII.9.

Por otra parte, las componentes de los vectores propios de éstas serán los coeficientes $B(\Gamma J)_{\lambda M}$, de tal forma que:

$$\sum_{M'} \gamma(^{2S+1}L_J)_{MM'}\cdot B(\Gamma J)_{\lambda M'} = \gamma(^{2S+1}L_J,\Gamma)\cdot B(\Gamma J)_{\lambda M} \qquad \text{(VII.5.5)}$$

Los desdoblamientos producidos por el campo cristalino en los diferentes niveles $^{2S+1}L_J$ se representan en la figura VII.16.

Tabla VII.9.- *Valores propios de las matrices* $\mathcal{V}(^{2S+1}L_J)$

$^{2S+1}L_J$	Γ	$\mathcal{V}(^{2S+1}L_J,\Gamma)$	$^{2S+1}L_J$	Γ	$\mathcal{V}(^{2S+1}L_J,\Gamma)$
$^3F_3$	T_2	$-\Delta_I$	$^3H_5$	T_1	$(3/2)\Delta_I$
	G	$(3/4)\Delta_I$		T_2	$-\Delta_I$
$^3F_4$	*G*	$-(5/12)\Delta_I$		*H*	$-(3/10)\Delta_I$
	H	$(1/3)\Delta_I$		*A*	$5\Delta_I$
$^3H_4$	*G*	$-(340/11)\Delta_I$	$^3H_6$	T_1	$(5/2)\Delta_I$
	H	$(272/11)\Delta_I$		*G*	$-(25/22)\Delta_I$
				H	$-(15/22)\Delta_I$

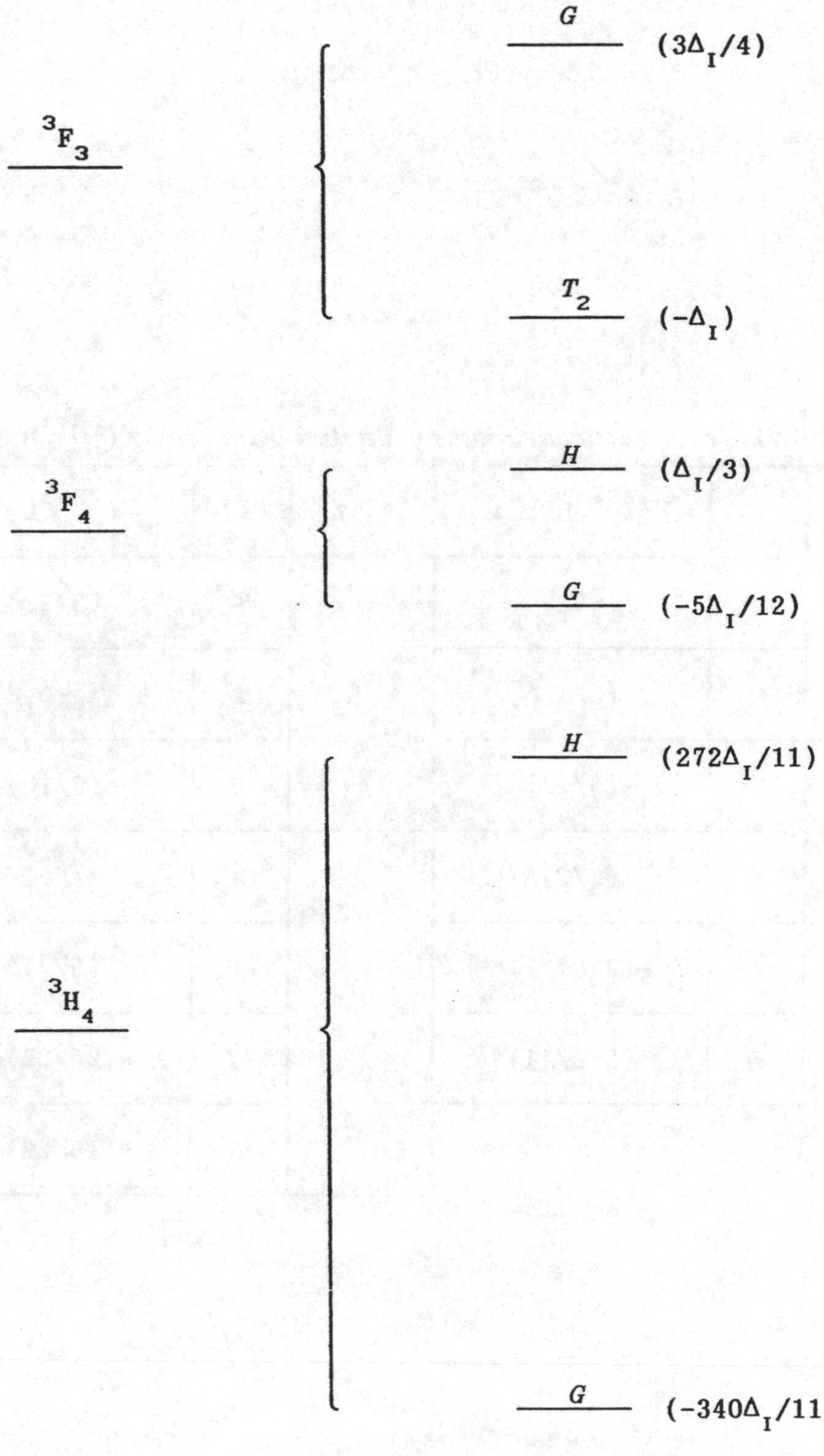


Figura VII.16.- *Desdoblamiento de los niveles* $^{2S+1}L_J$ *de la configuración* f^2 *por un campo cristalino icosaédrico.*

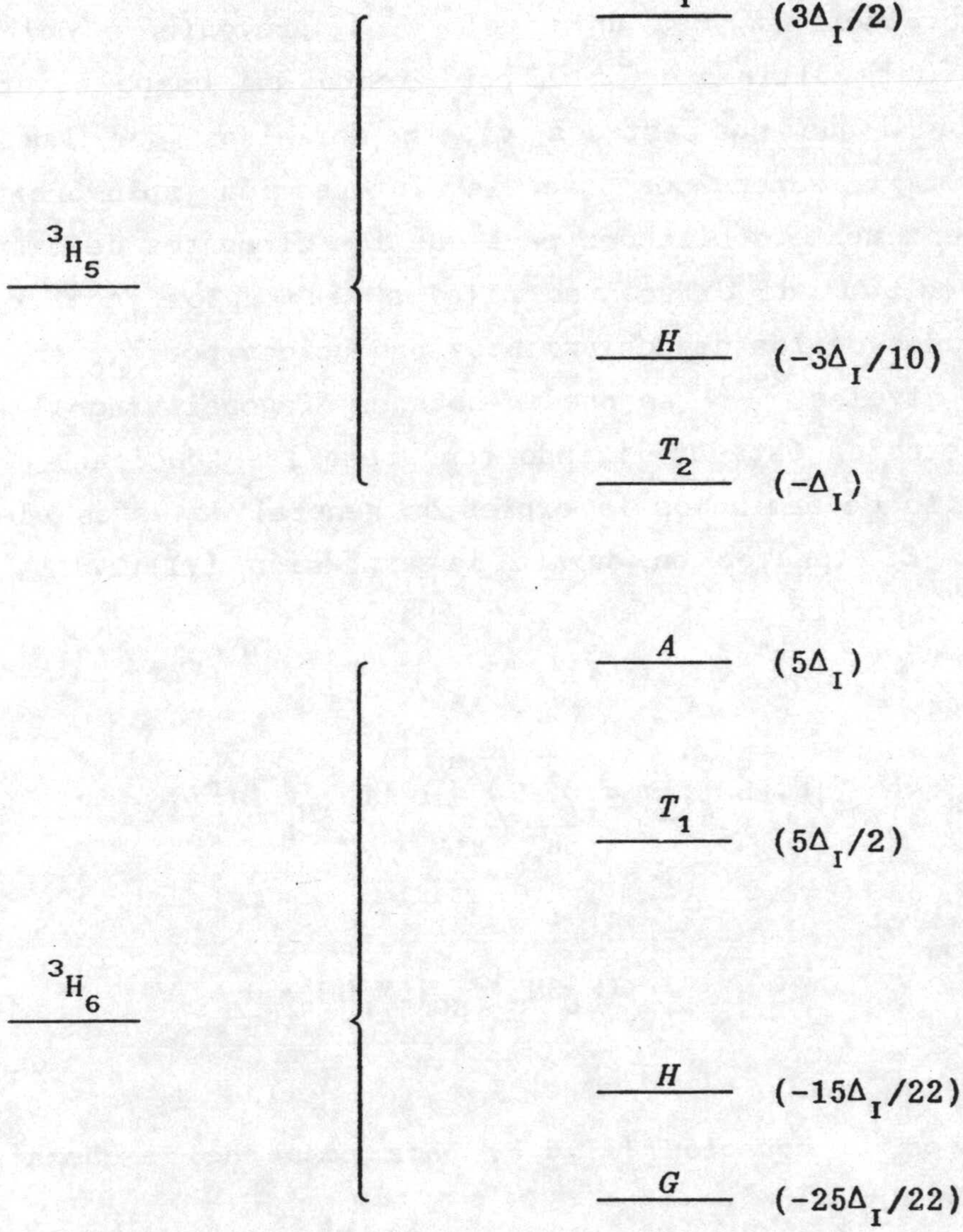


Figura VII.16(cont).- *Desdoblamiento de los niveles* $^{2S+1}L_J$ *de la configuración* f^2 *por un campo cristalino icosaédrico.*

b) Caso $\mathcal{V} \gg \mathcal{H}_{SO}$

Aquí hemos de considerar el efecto que produce la interacción spin-órbita sobre los niveles que provienen de los desdoblamientos causados por el campo cristalino en los multipletes de la configuración f^2. Sea un nivel $^{2S+1}\Gamma$ proveniente del desdoblamiento del multiplete ^{2S+1}L por efecto del campo cristalino, de tal forma que sus estados vienen definidos por las funciones $|\Gamma, LSM_S; \lambda\rangle$; supongamos que la interacción spin-órbita es lo suficientemente débil como para que los elementos de matriz de $\mathcal{H}_{SO}$ entre estados de diferentes niveles sean nulos, con lo cual las magnitudes de los desdoblamientos producidos por $\mathcal{H}_{SO}$ en cualquiera de los niveles $^{2S+1}\Gamma$ se pueden obtener diagonalizando la matriz de $\mathcal{H}_{SO}$, obtenida ésta utilizando como base las funciones $|\Gamma, LSM_S; \lambda\rangle$. Para ello determinemos la expresión general de estos elementos de matriz. Si tenemos en cuenta la expresión (VII.2.12), éstos se pueden escribir:

$$\langle \Gamma, LSM_S; \lambda | \mathcal{H}_{SO} | \Gamma, LSM'_S; \lambda \rangle = \sum_{M_L} \sum_{M'_L} B(\Gamma L)_{\lambda M_L} \cdot B(\Gamma L)_{\lambda' M'_L} \cdot$$

$$\cdot \langle LM_L SM_S | \mathcal{H}_{SO} | LM'_L SM'_S \rangle \qquad \text{(VII.5.6)}$$

Si usamos la ecuación (II.6.3) para pasar del esquema $LM_L SM_S$ al LSJM obtenemos:

$$\langle \Gamma, LSM_S; \lambda | \mathcal{H}_{SO} | \Gamma, LSM'_S; \lambda \rangle = \sum_{M_L} \sum_{M'_L} B(\Gamma L)_{\lambda M_L} \cdot B(\Gamma L)_{\lambda' M'_L} \cdot$$

$$\cdot \sum_{J} \sum_{M} \sum_{J'} \sum_{M'} C(LSJ; M_L M_S M) \cdot C(LSJ'; M'_L M'_S M') \langle LSJM | \mathcal{H}_{SO} | LSJ'M' \rangle$$

(VII.5.7)

Para resolver la integral que aparece en el segundo miembro podemos usar la expresión (II.6.7), si además utilizamos las propiedades de ortogonalidad de las funciones |LSJM> obtenemos:

$$\langle \Gamma, LSM_S;\lambda|\mathcal{H}_{SO}|\Gamma, LSM'_S;\lambda\rangle = (\xi_{nl}/4)\sum_{M_L}\sum_{M'_L} B(\Gamma L)_{\lambda M_L}\cdot B(\Gamma L)_{\lambda' M'_L}\cdot$$

$$\sum_{J}\sum_{M} C(LSJ;M_L M_S M)\cdot C(LSJ;M'_L M'_S M)\cdot[J(J+1)-L(L+1)-S(S+1)]$$

(VII.5.8)

Para que los dos coeficientes de Clebsch-Gordan que aparecen en la anterior ecuación sean diferentes de cero, se ha de cumplir que $M=M_L+M_S=M'_L+M'_S$, con lo cual $M'_L=M_L+M_S-M'_S$; si tenemos en cuenta estas condiciones, la ecuación (VII.5.8) se puede escribir como:

$$\langle \Gamma, LSM_S;\lambda|\mathcal{H}_{SO}|\Gamma, LSM'_S;\lambda\rangle = (\xi_{nl}/4)\sum_{M_L} B(\Gamma L)_{\lambda M_L}\cdot B(\Gamma L)_{\lambda' M_L+M_S-M'_S}$$

$$\sum_{J} C(LSJ;M_L M_S)\cdot C(LSJ;M_L+M_S-M'_S\ M_S)\cdot[J(J+1)-L(L+1)-S(S+1)]$$

(VII.5.9)

Esta expresión nos ha permitido calcular los elementos de matriz de $\mathcal{H}_{SO}$ a partir de los coeficientes $B(\Gamma L)_{\lambda M_L}$ y de los coeficientes de Clebsch-Gordan. Con el fin de comprobar de forma numérica los elementos de matriz obtenidos de forma analítica, hemos elaborado el programa SPINOR en lenguaje FORTRAN 77, cuyo listado se encuentra en el apéndice IV. Dicho programa determina para cualquier nivel $^{2S+1}\Gamma$ todos los elementos de matriz del operador $\mathcal{H}_{SO}$ utilizando para ello la ecuación (VII.5.9).

Tal como era de esperar, la ecuación predice que los niveles $^{2S+1}\Gamma$ para los cuales S=0 no van a sufrir desdoblamiento a causa de la interacción spin-órbita, ya que se anulan todos los elementos de matriz.

UNIVERSIDAD DE GRANADA
7 MAYO 1991
COMISION DE DOCTORADO

Llamemos $\mathcal{H}_{SO}(^{2S+1}\Gamma,L)$ a la matriz del operador $\mathcal{H}_{SO}$ tomando como base las funciones del nivel $^{2S+1}\Gamma$, el cual proviene del desdoblamiento del multiplete ^{2S+1}L. Los elementos de esta matriz estan determinados por cuatro subíndices: M_S, M'_S, λ y λ'; de tal forma que podemos dividir la matriz en submatrices, tal que cada una de ellas esté caracterizada por una pareja de valores λ, λ':

$$\mathcal{H}_{SO}(^{2S+1}\Gamma,L) = \begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} & \cdots\cdots & A_{1\lambda'} & \cdots\cdots & A_{1n} \\ A_{21} & A_{22} & \cdots\cdots & A_{2\lambda'} & \cdots\cdots & A_{2n} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ A_{\lambda 1} & A_{\lambda 2} & \cdots\cdots & A_{\lambda\lambda'} & \cdots\cdots & A_{\lambda n} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ A_{n1} & A_{n2} & \cdots\cdots & A_{n\lambda'} & \cdots\cdots & A_{nn} \end{pmatrix} \qquad \text{(VII.5.10)}$$

donde n es la dimensión de la representación irreducible Γ.

A su vez cada submatriz tendrá la siguiente forma general:

$$A_{\lambda\lambda'} = \begin{pmatrix} (A_{\lambda\lambda'})_{-S,-S} & \cdots & (A_{\lambda\lambda'})_{-S,M'_S} & \cdots & (A_{\lambda\lambda'})_{-SS} \\ (A_{\lambda\lambda'})_{-S+1,-S} & \cdots & (A_{\lambda\lambda'})_{-S+1,M'_S} & \cdots & (A_{\lambda\lambda'})_{-S+1,S} \\ (A_{\lambda\lambda'})_{-S+2,-S} & \cdots & (A_{\lambda\lambda'})_{-S+2,M'_S} & \cdots & (A_{\lambda\lambda'})_{-S+2,S} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ (A_{\lambda\lambda'})_{M_S,-S} & \cdots & (A_{\lambda\lambda'})_{M_S M'_S} & \cdots & (A_{\lambda\lambda'})_{M_S S} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ (A_{\lambda\lambda'})_{S,-S} & \cdots & (A_{\lambda\lambda'})_{SM'_S} & \cdots & (A_{\lambda\lambda'})_{SS} \end{pmatrix} \qquad \text{(VII.5.11)}$$

donde:

$$(A_{\lambda\lambda'})_{M_S M'_S} = \langle \Gamma, LSM_S; \lambda | \mathcal{H}_{SO} | \Gamma, LSM'_S; \lambda' \rangle \qquad \text{(VII.5.12)}$$

La matriz $\mathcal{H}_{SO}(^{2S+1}\Gamma, L)$ es hermítica al corresponder a un operador de una magnitud física [Di 67], según la ecuación (VII.5.9) sus elementos son reales; por tanto es simétrica, de aquí que se cumplirá:

$$A_{\lambda\lambda'} = (A_{\lambda\lambda'})^T \qquad \text{(VII.5.13)}$$

Con ayuda del programa SPINOR hemos calculado las matrices de los niveles $^3\Gamma$. Sin embargo, antes de pasar a exponer los resultados conviene obtener las especies de simetría de los nuevos niveles que van a aparecer a causa de los desdoblamientos con el fin de clasificarlos.

En los estados $|\Gamma, LSM_S; \lambda\rangle$ las funciones que dependen de las coordenadas espaciales y de spin son base, respectivamente, de las representaciones Γ y $D^{(S)}$. En nuestro caso S=1, por lo que las funciones de spin son base de $D^{(1)}$, al hacer el descenso en simetría desde K hasta I (tabla III.6) la representación $D^{(1)}$ se transforma en la T_1. Al producirse la interacción spin-órbita, los nuevos estados serán base de las representaciones que aparecen al reducir el producto directo $\Gamma \otimes T_1$. Según lo cual, teniendo en cuenta la tabla III.3 de productos directos de las representaciones irreducibles del grupo I, los desdoblamientos de los diferentes niveles serán los siguientes:

Γ		$\Gamma \otimes T_1$
A	$\longrightarrow$	T_1
T_1	$\longrightarrow$	$A,\ T_1,\ H$
T_2	$\longrightarrow$	$G,\ H$
G	$\longrightarrow$	$T_2,\ G,\ H$
H	$\longrightarrow$	$T_1,\ T_2,\ G,\ H$

(VII.5.14)

Las matrices obtenidas son las siguientes:

$$\mathcal{H}_{SO}({}^3T_2,3) = 0$$

$$\mathcal{H}_{SO}({}^3G,3) = \begin{bmatrix} A_{11} & A_{12} & A_{13} & A_{14} \\ (A_{12})^T & A_{22} & A_{23} & A_{24} \\ (A_{13})^T & (A_{23})^T & A_{33} & A_{34} \\ (A_{14})^T & (A_{24})^T & (A_{34})^T & A_{44} \end{bmatrix}$$

donde:

$$A_{11} = A_{22} = A_{33} = A_{44} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

$$A_{12} = -A_{34} = (\xi_{nl}/\sqrt{8}) \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}, \quad A_{13} = A_{24} = (\xi_{nl}/\sqrt{8}) \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$$

$$A_{14} = A_{23} = (\xi_{nl}/2) \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$\mathcal{H}_{SO}({}^3T_1,5) = \begin{bmatrix} A_{11} & A_{12} & A_{13} \\ (A_{12})^T & A_{22} & A_{23} \\ (A_{13})^T & (A_{23})^T & A_{33} \end{bmatrix}$$

donde:

$$A_{11} = A_{22} = A_{33} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

$$A_{12}= (5/2\sqrt{8})\xi_{nl}\begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad A_{13}= (5/4)\xi_{nl}\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$A_{23}= -(5/2\sqrt{8})\xi_{nl}\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\mathcal{H}_{SO}(^3H,5) = \begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} & A_{13} & A_{14} & A_{15} \\ (A_{12})^T & A_{22} & A_{23} & A_{24} & A_{25} \\ (A_{13})^T & (A_{23})^T & A_{33} & A_{34} & A_{35} \\ (A_{14})^T & (A_{24})^T & (A_{34})^T & A_{44} & A_{45} \\ (A_{15})^T & (A_{25})^T & (A_{35})^T & (A_{45})^T & A_{55} \end{pmatrix}$$

donde:

$$A_{11}= A_{22}= A_{33}= A_{44}= A_{55}= A_{35}= \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$A_{12}= (1/2\sqrt{8})\xi_{nl}\begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad A_{13}= \xi_{nl}\sqrt{(3/32)}\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$A_{14}= (1/2\sqrt{8})\xi_{nl}\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad A_{15}= \xi_{nl}\sqrt{(5/32)}\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$A_{23}= -\Phi(\sqrt{3}/8)\xi_{nl}\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}, \qquad A_{24}= (1/4)\xi_{nl}\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$A_{25}= -(1/8\Phi^2)\xi_{nl}\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}, \qquad A_{34}= (\sqrt{3}/8\Phi)\xi_{nl}\begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$A_{45}= (\Phi^2/8)\xi_{nl}\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix}$$

Vemos que las anteriores matrices se pueden escribir en función de

$$S_1=(1/\sqrt{2})\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}, \qquad S_2=(i/\sqrt{2})\begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$S_3= \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix},$$

las cuales constituyen una representación matricial de los operadores de las componentes del momento angular de spin para S=1.

La diagonalización de las matrices $\mathcal{H}_{SO}(^{2S+1}L,\Gamma)$ nos

proporciona los desdoblamientos de los diferentes niveles. Los valores propios obtenidos, con ayuda del programa JACOBI, se encuentran en la tabla VII.10. Los desdoblamientos (VII.5.14) nos han permitido asignar a cada valor propio su correspondiente representación irreducible del grupo I, excepto en los casos de los niveles T_1 y T_2 provenientes del nivel ^3H, ya que ambas tienen la misma dimensión y por tanto sus valores propios tienen la misma multiplicidad.

Para averiguar cuál valor propio corresponde a T_1 y cual a T_2 podemos inspeccionar los vectores propios obtenidos; por ejemplo, uno de los autovectores del valor propio $(3/4)\xi_{nl}$ es el que tiene por componentes:

$$(\sqrt{3}/2\sqrt{5})\{0,0,0,-1,0,-1,0,\sqrt{(5/3)},0,1,0,-1,0,1\}$$

al cual le corresponde la siguiente función propia de $\mathcal{H}_{SO}$:

$$\Psi = (\sqrt{3}/2\sqrt{5})\Big[-|H,51\text{-}1;2\rangle-|H,511;2\rangle+|H,51\text{-}1;4\rangle-|H,511;4\rangle+ +|H,510;5\rangle\Big] + (1/2)|H,510;3\rangle$$

Si sustituimos las partes que dependen de las coordenadas espaciales por sus respectivas expresiones [ecuación (V.5.1)] y componemos en cada término los momentos angulares orbital y de spin [ecuación (II.6.3)], la función se transforma en:

$$\Psi = \frac{\sqrt{35}}{16}\,(|54\rangle+|5\text{-}4\rangle) + \frac{\sqrt{21}}{8}\,(|52\rangle+|5\text{-}2\rangle) - \frac{3}{8\sqrt{2}}\,|50\rangle,$$

donde cada ket hace referencia a un par de números JM, que se obtienen como resultado de la composición de momentos antes aludida. Podemos comprobar que los coeficientes de esta función coinciden con los $B(\Gamma L)_{\lambda M_L}$ de $|T_1 5,2\rangle$ (ver tabla V.9), con lo cual Ψ es base de la representación T_1 y, en consecuencia, podemos asignar esta representación al valor propio $(3/4)\xi_{nl}$.

Este problema no hubiese aparecido si en lugar de obtener la matriz de $\mathcal{H}_{SO}$ utilizando como base las funciones $|\Gamma, LSM_S; \lambda\rangle$ hubiésemos usado combinaciones lineales de éstas adaptadas en simetria, de esta forma la matriz resultante tendría sus elementos nulos excepto los de la diagonal principal que serían sus valores propios; de esta manera la asignación de valores propios a representaciones irreducibles hubiese sido inequívoca desde el primer momento. Sin embargo, es un camino mas laborioso.

En la figura IX.17 se representan los desdoblamientos que se derivan de los resultados obtenidos. En ella podemos ver que se dan varias degeneraciones accidentales, debido a que son iguales valores propios que pertenecen a diferentes representaciones.

Tabla VII.10.- *Valores propios de las matrices* $\mathcal{H}_{SO}({}^3\Gamma, L)$

matriz	valor propio	multiplicidad	representación
$\mathcal{H}_{SO}({}^3T_2, 3)$	0	9	$G \oplus H$
$\mathcal{H}_{SO}({}^3G, 3)$	$-\xi_{nl}/2$	8	$T_2 \oplus H$
	ξ_{nl}	4	G
$\mathcal{H}_{SO}({}^3T_1, 5)$	$(5/2)\xi_{nl}$	1	A
	$(5/4)\xi_{nl}$	3	T_1
	$-(5/4)\xi_{nl}$	5	H
$\mathcal{H}_{SO}({}^3T_2, 5)$	0	9	$G \oplus H$
$\mathcal{H}_{SO}({}^3H, 5)$	$(3/2)\xi_{nl}$	3	T_1
	$-\xi_{nl}/2$	7	$G \oplus T_2$
	$(1/4)\xi_{nl}$	5	H

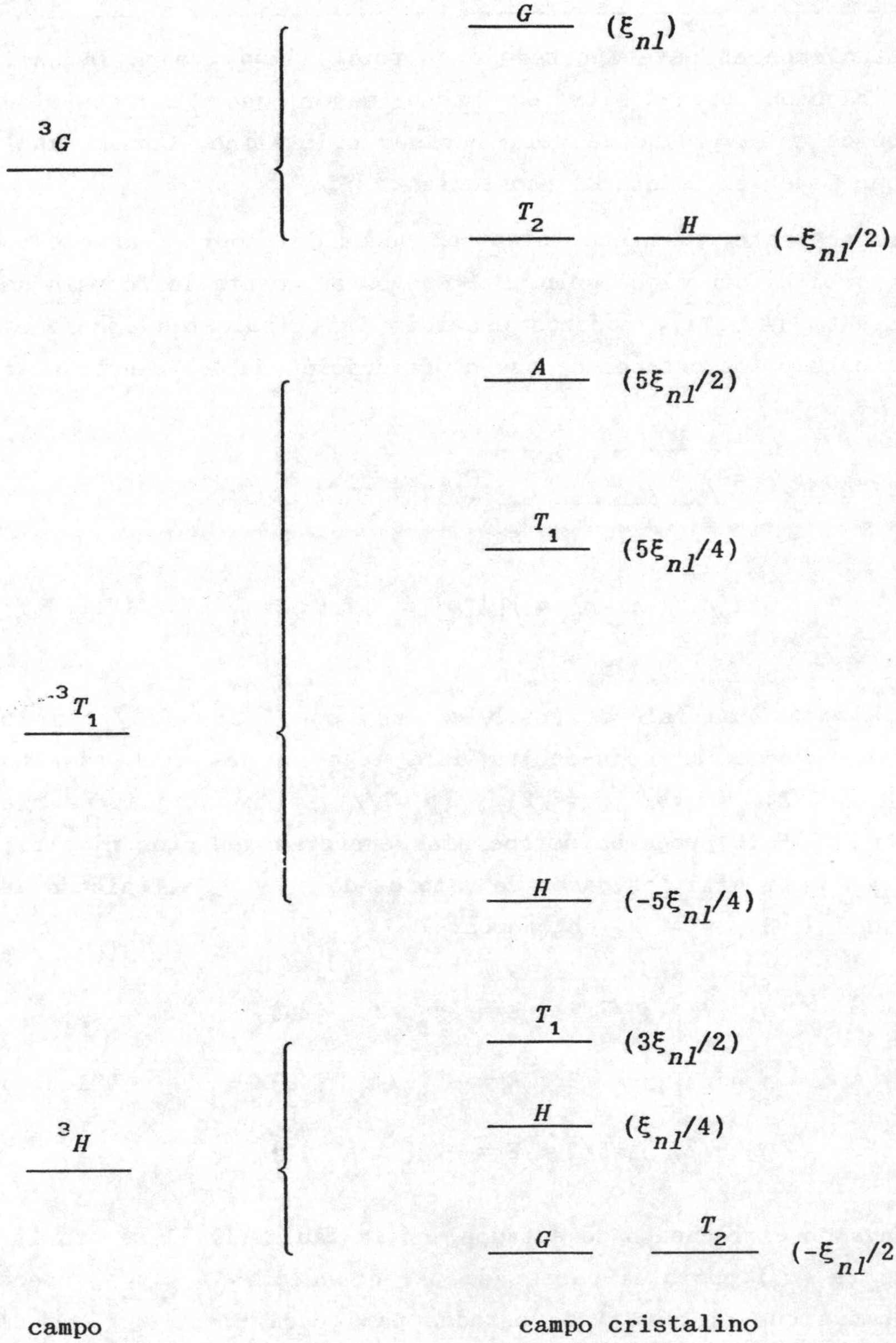


Figura VII.17.- *Desdoblamiento de los niveles* $^{2S+1}\Gamma$ *a causa de la interacción spin-órbita.*

VII.6.- DESDOBLAMIENTOS DEL CAMPO CRISTALINO EN EL ACOPLAMIENTO jj

Estudiemos en este apartado otra posibilidad, segun la cual la interacción spin-órbita es mucho mayor que la repulsión electrónica y la producida por el campo cristalino. Con lo cual habrá que tener en cuenta el acoplamiento *jj*.

Primeramente, para cada electrón hemos de acoplar su momento angular orbital con el de spin. Si tenemos en cuenta la fórmula de acoplamiento (A.I.11), podemos escribir las siguientes funciones para describir los estados de una configuración de dos electrones:

$$|l_1 j_1 m_1, l_2 j_2 m_2\rangle = \sum_{m_{l1}} \sum_{m_{s1}} \sum_{m_{l2}} \sum_{m_{s2}} C(l_1 s_1 j_1; m_{l1} m_{s1} m_1) \cdot$$

$$C(l_2 s_2 j_2; m_{l2} m_{s2} m_2) |l_1 m_{l1} m_{s1}, l_2 m_{l2} m_{s2}\rangle \qquad \text{(VII.6.1)}$$

Para l=3, los valores posibles de j son 5/2 y 7/2; con lo cual, la interacción spin-órbita dará lugar a los tres niveles (j_1=5/2,j_2=5/2), (j_1=5/2,j_2=7/2) y (j_1=7/2,j_2=7/2). Utilizando la ecuación (II.6.10) podemos obtener las energías de estos niveles; sustituyendo en ella los pares de valores de j_1 y j_2 y teniendo en cuenta que l_i=3 y s_i=1/2, obtenemos:

$$j_1=7/2,\ j_2=7/2 : E = 3\xi_{nl}/2 \quad (28)$$

$$j_1=5/2,\ j_2=7/2 : E = -\xi_{nl}/4 \quad (48) \qquad \text{(VII.6.2)}$$

$$j_1=5/2,\ j_2=5/2 : E = -2\xi_{nl} \quad (15)$$

Hagamos el recuento de estados; en la tabla VII.11 se dan las parejas (m_1,m_2) posibles para cada par de valores (j_1,j_2), puede comprobarse que el número de estados para cada nivel $j_1 j_2$ es el que aparece entre paréntesis al lado de sus energías en (VII.6.2). En tabla VII.11 se efectúa además el acoplamiento *jj*, para ello se obtiene la suma M=m_1+m_2 y éstas nos proporcionan los valores posibles del momento angular total J. Al elaborar dicha tabla se ha tenido en cuenta el principio de exclusión de Pauli, según el

cual no pueden existir aquellos estados en los que $j_1=j_2$ y $m_1=m_2$ [Wu 86].

Tabla VII.11.- *Acoplamiento jj en la configuración* f^2.

f^2		*jj*
		5/2,7/2
M	6	(5/2,7/2)
	5	(5/2,5/2)(3/2,7/2)
	4	(5/2,3/2)(3/2,5/2)(1/2,7/2)
	3	(5/2,1/2)(3/2,3/2)(1/2,5/2)(-1/2,7/2)
	2	(5/2,-1/2)(3/2,1/2)(1/2,3/2)(-1/2,5/2)(-3/2,7/2)
	1	(5/2,-3/2)(3/2,-1/2)(1/2,1/2) (-1/2,3/2)(-3/2,5/2)(-5/2,7/2)
	0	(5/2,-5/2)(3/2,-3/2)(1/2,-1/2) (-1/2,1/2)(-3/2,3/2)(-5/2,5/2)
	-1	(-5/2,3/2)(-3/2,1/2)(-1/2,-1/2) (1/2,-3/2)(3/2,-5/2)(5/2,-7/2)
	-2	(-5/2,1/2)(-3/2,-1/2)(-1/2,-3/2)(1/2,-5/2)(3/2,-7/2)
	-3	(-5/2,-1/2)(-3/2,-3/2)(-1/2,-5/2)(1/2,-7/2)
	-4	(-5/2,-3/2)(-3/2,-5/2)(-1/2,-7/2)
	-5	(-5/2,-5/2)(-3/2,-7/2)
	-6	(-5/2,-7/2)
J		1, 2, 3, 4, 5, 6

Tabla VII.11(cont.).- *Acoplamiento jj en la configuración* f^2.

f^2		*jj*	
		7/2,7/2	5/2,5/2
M	6	(7/2,5/2)	
	5	(7/2,3/2)	
	4	(7/2,1/2)(5/2,3/2)	(5/2,3/2)
	3	(7/2,-1/2)(5/2,1/2)	(5/2,1/2)
	2	(7/2,-3/2)(5/2,-1/2) (3/2,1/2)	(5/2,-1/2)(3/2,1/2)
	1	(7/2,-5/2)(5/2,-3/2) (3/2,-1/2)	(5/2,-3/2)(3/2,-1/2)
	0	(7/2,-7/2)(5/2,-5/2) (3/2,-3/2)(1/2,-1/2)	(5/2,-5/2)(3/2,-3/2) (1/2,-1/2)
	-1	(-7/2,5/2)(-5/2,3/2) (-3/2,1/2)	(-5/2,3/2)(-3/2,1/2)
	-2	(-7/2,3/2)(-5/2,1/2) (-3/2,-1/2)	(-5/2,1/2)(-3/2,1/2)
	-3	(-7/2,1/2)(-5/2,-1/2)	(-5/2,-1/2)
	-4	(-7/2,-1/2)(-5/2,-3/2)	(-5/2,-3/2)
	-5	(-7/2,-3/2)	
	-6	(-7/2,-5/2)	
J		0, 2, 4, 6	0, 2, 4

Para determinar las funciones de onda en el esquema $j_1 j_2$JM hemos de acoplar los momentos j_1 y j_2, para ello utilizamos de nuevo la expresión (A.I.11):

$$|j_1 j_2 JM\rangle = \sum_{m_1} \sum_{m_2} C(j_1 j_2 J; m_1 m_2 M) |j_1 m_1, j_2 m_2\rangle, \qquad \text{(VII.6.3)}$$

que podemos escribir:

$$|j_1 j_2 JM\rangle = \sum_{m_1} C(j_1 j_2 J; m_1\ M-m_1)|j_1 m_1, j_2 M-m_1\rangle \qquad \text{(VII.6.4)}$$

Si sustituimos en ella la ecuación (VII.6.1):

$$|j_1 j_2 JM\rangle = \sum_{m_1} C(j_1 j_2 J; m_1\ M-m_1) \sum_{m_{l1}} \sum_{m_{s1}} \sum_{m_{l2}} \sum_{m_{s2}} C(l_1 s_1 j_1; m_{l1} m_{s1} m_1) \cdot$$

$$C(l_2 s_2 j_2; m_{l2} m_{s2} m_2)|m_{l1} m_{s1}, m_{l2} m_{s2}\rangle \qquad \text{(VII.6.5)}$$

Expresión que nos ha permitido obtener las funciones propias de J^2 y J_z; estas funciones se muestran en la tabla IX.12.

Tabla VII.12.- *Funciones* $|j_1 j_2 JM\rangle$ *para la configuración* f^2

j_1	j_2	J	M	$\lvert j_1 j_2 JM\rangle$
5/2	5/2	4	4	$\frac{2\sqrt{3}}{7}\lvert 1^+3^-\rangle + \frac{\sqrt{30}}{7}\lvert 3^-2^-\rangle + \frac{\sqrt{2}}{7}\lvert 2^+1^+\rangle - \frac{\sqrt{5}}{7}\lvert 2^+2^-\rangle$
		2	2	$\frac{\sqrt{10}}{7\sqrt{7}}\lvert 2^+-1^+\rangle - \frac{\sqrt{15}}{7\sqrt{14}}\lvert 2^+0^-\rangle + \frac{2\sqrt{15}}{7\sqrt{7}}\lvert -1^+3^-\rangle + \frac{3\sqrt{5}}{7\sqrt{7}}\lvert 3^-0^-\rangle + \frac{6}{7\sqrt{7}}\lvert 1^+1^-\rangle - \frac{3\sqrt{3}}{7\sqrt{7}}\lvert 1^+0^+\rangle - \frac{3\sqrt{10}}{7\sqrt{7}}\lvert 2^-1^-\rangle - \frac{3\sqrt{15}}{7\sqrt{14}}\lvert 0^+2^-\rangle$
		0	0	$-\frac{\sqrt{3}}{7}\lvert 2^+-2^-\rangle + \frac{3\sqrt{2}}{7}\lvert 2^+-3^+\rangle + \frac{3\sqrt{2}}{7}\lvert 3^--2^-\rangle + \frac{6\sqrt{3}}{7}\lvert -3^+3^-\rangle + \frac{2\sqrt{3}}{7}\lvert 1^+-1^-\rangle - \frac{\sqrt{30}}{7}\lvert 1^+-2^+\rangle - \frac{\sqrt{30}}{7}\lvert 2^--1^-\rangle - \frac{5\sqrt{3}}{7}\lvert -2^+2^-\rangle - \frac{3\sqrt{3}}{7}\lvert 0^+0^-\rangle + \frac{6}{7}\lvert 0^+-1^+\rangle + \frac{6}{7}\lvert 1^-0^-\rangle + \frac{4\sqrt{3}}{7}\lvert -1^+1^-\rangle$

Tabla VII.12(cont.).- *Funciones* $|j_1 j_2 JM\rangle$ *para la configuración* f^2

j_1	j_2	J	M	$\|j_1 j_2 JM\rangle$
7/2	7/2	6	6	$\frac{\sqrt{6}}{\sqrt{7}}\|3^+2^+\rangle + \frac{1}{\sqrt{7}}\|3^+3^-\rangle$
		4	4	$\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{11}}\|3^+0^+\rangle + \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{22}}\|3^+1^-\rangle - \frac{15}{7\sqrt{11}}\|2^+1^-\rangle -$ $\frac{3\sqrt{10}}{7\sqrt{11}}\|2^+2^-\rangle + \frac{5\sqrt{3}}{7\sqrt{22}}\|1^+3^-\rangle - \frac{\sqrt{15}}{7\sqrt{11}}\|3^-2^-\rangle$
		2	2	$\frac{\sqrt{5}}{\sqrt{42}}\|3^+1^-\rangle + \frac{1}{\sqrt{21}}\|3^+-2^+\rangle - \frac{2\sqrt{15}}{7\sqrt{7}}\|2^+0^-\rangle -$ $\frac{3\sqrt{5}}{7\sqrt{7}}\|2^+-1^-\rangle - \frac{\sqrt{10}}{7\sqrt{7}}\|3^-0^-\rangle + \frac{\sqrt{15}}{7\sqrt{14}}\|-1^+3^-\rangle -$ $\frac{10\sqrt{2}}{7\sqrt{21}}\|1^+0^+\rangle + \frac{5\sqrt{2}}{7\sqrt{7}}\|1^+1^-\rangle - \frac{4\sqrt{5}}{7\sqrt{21}}\|0^+2^-\rangle +$ $\frac{2\sqrt{15}}{7\sqrt{21}}\|2^-1^-\rangle$
		0	0	$\frac{1}{2}\|3^+-3^-\rangle - \frac{3}{7}\|2^+-2^-\rangle - \frac{\sqrt{3}}{7\sqrt{2}}\|2^+-3^+\rangle -$ $\frac{\sqrt{3}}{7\sqrt{2}}\|3^-2^-\rangle + \frac{1}{14}\|-3^+3^-\rangle + \frac{5}{14}\|1^+-1^-\rangle +$ $\frac{\sqrt{5}}{7\sqrt{2}}\|1^+-2^+\rangle - \frac{\sqrt{5}}{7\sqrt{2}}\|-1^+2^-\rangle - \frac{1}{7}\|-2^+2^-\rangle -$ $\frac{2}{7}\|0^+0^-\rangle - \frac{\sqrt{3}}{7}\|0^+-1^+\rangle - \frac{\sqrt{3}}{7}\|1^-0^-\rangle +$ $\frac{3}{14}\|-1^+1^-\rangle$

Tabla VII.12(cont.).- *Funciones* $|j_1 j_2 JM\rangle$ *para la configuración* f^2

j_1	j_2	J	M	$\|j_1 j_2 JM\rangle$
5/2	7/2	6	6	$\frac{\sqrt{6}}{\sqrt{7}}\|3^-3^+\rangle - \frac{1}{\sqrt{7}}\|2^+3^+\rangle$
		5	5	$\frac{\sqrt{5}}{2\sqrt{3}}\|3^-2^+\rangle + \frac{1}{\sqrt{6}}\|1^+3^+\rangle - \frac{\sqrt{5}}{2\sqrt{3}}\|2^-3^+\rangle$
		4	4	$-\frac{17\sqrt{2}}{7\sqrt{55}}\|2^+1^+\rangle + \frac{10}{7\sqrt{11}}\|2^-2^+\rangle + \frac{6\sqrt{3}}{7\sqrt{55}}\|3^-1^+\rangle +$ $+\frac{4\sqrt{6}}{7\sqrt{11}}\|3^-2^-\rangle - \frac{3}{\sqrt{55}}\|0^+3^+\rangle + \frac{2\sqrt{3}}{\sqrt{55}}\|1^-3^+\rangle$
		3	3	$-\frac{1}{14}\|2^+1^-\rangle - \frac{1}{7\sqrt{3}}\|2^+0^+\rangle + \frac{\sqrt{3}}{7\sqrt{2}}\|3^-1^-\rangle +$ $+\frac{\sqrt{2}}{7}\|3^-0^+\rangle + \frac{1}{2}\|1^+2^-\rangle + \frac{3}{7}\|1^-2^+\rangle -$ $-\frac{3\sqrt{3}}{14}\|0^+2^+\rangle + \frac{\sqrt{3}}{7\sqrt{2}}\|1^-3^-\rangle - \frac{3}{14\sqrt{2}}\|0^+3^-\rangle -$ $-\frac{1}{2\sqrt{2}}\|0^-3^+\rangle + \frac{1}{\sqrt{6}}\|-1^+3^+\rangle$
		2	2	$\frac{5\sqrt{10}}{21\sqrt{7}}\|2^+0^-\rangle - \frac{3\sqrt{15}}{7\sqrt{14}}\|2^+-1^+\rangle + \frac{4\sqrt{5}}{7\sqrt{21}}\|3^-0^-\rangle +$ $+\frac{23}{21\sqrt{7}}\|1^+0^+\rangle - \frac{2\sqrt{3}}{7\sqrt{7}}\|1^+1^-\rangle + \frac{\sqrt{10}}{21\sqrt{7}}\|0^+2^-\rangle -$ $-\frac{4\sqrt{10}}{7\sqrt{21}}\|2^-1^-\rangle + \frac{\sqrt{5}}{3\sqrt{7}}\|-1^-3^+\rangle - \frac{5}{3\sqrt{14}}\|-2^+3^+\rangle +$ $+\frac{\sqrt{5}}{21\sqrt{7}}\|-1^+3^-\rangle$
		1	1	$-\frac{\sqrt{5}}{2\sqrt{14}}\|2^+-1^-\rangle + \frac{1}{\sqrt{7}}\|2^+-2^+\rangle - \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{24}}\|-2^+3^-\rangle$ $+\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{7}}\|1^+0^-\rangle - \frac{1}{2\sqrt{7}}\|1^+-1^+\rangle + \frac{\sqrt{5}}{2\sqrt{14}}\|-1^+2^-\rangle -$ $-\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{7}}\|0^+1^-\rangle - \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{14}}\|-2^-3^+\rangle + \frac{3}{2\sqrt{7}}\|-3^+3^+\rangle$

El efecto de la perturbación producida por la repulsión electrónica, pequeña comparada con la interacción spin-órbita, sobre cada nivel $j_1 j_2$, consiste en producir un nuevo nivel por cada valor de J; de tal forma que cada uno de dichos niveles vendrá definido por el conjunto $j_1 j_2 J$ [Co 57]. Según esto, las funciones $|j_1 j_2 JM\rangle$ son propias del operador $\mathcal{H}_E$; con lo cual, la energía, $E(j_1 j_2 J)$, del nivel $j_1 j_2 J$ respecto del $j_1 j_2$ se puede obtener resolviendo la integral:

$$E(j_1 j_2 J) = \langle j_1 j_2 JM|\mathcal{H}_E|j_1 j_2 JM\rangle \qquad \text{(VII.6.6)}$$

cuyo valor es independiente de M.

Si sustituimos en (VII.6.6) las funciones de la tabla VII.12 vemos que la anterior integral es una combinación lineal de integrales del tipo:

$$\langle m_{l1} m_{s1}, m_{l2} m_{s2}|\mathcal{H}_E|m'_{l1} m'_{s1}, m'_{l2} m'_{s2}\rangle,$$

las cuales se resuelven aplicando las reglas de Slater-Condon.

Sin embargo, es mucho más cómodo determinar estas energías utilizando la regla de la suma; en nuestro caso es legítimo usar dicha regla ya que, como puede verse en la tabla IX.11, para cada pareja $j_1 j_2$ todos los valores de J son distintos entre sí. Para hacer uso de la regla pasemos del esquema $nlm_l m_s$ al $nljm$ componiendo el momento angular orbital y de spin del electrón:

$$|lj_i m_i\rangle = \sum_{m_l} \sum_{m_s} C(lsj; m_{li} m_{si} m_i)|lm_{li} m_{si}\rangle, \qquad \text{(VII.6.7)}$$

que también se puede escribir de la forma:

$$|lj_i m_i\rangle = a_i |l\ m_i - 1/2\ \ 1/2\rangle + b_i |l\ m_i + 1/2\ \ -1/2\rangle \qquad \text{(VII.6.8)}$$

donde a_i y b_i están definidos por los coeficientes de Clebsch-Gordan siguientes:

$$a_i = C(lsj_i; m_i - 1/2\ \ 1/2), \qquad b_i = C(lsj_i; m_i + 1/2\ \ -1/2),$$

cuyas expresiones son [Ga 78]:

$$a_i = \sqrt{\frac{l+m_i+1/2}{2l+1}}\ , \qquad b_i = \sqrt{\frac{l-m_i+1/2}{2l+1}} \qquad \text{si } j_i = l+1/2$$

$$a_i = -\sqrt{\frac{l-m_i+1/2}{2l+1}}\ , \qquad b_i = \sqrt{\frac{l+m_i+1/2}{2l+1}} \qquad \text{si } j_i = l-1/2 \qquad \text{(VII.6.9)}$$

Estas funciones ya fueron calculadas en el capítulo anterior y se encuentran en la tabla VI.4.

Para aplicar la regla de la suma hemos de encontrar los elementos de matriz de $\mathcal{H}_E$ entre los estados $(j_1 m_1, j_2 m_2)$ que aparecen en la tabla VII.11. Dichos elementos, que constituyen la diagonal de la matriz $\mathcal{H}_E$, se pueden obtener resolviendo la siguiente integral:

$$\langle l_1 j_1 m_1, l_2 j_2 m_2 | \mathcal{H}_E | l_1 j_1 m_1, l_2 j_2 m_2 \rangle \qquad \text{(VII.6.10)}$$

Teniendo en cuenta (VII.6.8), así como las definiciones de las

UNIVERSIDAD DE GRANADA
7 MAYO 1991
COMISION DE DOCTORADO

integrales de Coulomb y de canje [ecuaciones (II.5.15) y (II.5.16)], esta integral se puede escribir de la siguiente forma:

$$\langle l_1 j_1 m_1, l_2 j_2 m_2 | \mathcal{H}_E | l_1 j_1 m_1, l_2 j_2 m_2 \rangle = a_1^2 a_2^2 \cdot \Big\{ J(m_1-1/2, m_2-1/2) -$$

$$- K(m_1-1/2, m_2-1/2) \Big\} + a_1^2 b_2^2 \cdot J(m_1-1/2, m_2+1/2) + b_1^2 a_2^2 \cdot J(m_1+1/2, m_2-1/2) +$$

$$+ b_1^2 b_2^2 \cdot \Big\{ J(m_1+1/2, m_2+1/2) - K(m_1+1/2, m_2+1/2) \Big\} -$$

$$- 2a_1 a_2 b_1 b_2 \langle m_1-1/2, m_2+1/2 | e^2/r_{ij} | m_2-1/2, m_1+1/2 \rangle \qquad \text{(VII.6.11)}$$

Puede comprobarse que esta ecuación no coincide, por la presencia del último término, con la obtenida por Inglis [In 31]. Si en ella sustituimos (II.5.17), (II.5.18) y (II.5.11) obtenemos la siguiente:

$$\langle lj_1 m_1, lj_2 m_2 | \mathcal{H}_E | lj_1 m_1, lj_2 m_2 \rangle = \sum_k F^k(n, l) \cdot$$

$$\Big[a_1^2 a_2^2 \Big\{ C^k(l, m_1-1/2; l, m_1-1/2) \cdot C^k(l, m_2-1/2; l, m_2-1/2) -$$

$$- \left[C^k(l, m_1-1/2; l, m_2-1/2) \right]^2 \Big\} + a_1^2 b_2^2 \Big\{ C^k(l, m_1-1/2; l, m_1-1/2) \cdot$$

$$\cdot C^k(l, m_2+1/2; l, m_2+1/2) \Big\} + b_1^2 a_2^2 \Big\{ C^k(l, m_1+1/2; l, m_1+1/2) \cdot$$

$$\cdot C^k(l, m_2-1/2; l, m_2-1/2) \Big\} + b_1^2 b_2^2 \Big\{ C^k(l, m_1+1/2; l, m_1+1/2) \cdot$$

$$\cdot C^k(l, m_2+1/2; l, m_2+1/2) - \left[C^k(l, m_1+1/2; l, m_2+1/2) \right]^2 \Big\} -$$

$$- 2a_1 a_2 b_1 b_2 \cdot (-1)^{m_1 - m_2} \cdot C^k(l, m_1-1/2; l, m_2-1/2) \cdot C^k(l, m_2+1/2; l, m_1+1/2) \Big] \qquad \text{(VII.6.12)}$$

La ecuación (VII.6.12) nos ha servido de base para construir el programa JOTAJOTA, cuyo listado puede encontrarse en el apéndice IV; con éste hemos obtenido la tabla VII.13, la cual nos proporciona los elementos de matriz de $\mathcal{H}_E$ entre los estados $(j_1 m_1, j_2 m_2)$. Para ello sumamos los productos de los parámetros F_k por los coeficientes que aparecen en sus respectivas columnas.

Una vez conocidos los elementos de matriz podemos determinar las energías de los niveles $(j_1 j_2 J)$ aplicando la regla de la suma, que para este caso se puede expresar en forma general de manera análoga a como se hizo en el apartado II.5 [ecuación (II.5.20)]:

$$\sum_J E(j_1 j_2 J) = \sum_{(m_1, m_2)} \langle lj_1 m_1, lj_2 m_2 | \mathcal{H}_E | lj_1 m_1, lj_2 m_2 \rangle \qquad \text{(VII.6.13)}$$

donde $|j_1 - j_2| \leq J \leq j_1 + j_2$; la sumatoria del primer miembro está extendida a todos los valores de J tales que $J \geq m_1 + m_2$, mientras que la del segundo lo está a todas las parejas de valores (m_1, m_2) que están presentes en la tabla VII.11; habiendo una ecuación para cada valor de $m_1 + m_2$ diferente.

En la ecuación (VII.6.12) es fácil comprobar que las cantidades $\langle lj_1 m_1, lj_2 m_2 | \mathcal{H}_E | lj_1 m_1, lj_2 m_2 \rangle$ cumplen la siguiente propiedad:

$$\langle lj_1 m_1, lj_2 m_2 | \mathcal{H}_E | lj_1 m_1, lj_2 m_2 \rangle = \langle lj_1 -m_1, lj_2 -m_2 | \mathcal{H}_E | lj_1 -m_1, lj_2 -m_2 \rangle \qquad \text{(VII.6.14)}$$

Tabla VII.13.- *Elementos de matriz diagonales de* $\mathcal{H}_E$

j_1	m_1	j_2	m_2	F_0	$49F_2$	$49F_4$	F_6
5/2	5/2	5/2	3/2	1	-1260	-847	0
5/2	5/2	5/2	1/2	1	-1260	-847	0
5/2	5/2	5/2	-1/2	1	-720	-1452	0
5/2	5/2	5/2	-3/2	1	-180	-2057	0
5/2	5/2	5/2	-5/2	1	900	121	0
5/2	3/2	5/2	1/2	1	-288	-1936	0
5/2	3/2	5/2	-1/2	1	-828	-1331	0
5/2	3/2	5/2	-3/2	1	36	1089	0
5/2	1/2	5/2	-1/2	1	576	484	0
5/2	5/2	7/2	7/2	1	875	21	-1
5/2	5/2	7/2	5/2	1	0	-1029	-6
5/2	5/2	7/2	3/2	1	-525	-1099	21
5/2	5/2	7/2	1/2	1	-770	-903	56
5/2	5/2	7/2	-1/2	1	-750	-753	26
5/2	5/2	7/2	-3/2	1	-450	-659	52
5/2	5/2	7/2	-5/2	1	150	-429	62
5/2	5/2	7/2	-7/2	1	1050	231	92
5/2	3/2	7/2	7/2	1	-350	-1449	-8
5/2	3/2	7/2	5/2	1	-35	273	35
5/2	3/2	7/2	3/2	1	0	-343	90
5/2	3/2	7/2	1/2	1	29	-1011	75
5/2	3/2	7/2	-1/2	1	86	-951	80
5/2	3/2	7/2	-3/2	1	90	-389	78
5/2	3/2	7/2	-5/2	1	-30	-57	20
5/2	3/2	7/2	-7/2	1	-210	-693	30
5/2	1/2	7/2	7/2	1	-840	-861	36
5/2	1/2	7/2	5/2	1	-280	-1344	12
5/2	1/2	7/2	3/2	1	330	-199	10
5/2	1/2	7/2	1/2	1	588	294	00
5/2	1/2	7/2	-1/2	1	502	-141	50
5/2	1/2	7/2	-3/2	1	240	-776	36
5/2	1/2	7/2	-5/2	1	-120	-879	52
5/2	1/2	7/2	-7/2	1	-840	-714	20
7/2	7/2	7/2	5/2	1	-875	-2079	11
7/2	7/2	7/2	3/2	1	-875	-2079	11
7/2	7/2	7/2	1/2	1	-875	-1197	53
7/2	7/2	7/2	-1/2	1	-875	-315	95
7/2	7/2	7/2	-3/2	1	-525	-189	23
7/2	7/2	7/2	-5/2	1	175	-819	37
7/2	7/2	7/2	-7/2	1	1225	441	1
7/2	5/2	7/2	3/2	1	-875	-189	01
7/2	5/2	7/2	1/2	1	-875	-1071	59
7/2	5/2	7/2	-1/2	1	-125	-2061	59
7/2	5/2	7/2	-3/2	1	-75	-1539	87
7/2	5/2	7/2	-5/2	1	25	1521	25
7/2	3/2	7/2	1/2	1	125	-1215	15
7/2	3/2	7/2	-1/2	1	-625	-1107	73
7/2	3/2	7/2	-3/2	1	225	81	81
7/2	1/2	7/2	-1/2	1	625	729	25

Según la ecuación (VII.6.13) y las tablas VII.11 y VII.13 podemos escribir los siguientes sistemas de ecuaciones:

$$\underline{j_1=5/2,\ j_2=7/2}$$

$$E(6) = E(5/2,7/2) = F_0+(125/7)F_2+(3/7)F_4-F_6$$

$$E(6)+E(5) = E(5/2,5/2) + E(3/2,7/2) = 2F_0-(50/7)F_2-(354/7)F_4-14F_6$$

$$E(6)+E(5)+E(4) = E(5/2,3/2)+E(3/2,5/2)+E(1/2,7/2) =$$
$$= 3F_0-(200/7)F_2-(241/7)F_4-92F_6$$

$$E(6)+E(5)+E(4)+E(3)=E(5/2,1/2)+E(3/2,3/2)+E(1/2,5/2)+E(-1/2,7/2)=$$
$$= 4F_0-(270/7)F_2-(472/7)F_4-378F_6$$

$$E(6)+E(5)+E(4)+E(3)+E(2)=E(5/2,-1/2)+E(3/2,1/2)+E(1/2,3/2)+$$
$$+E(-1/2,5/2)+E(-3/2,7/2)= 5F_0-(103/7)F_2-(505/7)F_4-1093F_6$$

$$E(6)+E(5)+E(4)+E(3)+E(2)+E(1)=E(5/2,-3/2)+E(3/2,-1/2)+E(1/2,1/2)+$$
$$+E(-1/2,3/2)+E(-3/2,5/2)+E(-5/2,7/2)=$$
$$= 6F_0+(212/7)F_2-(274/7)F_4-2380F_6$$

de donde

$$E(1) = F_0+45F_2+33F_4-1287F_6$$

$$E(2) = F_0+(167/7)F_2-(33/7)F_4-715F_6$$

$$E(3) = F_0-10F_2-33F_4-286F_6$$

$$E(4) = F_0-(150/7)F_2+(113/7)F_4-78F_6$$

$$E(5) = F_0-25F_2-51F_4-13F_6$$

$$E(6) = F_0+(125/7)F_2+(3/7)F_4-F_6$$

$j_1 = j_2 = 5/2$

$$E(4)=E(5/2,3/2)=F_0-(180/7)F_2-(121/7)F_4$$

$$E(4)+E(2)=E(5/2,-1/2)+E(3/2,1/2)=2F_0-(144/7)F_2-(484/7)F_4$$

$$E(4)+E(2)+E(0)=E(5/2,-5/2)+E(3/2,-3/2)+E(1/2,-1/2)=$$
$$3F_0+(216/7)F_2+(242/7)F_4$$

de donde

$$E(0)=F_0+(360/7)F_2+(726/7)F_4$$

$$E(2)=F_0+(36/7)F_2-(363/7)F_4$$

$$E(4)=F_0-(180/7)F_2-(121/7)F_4$$

$j_1=j_2=7/2$

$$E(6)=E(7/2,5/2)=F_0-(125/7)F_2-(297/7)F_4-11F_6$$

$$E(6)+E(4)=E(7/2,1/2)+E(5/2,3/2)=2F_0-(250/7)F_2-(198/7)F_4-154F_6$$

$$E(6)+E(4)+E(2)=E(7/2,-3/2)+E(5/2,-1/2)+E(3/2,1/2)=$$
$$=3F_0-(75/7)F_2-(495/7)F_4-297F_6$$

$$E(6)+E(4)+E(2)+E(0)=E(7/2,-7/2)+E(5/2,-5/2)+E(3/2,-3/2)+$$
$$E(1/2,-1/2)=4F_0+(300/7)F_2+(396/7)F_4+132F_6$$

de donde

$$E(0)=F_0+(375/7)F_2+(891/7)F_4+429F_6$$

$$E(2)=F_0+25F_2-(297/7)F_4-143F_6$$

$$E(4)=F_0-(125/7)F_2+(99/7)F_4-143F_6$$

$$E(6)=F_0-(125/7)F_2-(297/7)F_4-11F_6$$

En estas expresiones se han eliminado los valores de j_1 y j_2 con el fin de simplificar la notación. Estas energías calculadas se dan también en la tabla VII.14 en función de los parámetros de Racah.

Tengamos en cuenta a continuación la perturbación debida al campo cristalino icosaédrico, para ello supondremos que dicha perturbación es pequeña comparada con la repulsión electrónica. Ésta dará lugar al desdoblamiento de cada término $j_1 j_2 J$ en tantos niveles como representaciones irreducibles del grupo I' aparezcan en la reducción de $D^{(J)}$ del grupo K'. Sin embargo, ya que en este caso los valores de J son enteros vamos a utilizar los grupos simples I y K.

Tabla VII.14.- *Energías de los estados* $(j_1 j_2 J)$

j_1	j_2	J	$\langle j_1 j_2 JM \mid \mathcal{H}_E \mid j_1 j_2 JM \rangle$
5/2	5/2	0	A+(360/7)B+45C+(27/7)D
		2	A+(36/7)B-(1296/49)C+(36/49)D
		4	A-(180/7)B+(1210/49)C+(22/49)D
5/2	7/2	1	A+45B
		2	A+(167/7)B-(432/49)C+(12/49)D
		3	A-10B
		4	A-(150/7)B+(2200/49)C+(40/49)D
		5	A-25B
		6	A+(125/7)B+(12/7)D
7/2	7/2	0	A+(375/7)B+60C+(36/7)D
		2	A+25B-(1800/49)C+(50/49)D
		4	A-(125/7)B+(1980/49)C+(36/49)D
		6	A-(125/7)B+(2/7)D

Las energías de los niveles producidos por el campo cristalino se determinan diagonalizando la matriz del operador $\mathcal{V}$ en cada nivel $j_1 j_2 J$, matrices que representaremos mediante $\mathcal{V}(j_1 j_2 J)$. Los elementos de éstas se obtienen mediante:

$$\mathcal{V}(j_1 j_2 J)_{MM'} = \langle j_1 j_2 JM | \mathcal{V} | j_1 j_2 JM' \rangle \qquad \text{(VII.6.15)}$$

Según el teorema de Wigner y Eckart se ha de cumplir $\mathcal{V}(j_1 j_2 J) = C \cdot \mathcal{V}(^{2S+1}L)$ si L=J, donde $\mathcal{V}(^{2S+1}L)$ son las matrices obtenidas en la aproximación del campo débil y C una constante de proporcionalidad. Según esto, sólo es necesario determinar un elemento de matriz de $\mathcal{V}(j_1 j_2 J)$, a partir de él se calcula el coeficiente de proporcionalidad C, el cual nos permite obtener los valores propios. Esto es así, dado que los valores propios de ambas matrices están ligados mediante la misma relación de proporcionalidad.

Los elementos de matriz obtenidos para $\mathcal{V}$ utilizando las funciones de la tabla VII.12 y las ecuaciones (VII.6.15), (II.8.7) y (II.8.8) son los siguientes:

$$\mathcal{V}(7/2,7/2,6)_{66} = (1/4)\Delta_I, \qquad \mathcal{V}(7/2,7/2,4)_{44} = -(1/11)\Delta_I$$

$$\mathcal{V}(7/2,7/2,2)_{22} = 0, \qquad \mathcal{V}(7/2,7/2,0)_{00} = 0$$

$$\mathcal{V}(5/2,5/2,4)_{44} = 0, \qquad \mathcal{V}(5/2,5/2,2)_{22} = 0$$

$$\mathcal{V}(5/2,5/2,0)_{00} = 0, \qquad \mathcal{V}(5/2,7/2,6)_{66} = -(1/16)\Delta_I$$

$$\mathcal{V}(5/2,7/2,5)_{55} = (9/8)\Delta_I, \qquad \mathcal{V}(5/2,7/2,4)_{44} = (9/880)\Delta_I$$

$$\mathcal{V}(5/2,7/2,3)_{33} = -(1/64)\Delta_I, \qquad \mathcal{V}(5/2,7/2,2)_{22} = 0$$

$$\mathcal{V}(5/2,7/2,1)_{11} = 0,$$

Con estos elementos podemos establecer las siguientes relaciones entre las matrices $\mathcal{V}(^{2S+1}L)$, cuyos elementos se encuentran en la tabla VII.3.

$$\Upsilon(7/2,7/2,6) = -2\Upsilon(^1I), \qquad \Upsilon(7/2,7/2,4) = (4/9)\Upsilon(^1G)$$

$$\Upsilon(5/2,7/2,6) = (1/2)\Upsilon(^1I), \qquad \Upsilon(5/2,7/2,5) = (18/5)\Upsilon(^3H)$$

$$\Upsilon(5/2,7/2,4) = -(1/20)\Upsilon(^1G), \qquad \Upsilon(5/2,7/2,3) = -(3/4)\Upsilon(^3F)$$

Con tales relaciones y con los valores propios de las matrices $\Upsilon(^{2S+1}L)$, que se encuentran en la tabla VII.4, hemos obtenido los autovalores de las $\Upsilon(j_1 j_2 J)$, que están reflejadas en la tabla VII.15.

Las figuras VII.18, VII.19 representan los desdoblamientos producidos por la interacción spin-órbita y la repulsión electrónica respectivamente.

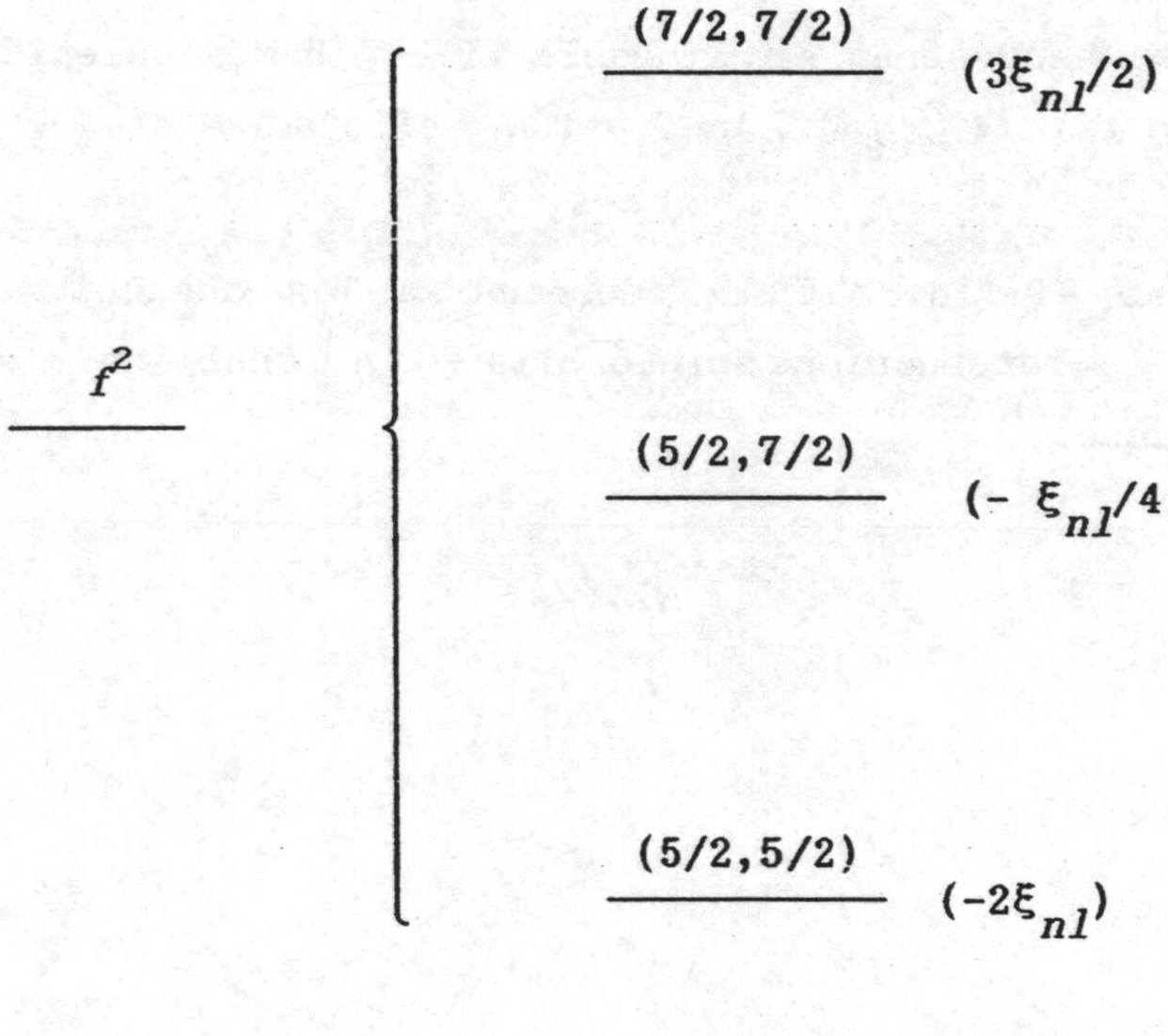


Figura VII.18.- *Desdoblamiento causado por la interacción spin-órbita en la configuración* f^2

Tabla VII.15.- *Valores propios de las matrices* $V(j_1 j_2 J)$.

j_1	j_2	J	valor propio	tipo de nivel
7/2	7/2	6	$4\Delta_I$	*A*
			$2\Delta_I$	T_1
			$-(20/11)\Delta_I$	*G*
			$-(6/11)\Delta_I$	*H*
5/2	7/2	6	$-\Delta_I$	*A*
			$-(1/2)\Delta_I$	T_1
			$(5/11)\Delta_I$	*G*
			$(3/22)\Delta_I$	*H*
5/2	7/2	5	$18\Delta_I$	T_1
			$-12\Delta_I$	T_2
			$-(18/5)\Delta_I$	*H*
7/2	7/2	4	$(20/11)\Delta_I$	*G*
			$-(16/11)\Delta_I$	*H*
5/2	7/2	4	$-(9/44)\Delta_I$	*G*
			$(9/55)\Delta_I$	*H*
5/2	7/2	3	$-\Delta_I$	T_2
			$(3/4)\Delta_I$	*G*

(7/2,7/2)	J=0	(A+375B/7+60C+36D/7)
	J=2	(A+25B-1800C/49+50D/49)
	J=4	(A-125B/7+1980C/49+36D/49)
	J=6	(A-125B/7+2D/7)
(5/2,7/2)	J=1	(A+45B)
	J=2	(A+167B/7-432C/49+12D/49)
	J=3	(A-10B)
	J=4	(A-150B/7+2200C/49+40D/49)
	J=5	(A-25B)
	J=6	(A+125B/7+12D/7)
(5/2,5/2)	J=0	(A+360B/7+45C+27D/7)
	J=2	(A+36B/7-1296C/49+36D/49)
	J=4	(A-180B/7+1210C/49+22D/49)

interacción spin-órbita

repulsión electrónica

Figura VII.19.- *Desdoblamientos causados por la repulsión electrónica*

CAPITULO VIII

DESDOBLAMIENTOS EN LAS CONFIGURACIONES f^n RESTANTES

VIII.1.- INTRODUCCION

Este capítulo va a estar dedicado al resto de las configuraciones f^n; en él se harán los cálculos relativos al desdoblamiento de sus niveles en diversas situaciones. Así, despreciando la interacción spin-órbita, primeramente se estudiarán los casos límites de los campos cristalinos débil y fuerte, para continuar con el caso general del campo intermedio. Posteriormente se tendrá en cuenta la interacción spin-órbita donde se tratarán las situaciones $\mathcal{H}_E \gg \mathcal{H}_{SO} \gg V$ y $\mathcal{H}_E \gg V \gg \mathcal{H}_{SO}$.

Al ser configuraciones de más de dos electrones, algunos de sus estados no quedan totalmente especificados con los números cuánticos LM_LSM_S o LSJM, por lo que es necesario introducir nuevos números como el "seniority number". Es muy laborioso el estudio completo de dichas configuraciones con los métodos descritos en el capítulo II, siendo necesario recurrir a los procedimientos desarrollados por Racah [Ra 42b,43,49,So 72]. Para evitar esta complicación adicional, restringiremos nuestro tratamiento al estudio de aquellos estados pertenecientes a los multipletes de máxima multiplicidad, los cuales sí quedan completamente definidos con los cuatro números anteriores [Co 57].

VIII.2.- ESTADOS DE LOS MULTIPLETES DE MAXIMO SPIN

Los multipletes de máximo spin de las configuraciones f^n ($n \geq 3$) son los siguientes:

$$
\begin{aligned}
f^3,\ f^{11}&:\ {}^4S\ D\ F\ G\ I\\
f^4,\ f^{10}&:\ {}^5S\ D\ F\ G\ I\\
f^5,\ f^9&:\ {}^6P\ F\ H\\
f^6,\ f^8&:\ {}^7F\\
f^7&:\ {}^8S,
\end{aligned}
\qquad \text{(VIII.2.1)}
$$

tal como puede comprobarse en la tabla VIII.1, donde se han recogido los estados de máximo spin de estas configuraciones para los que M_S=S.

La primera tarea que se presenta es determinar las funciones de onda de algunos de los estados de estos multipletes, con el fin de utilizarlos para el cálculo de elementos de matriz. Para ello hemos hecho uso de los operadores de ascenso y descenso del momento angular [Ba 62]. Para ilustrar el procedimiento utilizado supongamos que deseamos determinar la función $|f^3, LM_L SM_S\rangle = |f^3, 0\ 0\ 3/2\ 3/2\rangle$, la cual representa a uno de los estados del multiplete ^4S de la configuración f^3. Esta función ha de ser combinación lineal de determinantes de Slater del tipo $|m_{l1}m_{s1}, m_{l2}m_{s2}, m_{l3}m_{s3}\rangle$, en los cuales $m_{l1}+m_{l2}+m_{l3}=0$ y $m_{s1}+m_{s2}+m_{s3}=3/2$; con lo que, según la tabla VIII.1, dicha función ha de tener la forma siguiente:

$$|f^3, 0\ 0\ 3/2\ 3/2\rangle = a|3^+0^+-3^+\rangle + b|3^+-1^+-2^+\rangle + c|2^+1^+-3^+\rangle +$$
$$d|2^+0^+-2^+\rangle + e|1^+0^+-1^+\rangle$$

Apliquemos a esta función el operador ascenso, L_+. Así, teniendo en cuenta que:

$$L_+ = \sum_i l_{i+} \quad ,$$

y usando la ecuación (A.I.6), obtenemos:

$$L_+|f^3, 0\ 0\ 3/2\ 3/2\rangle = (a\sqrt{2}+c)\sqrt{6}|3^+1^+-3^+\rangle + (a+b\sqrt{2}+d)\sqrt{6}|3^+0^+-2^+\rangle +$$
$$(c+d\sqrt{2})\sqrt{6}|2^+1^+-2^+\rangle + (d+e)\sqrt{10}|2^+0^+-1^+\rangle = 0$$

de donde podemos establecer el siguiente sistema de ecuaciones:

$$\begin{aligned}
(2\sqrt{3})a \qquad\qquad + (\sqrt{6})c \qquad\qquad\qquad\qquad &= 0 \\
(\sqrt{6})a + (2\sqrt{3})b \qquad\qquad + (\sqrt{6})d \qquad\qquad &= 0 \\
(\sqrt{6})c + (2\sqrt{3})d \qquad\qquad &= 0 \\
(\sqrt{10})d + (\sqrt{10})e &= 0
\end{aligned}$$

que, junto con la condición de normalización $a^2+b^2+c^2+d^2+e^2=1$, tiene las soluciones siguientes:

$$a = 1/\sqrt{7}, \quad b = -\sqrt{(2/7)}, \quad c = -\sqrt{(2/7)}, \quad d = 1/\sqrt{7}, \quad e = -1/\sqrt{7}$$

De esta forma hemos obtenido la función de un estado de cada uno de los multipletes que aparecen en VIII.2.1, habiéndose recogido todas en la tabla VIII.2.

Tabla VIII.1.- *Estados de máximo spin de las configuraciones* f^n

M_L	configuración f^3
6	$(3^+2^+1^+)$
5	$(3^+2^+0^+)$
4	$(3^+2^+-1^+)(3^+1^+0^+)$
3	$(3^+2^+-2^+)(2^+1^+-1^+)(2^+1^+0^+)$
2	$(3^+0^+-1^+)(3^+2^+-3^+)(3^+1^+-2^+)(2^+1^+-1^+)$
1	$(3^+1^+-3^+)(3^+0^+-2^+)(2^+1^+-2^+)(2^+0^+-1^+)$
0	$(3^+0^+-3^+)(2^+1^+-3^+)(3^+-1^+-2^+)(2^+0^+-2^+)(1^+0^+-1^+)$
M_L	configuración f^4
6	$(3^+2^+1^+0^+)$
5	$(3^+2^+1^+-1^+)$
4	$(3^+2^+1^+-2^+)(3^+2^+0^+-1^+)$
3	$(3^+2^+1^+-3^+)(3^+2^+0^+-2^+)(3^+1^+0^+-1^+)$
2	$(3^+2^+0^+-3^+)(3^+2^+-1^+-2^+)(3^+1^+0^+-2^+)(2^+1^+0^+-1^+)$
1	$(3^+2^+-1^+-3^+)(3^+1^+0^+-3^+)(3^+1^+-1^+-2^+)(2^+1^+0^+-2^+)$
0	$(3^+2^+-2^+-3^+)(3^+1^+-1^+-3^+)(2^+1^+0^+-3^+)(3^+0^+-1^+-2^+)(2^+1^+-1^+-2^+)$
M_L	configuración f^5
5	$(3^+2^+1^+0^+-1^+)$
4	$(3^+2^+1^+0^+-2^+)$
3	$(3^+2^+1^+0^+-3^+)(3^+2^+1^+-1^+-2^+)$
2	$(3^+2^+1^+-1^+-3^+)(3^+2^+0^+-1^+-2^+)$
1	$(3^+2^+1^+-2^+-3^+)(3^+2^+0^+-1^+-3^+)(3^+1^+0^+-1^+-2^+)$
0	$(3^+2^+0^+-2^+-3^+)(3^+1^+0^+-1^+-3^+)(2^+1^+0^+-1^+-2^+)$
M_L	configuración f^6
3	$(3^+2^+1^+0^+-1^+-2^+)$
2	$(3^+2^+1^+0^+-1^+-3^+)$
1	$(3^+2^+1^+0^+-2^+-3^+)$
0	$(3^+2^+1^+-1^+-2^+-3^+)$
M_L	configuración f^7
0	$(3^+2^+1^+0^+-1^+-2^+-3^+)$

Tabla VIII.2.- *Funciones de multipletes de las configuraciones* f^n

f^n	^{2S+1}L	$\|f^n, LM_L SM_S\rangle \quad (M_S=S,\ M_L=L)$
f^3	^4I	$\|3^+2^+1^+\rangle$
	^4G	$\frac{\sqrt{5}}{\sqrt{11}}\|3^+2^+-1^+\rangle - \frac{\sqrt{6}}{\sqrt{11}}\|3^+1^+0^+\rangle$
	^4F	$\frac{1}{2}\|3^+2^+-2^+\rangle - \frac{1}{2}\|3^+1^+-1^+\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}\|2^+1^+0^+\rangle$
	^4D	$\frac{\sqrt{10}}{\sqrt{21}}\|3^+2^+-3^+\rangle - \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{7}}\|3^+1^+-2^+\rangle + \frac{\sqrt{5}}{\sqrt{21}}\|3^+0^+-1^+\rangle$
	^4S	$\frac{1}{\sqrt{7}}\|3^+0^+-3^+\rangle - \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{7}}\|3^+-1^+-2^+\rangle -$ $- \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{7}}\|2^+1^+-3^+\rangle + \frac{1}{\sqrt{7}}\|2^+0^+-2^+\rangle - \frac{1}{\sqrt{7}}\|1^+0^+-1^+\rangle$
f^4	^5I	$\|3^+2^+1^+0^+\rangle$
	^5G	$\frac{\sqrt{6}}{\sqrt{11}}\|3^+2^+1^+-2^+\rangle - \frac{\sqrt{5}}{\sqrt{11}}\|3^+2^+0^+-1^+\rangle$
	^5F	$\frac{1}{2}\|3^+2^+0^+-2^+\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}}\|3^+2^+1^+-3^+\rangle - \frac{1}{2}\|3^+1^+0^+-1^+\rangle$
	^5D	$\frac{\sqrt{5}}{\sqrt{21}}\|3^+2^+-1^+-2^+\rangle - \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{7}}\|3^+1^+0^+-2^+\rangle + \frac{\sqrt{10}}{\sqrt{21}}\|2^+1^+0^+-1^+\rangle$
	^5S	$\frac{1}{\sqrt{7}}\|3^+2^+-2^+-3^+\rangle - \frac{1}{\sqrt{7}}\|3^+1^+-1^+-3^+\rangle + \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{7}}\|3^+0^+-1^+-2^+\rangle +$ $+ \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{7}}\|2^+1^+0^+-3^+\rangle - \frac{1}{\sqrt{7}}\|2^+1^+-1^+-2^+\rangle$
f^5	^6H	$\|3^+2^+1^+0^+-1^+\rangle$
	^6F	$\frac{1}{\sqrt{3}}\|3^+2^+1^+-1^+-2^+\rangle - \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}\|3^+2^+1^+0^+-3^+\rangle$
	^6P	$\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{14}}\|3^+1^+0^+-1^+-2^+\rangle - \frac{\sqrt{5}}{\sqrt{14}}\|3^+2^+0^+-1^+-3^+\rangle +$ $+ \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{7}}\|3^+2^+1^+-2^+-3^+\rangle$
f^6	^7F	$\|3^+2^+1^+0^+-1^+-2^+\rangle$
f^7	^8S	$\|3^+2^+1^+0^+-1^+-2^+-3^+\rangle$

VIII.3.- ENERGIAS DE LOS MULTIPLETES

Las energías de los multipletes se obtienen de los valores propios del operador $\mathcal{H}_E$. Puesto que este operador es diagonal en el esquema LM_LSM_S, la energía del multiplete ^{2S+1}L de la configuración f^n es igual a la integral $\langle f^n, LM_LSM_S | \mathcal{H}_E | f^n, LM_LSM_S \rangle$. Sin embargo, es mucho más cómodo utilizar la regla de la suma de Slater descrita en el apartado II.5. Para poder utilizar la ecuación (II.5.20) hemos calculado las integrales de Coulomb y de canje en función de los parámetros de Racah utilizando las ecuaciones (II.5.17) y (II.5.18); éstas se encuentran en la tabla VIII.3.

Tabla VIII.3.- *Integrales de Coulomb y de canje* ($l_1=l_2=3$)

m_1	m_2	$J(m_1,m_2)$	$K(m_1,m_2)$
±3	±3	A+25B+2D	A+25B+2D
±3	±2	A+D	25B+D
±3	±1	A-15B+30C+D	10B+30C+D
±3	0	A-20B+45C+D	45C+D
±3	∓1	A-15B+30C+D	30C+D
±3	∓2	A+D	D
±3	∓3	A+25B+2D	2D
±2	±2	A+50C+2D	A+50C+2D
±2	±1	A+10C+D	15B+10C+D
±2	0	A-15C+D	20B-15C+D
±2	∓1	A+10C+D	10C+D
±2	∓2	A+50C+2D	50C+2D
±1	±1	A+9B+8C+2D	A+9B+8C+2D
±1	0	A+12B+9C+D	2B+9C+D
±1	∓1	A+9B+8C+2D	24B+8C+2D
0	0	A+16B+27C+3D	A+16B+27C+3D

La regla de la suma nos permite establecer los siguientes

sistemas de ecuaciones para cada una de las configuraciones:

a) configuración f^3:

Según la tabla VIII.1 y la regla de la suma expresada en la ecuación (II.5.20), podemos escribir el siguiente sistema de ecuaciones:

$$E(^4I) = E(3^+2^+1^+) = J(3,2)-K(3,2)+J(3,1)-K(3,1)+J(2,1)-K(2,1)$$

$$E(^4I)+E(^4G) = E(3^+2^+-1^+)+E(3^+1^+0^+) =J(3,2)-K(3,2)+J(3,-1)-K(3,-1)+$$
$$+J(2,-1)-K(2,-1)+J(3,1)-k(3,1)+J(3,0)-K(3,0)+J(1,0)-K(1,0)$$

$$E(^4I)+E(^4G)+E(^4F)=E(3^+2^+-2^+)+E(3^+1^+-1^+)+E(2^+1^+0^+)=J(3,2)-k(3,2)+$$
$$+J(3,-2)-K(3,-2)+J(2,-2)-K(2,-2)+J(3,1)-K(3,1)+J(3,-1)-$$
$$-K(3,-1)+J(1,-1)-K(1,-1)+J(2,1)-K(2,1)+J(2,0)-K(2,0)+$$
$$+J(1,0)-K(1,0)$$

$$E(^4I)+E(^4G)+E(^4F)+E(^4D)=E(3^+0^+-1^+)+E(3^+2^+-3^+)+E(3^+1^+-2^+)+E(2^+1^+-1^+)$$
$$=J(3,0)-K(3,0)+J(3,-1)-K(3,-1)+J(0,-1)-K(0,-1)+J(3,2)-$$
$$-K(3,2)+J(3,-3)-K(3,-3)+J(2,-3)-K(2,-3)+J(3,1)-K(3,1)+$$
$$+J(3,-2)-K(3,-2)+J(1,-2)-K(1,-2)+J(2,1)-K(2,1)+J(2,-1)-$$
$$-K(2,-1)+J(1,-1)-K(1,-1)$$

$$E(^4I)+E(^4G)+E(^4F)+E(^4D)+E(^4S)=E(3^+0^+-3^+)+E(2^+1^+-3^+)+E(3^+-1^+-2^+)+$$
$$+E(2^+0^+-2^+)+E(1^+0^+-1^+)=J(3,0)-K(3,0)+J(3,-3)-K(3,-3)+J(0,-3)-$$
$$-K(0,-3)+J(2,1)-K(2,1)+J(2,-3)-K(2,-3)+J(1,-3)-K(1,-3)+J(3,-1)-$$
$$-K(3,-1)+J(3,-2)-K(3,-2)+J(-1,-2)-K(-1,-2)+J(2,0)-K(2,0)+$$
$$+J(2,-2)-K(2,-2)+J(0,-2)-K(0,-2)+J(1,0)-K(1,0)+J(1,-1)-$$
$$-K(1,-1)+J(0,-1)-K(0,-1)$$

Teniendo en cuenta los resultados de la tabla VIII.3:

$$E(^4I) = 3A-65B$$
$$E(^4I) + E(^4G) = 6A-75B$$
$$E(^4I) + E(^4G) + E(^4F) = 9A-105B$$
$$E(^4I) + E(^4G) + E(^4F) + E(^4D) = 12A-80B$$
$$E(^4I) + E(^4G) + E(^4F) + E(^4D) + E(^4S) = 15A-110B$$

b) configuración f^4:

Procediendo del mismo modo que en la configuración anterior obtenemos:

$$E(^5I) = 6A-95B$$
$$E(^5I) + E(^5G) = 12A-135B$$
$$E(^5I) + E(^5G) + E(^5F) = 18A-195B$$
$$E(^5I) + E(^5G) + E(^5F) + E(^5S) = 30A-260B$$

c) configuración f^5:

$$E(^6H) = 10A-115B$$
$$E(^6H) + E(^6F) = 20A-215B$$
$$E(^6H) + E(^6F) + E(^6P) = 30A-260B$$

d) configuración f^6:

$$E(^7F) = 15A-150B$$

e) configuración f^7:

$$E(^8S) = 21A-210B$$

De las cuales hemos obtenido las siguientes energías:

f^3 { ^{4}I: 3A-65B; ^{4}G: 3A-10B; ^{4}F: 3A-30B; ^{4}D: 3A+25B; ^{4}S: 3A-30B }

f^4 { ^{5}I: 6A-95B; ^{5}G: 6A-40B; ^{5}F: 6A-60B; ^{5}D: 6A-5B; ^{5}S: 6A-60B }

f^5 { ^{6}H: 10A-115B; ^{6}F: 10A-100B; ^{6}P: 10A-45B }

f^6 { ^{7}F: 15A-150B }

f^7 { ^{8}S: 21A-210B }

Los valores obtenidos en la configuración f^3 coinciden con los encontrados en la bibliografía [Ra 42b].

VIII.4.- APROXIMACION DEL CAMPO CRISTALINO DEBIL

Despreciando la interacción spin-órbita consideremos un campo cristalino icosaédrico, débil comparado con la repulsión electrónica. Para obtener los desdoblamientos podemos hacer uso de los cálculos realizados en la configuración f^2, con ayuda del teorema de Wigner y Eckart. Según dicho teorema, la matriz $\mathcal{V}(f^n, {}^{2S'+1}L)$ ha de ser proporcional a $\mathcal{V}(f^2, {}^{2S+1}L)$ independientemente de los valores de S y S'; con lo cual, sus valores propios también serán proporcionales y tendrán los mismos autovectores. Con el fin de obtener los coeficientes de proporcionalidad, calculemos un elemento de cada matriz $\mathcal{V}(f^n, {}^{2S'+1}L)$ y comparémoslo con el mismo elemento de $\mathcal{V}(f^2, {}^{2S+1}L)$. Dichos elementos de matriz los hemos obtenido tomando como base las funciones reflejadas en la tabla VIII.2 y utilizando las ecuaciones (II.8.7) y (II.8.8):

$$\mathcal{V}(f^3, {}^4I)_{66} = -(5/8)\Delta_I, \qquad \mathcal{V}(f^3, {}^4G)_{44} = -(13/88)\Delta_I$$

$$\mathcal{V}(f^3, {}^4F)_{33} = (1/32)\Delta_I, \qquad \mathcal{V}(f^4, {}^5I)_{66} = (5/8)\Delta_I$$

$$\mathcal{V}(f^4, {}^5G)_{44} = (13/88)\Delta_I, \qquad \mathcal{V}(f^4, {}^5F)_{33} = -(1/32)\Delta_I$$

$$\mathcal{V}(f^5, {}^6H)_{55} = -(5/16)\Delta_I, \qquad \mathcal{V}(f^5, {}^6F)_{33} = -(1/48)\Delta_I$$

$$\mathcal{V}(f^6, {}^7F)_{33} = (1/16)\Delta_I$$

Como es lógico, son nulas las matrices $\mathcal{V}(f^n, {}^{2S+1}L)$ para las cuales $L \leq 2$; lo cual es consecuencia de la ecuación (II.8.15), en la que, al ser $L=L' \leq 2$ y $k=6$, son nulos los coeficientes de Clebsch-Gordan que aparecen en el segundo miembro.

De los anteriores elementos y de los que figuran en la tabla VII.3 podemos establecer las siguientes proporcionalidades:

$$\mathcal{V}(f^3, {}^4I) = 5\mathcal{V}(f^2, {}^1I), \qquad \mathcal{V}(f^3, {}^4G) = (3/18)\mathcal{V}(f^2, {}^1G)$$

$$\mathcal{V}(f^3, {}^4F) = (3/2)\mathcal{V}(f^2, {}^1I), \qquad \mathcal{V}(f^4, {}^5I) = -5\mathcal{V}(f^2, {}^1I)$$

$$\mathcal{V}(f^4, {}^5G) = -(13/18)\mathcal{V}(f^2, {}^1G), \qquad \mathcal{V}(f^4, {}^5F) = -(3/2)\mathcal{V}(f^2, {}^3F)$$

$$\mathcal{V}(f^5, {}^6H) = -\mathcal{V}(f^2, {}^3H), \qquad \mathcal{V}(f^5, {}^6F) = -\mathcal{V}(f^2, {}^3F)$$

$$\mathcal{V}(f^6, {}^7F) = 3\mathcal{V}(f^2, {}^3F)$$

Con estos coeficientes de proporcionalidad que aparecen en las anteriores relaciones, obtenemos de forma inmediata los valores propios de estas matrices, $\mathcal{V}(f^n, {}^{2S+1}L)$, a partir de los correspondientes de la configuración f^2 (tabla VII.4); tales valores propios se encuentran en la tabla VIII.4.

Los valores propios así calculados nos dan las energías de los niveles que aparecen al desdoblarse los diferentes multipletes a causa del campo cristalino.

Las funciones propias se determinan de forma análoga a como se hizo en la configuración f^2, teniendo la forma general:

$$|f^n, \Gamma LSM_S; \lambda\rangle = \sum_{M_L} B(\Gamma, L)_{\lambda M_L} |f^n, LM_L SM\rangle \qquad \text{(VIII.4.1)}$$

Tabla VIII.4.- *Valores propios de las matrices* $\mathcal{V}(f^n, {}^{2S+1}L)$

matriz	Γ	valor propio
$\mathcal{V}(f^3, {}^4I)$	A	$-10\Delta_I$
	T_1	$-5\Delta_I$
	G	$(50/11)\Delta_I$
	H	$(15/11)\Delta_I$
$\mathcal{V}(f^3, {}^4G)$	G	$(65/22)\Delta_I$
	H	$-(26/11)\Delta_I$
$\mathcal{V}(f^3, {}^4F)$	T_2	$2\Delta_I$
	G	$-(3/2)\Delta_I$
$\mathcal{V}(f^4, {}^5I)$	A	$10\Delta_I$
	T_1	$5\Delta_I$
	G	$-(50/11)\Delta_I$
	H	$-(15/11)\Delta_I$
$\mathcal{V}(f^4, {}^5G)$	G	$-(65/22)\Delta_I$
	H	$(26/11)\Delta_I$
$\mathcal{V}(f^4, {}^5F)$	T_2	$-2\Delta_I$
	G	$(3/2)\Delta_I$
$\mathcal{V}(f^5, {}^6H)$	T_1	$-5\Delta_I$
	T_2	$(10/3)\Delta_I$
	H	Δ_I
$\mathcal{V}(f^5, {}^6F)$	T_2	$-(4/3)\Delta_I$
	G	Δ_I
$\mathcal{V}(f^6, {}^7F)$	T_2	$4\Delta_I$
	G	$-3\Delta_I$

VIII.5.- APROXIMACION DEL CAMPO CRISTALINO FUERTE

El efecto del campo cristalino icosaédrico, eliminando la repulsión electrónica, sobre una configuración f^n es la de producir varios niveles energéticos, asociado cada uno de ellos a a una configuración $g^{n-k}t_2^k$. Habrá tantos niveles como valores de k, los cuales han de ser compatibles con el principio de exclusión de Pauli, de tal forma que $k \leq 6$ y $n-k \leq 8$. Según las consideraciones del apartado VI.2, la energía de la configuración $g^{n-k}t_2^k$ respecto de la f^n será:

$$E(g^{n-k}t_2^k) = -4k\Delta_I + 3(n-k)\Delta_I \qquad (VIII.5.1)$$

UNIVERSIDAD DE GRANADA
7 MAYO 1991
COMISION DE DOCTORADO

Con esta ecuación hemos obtenido las energías de los niveles a los que da lugar el campo cristalino en las diferentes configuraciones f^n; estas energías se dan en la tabla VIII.5.

La repulsión electrónica provocará un nuevo desdoblamiento. Se pueden determinar las energías de los nuevos niveles de forma análoga a como se hizo en la configuración f^2; sin embargo, aprovechando los resultados del capítulo anterior, vamos a obtenerlas a partir del planteamiento general del problema, que incluye las aproximaciones del campo fuerte y débil como casos límites.

Tabla VIII.5.- *Niveles producidos por el campo icosaédrico en las configuraciones f^n*

f^n	nivel	energía	f^n	nivel	energía
f^3	t_2^3	$-12\Delta_I$	f^6	t_2^6	$-24\Delta_I$
	$t_2^2 g^1$	$-5\Delta_I$		$t_2^5 g^1$	$-17\Delta_I$
	$t_2^1 g^2$	$2\Delta_I$		$t_2^4 g^2$	$-10\Delta_I$
	g^3	$9\Delta_I$		$t_2^3 g^3$	$-3\Delta_I$
f^4	t_2^4	$-16\Delta_I$		$t_2^2 g^4$	$4\Delta_I$
	$t_2^3 g^1$	$-9\Delta_I$		$t_2^1 g^5$	$11\Delta_I$
	$t_2^2 g^2$	$-2\Delta_I$		g^6	$18\Delta_I$
	$t_2^1 g^3$	$5\Delta_I$	f^7	$t_2^6 g^1$	$-21\Delta_I$
	g^4	$12\Delta_I$		$t_2^5 g^2$	$-14\Delta_I$
f^5	t_2^5	$-20\Delta_I$		$t_2^4 g^3$	$-7\Delta_I$
	$t_2^4 g^1$	$-13\Delta_I$		$t_2^3 g^4$	0
	$t_2^3 g^2$	$-6\Delta_I$		$t_2^2 g^5$	$7\Delta_I$
	$t_2^2 g^3$	Δ_I		$t_2^1 g^6$	$14\Delta_I$
	$t_2^1 g^4$	$8\Delta_I$		g^7	$21\Delta_I$
	g^5	$15\Delta_I$			

X.6.- CAMPO INTERMEDIO

Para diagonalizar la matriz del operador $\mathcal{H}_E+\mathcal{V}$ vamos a proceder de la misma forma que en la configuración f^2; construiremos un determinante secular para cada representación irreducible tomando como base las funciones de la aproximación del campo débil, $|f^n,\Gamma LSM_S;\lambda\rangle$. Para escoger tales funciones podemos aprovechar el hecho de que, según la ecuación (II.8.16), si dos estados definidos por las funciones $|f^n,\Gamma LSM_S;\lambda\rangle$ y $|f^n,\Gamma L'SM_S;\lambda'\rangle$ se mezclan por acción del campo cristalino para un valor de n dado, también se mezclarán los correspondientes a otros valores de n. Con lo cual, podemos utilizar las funciones elegidas en la configuración f^2 para determinar los determinantes seculares. La resolución de dichos determinantes nos proporcionará las energías de los términos en función del parámetro del campo cristalino y de los de Racah. A la vista de qué funciones son combinación lineal las obtenidas en la aproximación del campo fuerte de la configuración f^2 (tabla VII.5), hemos escogido para el presente caso como funciones base, para determinar los elementos de matriz de $\mathcal{H}_E+\mathcal{V}$, las que figuran en la tabla VIII.6.

Veamos cómo calcular los elementos de matriz de los operadores $\mathcal{H}_E$ y $\mathcal{V}$, para formar con ellos los determinantes seculares correspondientes. En la base de funciones elegida, el operador $\mathcal{H}_E$ es diagonal, ya que las funciones $|f^n,\Gamma LSM_S;\lambda\rangle$, al ser combinación lineal de funciones pertenecientes a un mismo multiplete ^{2S+1}L, son propias de dicho operador. Con lo cual se cumple:

$$\langle f^n,\Gamma LSM_S;\lambda|\mathcal{H}_E|f^n,\Gamma LSM_S;\lambda\rangle = E(^{2S+1}L) \qquad \text{(VIII.6.1)}$$

Por otra parte, los elementos de matriz diagonales de $\mathcal{V}$ vienen dados por

$$\langle f^n,\Gamma LSM_S;\lambda|\mathcal{V}|f^n,\Gamma LSM_S;\lambda\rangle=\mathcal{V}(f^n,^{2S+1}L) \qquad \text{(VIII.6.2)}$$

cuyos valores se pueden encontrar en la tabla VIII.4.

Tabla VIII.6.- *Funciones* $|f^n,\Gamma LSM_S;\lambda\rangle$ *utilizadas como base para la obtención de los determinantes seculares del operador* $\mathcal{H}_E+\mathcal{V}$.

término	funciones	término	funciones
^4A	$\psi_1=\|f^3,A\ 0\ 3/2\ 3/2;1\rangle$	^5G	$\psi_1=\|f^4,G\ 3\ 2\ 2;1\rangle$
	$\psi_2=\|f^3,A\ 6\ 3/2\ 3/2;1\rangle$		$\psi_2=\|f^4,G\ 4\ 2\ 2;1\rangle$
			$\psi_3=\|f^4,G\ 6\ 2\ 2;3\rangle$
$^4T_1$	$\psi_1=\|f^3,T_1\ 1\ 3/2\ 3/2;1\rangle$	^5H	$\psi_1=\|f^4,H\ 2\ 2\ 2;2\rangle$
$^4T_2$	$\psi_1=\|f^3,T_2\ 3\ 3/2\ 3/2;1\rangle$		$\psi_2=\|f^4,H\ 4\ 2\ 2;3\rangle$
^4G	$\psi_1=\|f^3,G\ 3\ 3/2\ 3/2;1\rangle$		$\psi_3=\|f^4,H\ 6\ 2\ 2;5\rangle$
	$\psi_2=\|f^3,G\ 4\ 3/2\ 3/2;1\rangle$	$^6T_1$	$\psi_1=\|f^5,T_1 1\ 5/2\ 5/2;1\rangle$
	$\psi_3=\|f^3,G\ 6\ 3/2\ 3/2;3\rangle$		$\psi_2=\|f^5,T_1 5\ 5/2\ 5/2;2\rangle$
^4H	$\psi_1=\|f^3,H\ 2\ 3/2\ 3/2;2\rangle$	$^6T_2$	$\psi_1=\|f^5,T_2 3\ 5/2\ 5/2;3\rangle$
	$\psi_2=\|f^3,H\ 4\ 3/2\ 3/2;3\rangle$		$\psi_2=\|f^5,T_2 5\ 5/2\ 5/2;2\rangle$
	$\psi_3=\|f^3,H\ 6\ 3/2\ 3/2;5\rangle$	^6G	$\psi_1=\|f^5,G\ 3\ 5/2\ 5/2;1\rangle$
^5A	$\psi_1=\|f^4,A\ 0\ 2\ 2;1\rangle$	^6H	$\psi_1=\|f^5,H\ 5\ 5/2\ 5/2;1\rangle$
	$\psi_2=\|f^4,A\ 6\ 2\ 2;1\rangle$	$^7T_2$	$\psi_1=\|f^6,T_2 3\ 3\ 3;1\rangle$
$^5T_1$	$\psi_1=\|f^4,T_1 6\ 2\ 2;1\rangle$	^7G	$\psi_1=\|f^6,G\ 3\ 3\ 3;1\rangle$
$^5T_2$	$\psi_1=\|f^4,T_2 3\ 2\ 2;1\rangle$	^8A	$\psi_1=\|f^7,A\ 0\ 7/2\ 7/2;1\rangle$

La mayor dificultad se presenta a la hora de obtener los elementos no diagonales de $\mathcal{V}$, para lo cual se precisa determinar la integral:

$$\langle f^n,\Gamma LSM_S;\lambda|\mathcal{V}|f^n,\Gamma L'SM_S;\lambda'\rangle \qquad \text{(VIII.6.3)}$$

Si sustituimos en ella las expresiones de las funciones $|f^n,\Gamma LSM_S;\lambda\rangle$ en términos de las $|f^n,LM_LSM_S\rangle$ [ecuación (VIII.4.1)] obtenemos:

$$\langle f^n,\Gamma LSM_S;\lambda|\mathcal{V}|f^n,\Gamma L'SM_S;\lambda'\rangle = \sum_{M_L}\sum_{M'_L} B(\Gamma,L)_{\lambda M_L}\cdot B(\Gamma,L)_{\lambda' M'_L}\cdot$$

$$\langle f^n,LM_LSM_S|\mathcal{V}|f^n,L'M'_LSM_S\rangle \qquad \text{(VIII.6.4)}$$

El procedimiento más directo consiste en sustituir en (VIII.6.4) las funciones $|f^n,LM_LSM_S\rangle$ dadas en la tabla VIII.2. Sin embargo, es el camino más laborioso, además de que necesitaríamos disponer de dichas funciones para todos los valores de M_L.

El teorema de Wigner y Eckart permite el cálculo de estos elementos de matriz de forma muy simple; así, si sustituimos (II.8.15) en (VIII.6.4) obtenemos:

$$\langle f^n,\Gamma LSM_S;\lambda|\mathcal{V}|f^n,\Gamma L'SM_S;\lambda'\rangle = \sum_{M_L}\sum_{M'_L} B(\Gamma,L)_{\lambda M_L}\cdot B(\Gamma,L)_{\lambda' M'_L}\cdot$$

$$\langle r^k\rangle\cdot\langle LSM_S;f^n\|Y_6\|L'SM_S;f^n\rangle\cdot A_{6,M_L-M'_L}\cdot C(L'6L;M'_L\ M_L-M'_L)\ ; \qquad \text{(VIII.6.5)}$$

para utilizar esta ecuación necesitamos disponer de los elementos de matriz reducidos $\langle LSM_S;f^n\|Y_6\|L'SM_S;f^n\rangle$, los cuales se pueden calcular utilizando la ecuación (A.I.13):

$$\langle LSM_S; f^n \| Y_6 \| L'SM_S; f^n \rangle = \frac{\langle f^n, LM_L SM_S | Y_6^{M_L - M'_L} | f^n, L'M'_L SM_S \rangle}{C(L'6L; M'_L \; M_L - M'_L)} \qquad \text{(VIII.6.6)}$$

Esta ecuación la podemos resolver sustituyendo en ella las funciones $|f^n, LM_L SM_S\rangle$ dadas en la tabla VIII.2. De esta forma hemos determinado los elementos de matriz reducidos que se encuentran en la tabla VIII.7. En dicha tabla se han omitido los correspondientes a f^6 y f^7, ya que los multipletes de máximo spin de estas configuraciones, ^7F y ^8S respectivamente, no sufren desdoblamiento.

Tabla VIII.7.- *Elementos de matriz reducidos de las configuraciones* f^n

f^n	L	L'	$429\sqrt{\frac{4\pi}{13}} \langle LSM_S; f^n \| Y_6 \| L'SM_S; f^n \rangle$, $S=M_S=n/2$
f^3	0	6	$10\sqrt{858}$
f^3	2	4	$20\sqrt{78}$
f^3	2	6	$5\sqrt{(91/2)}$
f^3	3	4	$-15\sqrt{91}$
f^3	3	6	$10\sqrt{546}$
f^3	4	6	$-10\sqrt{(3094/33)}$
f^4	0	6	$10\sqrt{858}$
f^4	2	4	$20\sqrt{78}$
f^4	2	6	$-5\sqrt{(91/2)}$
f^4	3	4	$15\sqrt{91}$
f^4	4	6	$-10\sqrt{(3094/33)}$
f^5	1	5	$-5\sqrt{858}$
f^5	3	5	$-10\sqrt{(2002/3)}$

Veamos de qué forma nos pueden ser útiles los elementos de matriz no diagonales de $\mathcal{V}$ obtenidos para una configuración $f^{n'}$ en otra f^{n}. Las ecuaciones (II.8.16) y (II.8.17), suponiendo que en ellas los parámetros α y α' hacen referencia a configuraciones f^{n} y $f^{n'}$ distintas, se pueden escribir de la forma:

$$\langle f^{n};LM_{L}SM_{S}|\mathcal{V}|f^{n};L'M'_{L}SM_{S}\rangle = C\cdot\langle f^{n'};LM_{L}SM_{S}|\mathcal{V}|f^{n'};L'M'_{L}SM_{S}\rangle \qquad \text{(VIII.6.7)}$$

$$C = \frac{\langle LSM_{S};f^{n}\|Y_{6}\|L'SM_{S};f^{n}\rangle}{\langle LSM_{S};f^{n'}\|Y_{6}\|L'SM_{S};f^{n'}\rangle} \qquad \text{(VIII.6.8)}$$

Sustituyendo (VIII.6.7) en (VIII.6.4) obtenemos:

$$\langle f^{n},\Gamma LSM_{S};\lambda|\mathcal{V}|f^{n},\Gamma L'SM_{S};\lambda'\rangle = C\sum_{M_{L}}\sum_{M'_{L}} B(\Gamma,L)_{\lambda M_{L}}\cdot B(\Gamma,L)_{\lambda' M'_{L}}\cdot$$

$$\cdot\langle f^{n'},\Gamma LSM_{S};\lambda|\mathcal{V}|f^{n'},\Gamma L'SM_{S};\lambda'\rangle \qquad \text{(VIII.6.9)}$$

A continuación pasemos a obtener los determinantes seculares para cada conjunto de términos pertenecientes a la misma representación irreducible en cada una de las configuraciones.

CONFIGURACION f^3

Términos ^4A:

Según la discusión anterior los elementos de matriz del operador $\mathcal{H}_E$ son:

$$\langle\psi_1|\mathcal{H}_E|\psi_1\rangle = E(^4S) = 3A-30B$$

$$\langle\psi_1|\mathcal{H}_E|\psi_2\rangle = 0$$

$$\langle\psi_2|\mathcal{H}_E|\psi_2\rangle = E(^4I) = 3A-65B$$

mientras que los diagonales de $\mathcal{V}$ vienen dados por:

$$\langle\psi_1|\mathcal{V}|\psi_1\rangle = 0$$

$$\langle\psi_2|\mathcal{V}|\psi_2\rangle = -10\Delta_I$$

Podemos determinar el elemento no diagonal de $\mathcal{V}$ aprovechando los cálculos realizados para los términos ^1A de la configuración f^2 (apartado VII.4); ya que, según la ecuación (VIII.6.5) y tomando los valores de los elementos de matriz reducidos, que se pueden encontrar en las tablas VIII.7 y VII.7, podemos escribir:

$$\langle\psi_1, f^3|\mathcal{V}|\psi_2, f^3\rangle = \frac{\langle 0\ 3/2\ 3/2; f^3\|Y_6\|6\ 3/2\ 3/2; f^3\rangle}{\langle 0\ 0\ 0; f^2\|Y_6\|6\ 0\ 0; f^2\rangle}\langle\psi_1, f^2|\mathcal{V}|\psi_2, f^2\rangle =$$

$$= -\frac{10\sqrt{858}}{20\sqrt{429}}(-4\sqrt{3}\Delta_I) = 2\sqrt{6}\cdot\Delta_I\ ,$$

con lo cual el determinante secular es:

$$\begin{vmatrix} 3A-30B-E & (2\sqrt{6})\Delta_I \\ (2\sqrt{6})\Delta_I & 3A-65B-10\Delta_I-E \end{vmatrix} = 0$$

cuyas soluciones son:

$$E_1 = 3A-(95/2)B-5\Delta_I+R/2$$

$$E_2 = 3A-(95/2)B-5\Delta_I-R/2, \qquad \text{(VIII.6.10)}$$

donde

$$R = \sqrt{1225B^2+700B\Delta_I+196\Delta_I^2}$$

Puede comprobarse que las soluciones en los casos límites A=B=0 y Δ_I=0 son las siguientes:

$$E_1(A=B=0) = 2\Delta_I = E(t_2^1 g^2), \qquad E_1(\Delta_I=0) = 3A-30B = E(^4S)$$

$$E_2(A=B=0) = -12\Delta_I = E(t_2^3), \qquad E_2(\Delta_I=0) = 3A-65B = E(^4I)$$

Vemos que, según las energías que figuran en las tablas VIII.3 y VIII.5, en el diagrama de correlación entre las aproximaciones de campos débil y fuerte, uno de los términos ^4A estará representado por una linea que une al multiplete ^4S con el nivel $t_2^1 g^2$, mientras que el otro unirá ^4I con t_2^3, tal como puede verse en la figura VIII.1.

Para determinar las funciones propias de los dos términos ^4A, en la aproximación del campo fuerte, hacemos A=B=0 en el determinante secular, de la que obtenemos:

$$\phi_1 = \frac{\sqrt{6}}{\sqrt{7}}\psi_1 - \frac{1}{\sqrt{7}}\psi_2 \qquad \text{para} \quad E = 2\Delta_I$$

$$\phi_2 = \frac{1}{\sqrt{7}}\psi_1 - \frac{\sqrt{6}}{\sqrt{7}}\psi_2 \qquad \text{para} \quad E = -12\Delta_I$$

Si suponemos ahora que hay una repulsión electrónica pequeña comparada con la intensidad del campo cristalino, lo que se traduce en que $\langle\phi_1|\mathcal{H}_E|\phi_2\rangle=0$, estas funciones nos proporcionan los

siguientes elementos de matriz:

$$\langle\phi_1|\mathcal{H}_E|\phi_1\rangle = (6/7)E(^4S)+(1/7)E(^4I) = 3A-35B, \qquad \langle\phi_1|\mathcal{V}|\phi_1\rangle = 2\Delta_I$$

$$\langle\phi_2|\mathcal{H}_E|\phi_2\rangle = (1/7)E(^4S)+(6/7)E(^4I) = 3A-60B, \qquad \langle\phi_2|\mathcal{V}|\phi_2\rangle = -12\Delta_I$$

$$\langle\phi_1|\mathcal{H}_E|\phi_2\rangle = \langle\phi_1|\mathcal{V}|\phi_2\rangle = 0$$

En cuyo caso las soluciones del determinante secular son:

$$E_1 = 2\Delta_I+3A-35B$$
$$E_2 = -12\Delta_I+3A-60B \qquad \text{(VIII.6.11)}$$

Término $^4T_1$:

Al haber un solo término es inmediata la obtención de su energía:

$$E = \langle\psi_1|\mathcal{H}_E+\mathcal{V}|\psi_2\rangle = E(^4I)-5\Delta_I = 3A-65B-5\Delta_I \qquad \text{(VIII.6.12)}$$

En el diagrama de correlación el término está representado por una recta que une ^4I con t_2^2g, tal como puede verse en la figura VIII.2.

Término $^4T_2$:

$$E=\langle\psi_1|\mathcal{H}_E+\mathcal{V}|\psi_1\rangle=E(^4F)+2\Delta_I=3A-30B+2\Delta_I \qquad \text{(VIII.6.13)}$$

Esta es la ecuación de una recta que une ^4F con t_2g^2 (figura VIII.2).

Términos ^4G:

Los elementos de $\mathcal{H}_E$ y los diagonales de $\mathcal{V}$ vienen dados por:

$$\langle\psi_1|\mathcal{H}_E|\psi_1\rangle = E(^4F) = 3A-30B, \qquad \langle\psi_1|\mathcal{V}|\psi_1\rangle = -(3/2)\Delta_I$$

$$\langle\psi_2|\mathcal{H}_E|\psi_2\rangle = E(^4G) = 3A-10B, \qquad \langle\psi_2|\mathcal{V}|\psi_2\rangle = (65/22)\Delta_I$$

$$\langle\psi_3|\mathcal{H}_E|\psi_3\rangle = E(^4I) = 3A-65B, \qquad \langle\psi_3|\mathcal{V}|\psi_3\rangle = (50/11)\Delta_I \ ,$$

mientras que los elementos no diagonales de $\mathcal{V}$ los podemos determinar con ayuda de la ecuación (VIII.6.5), utilizando los elementos de matriz reducidos correspondientes que se encuentran en la tabla VIII.7. Los elementos calculados por este procedimiento son los siguientes:

$$\langle\psi_1|\mathcal{V}|\psi_2\rangle = \sum_{M_L}\sum_{M'_L} B(G,3)_{\lambda M_L}\cdot B(G,4)_{\lambda',M'_L}\cdot\langle r^6\rangle\cdot$$

$$\cdot\langle 3\ 3/2\ 3/2; f^3\|Y_6\|4\ 3/2\ 3/2; f^3\rangle A_{6,M_L-M'_L}\cdot C(463; M_L\ M_L-M'_L)=$$

$$= -(21/2\sqrt{11})\Delta_I$$

$$\langle\psi_1|\mathcal{V}|\psi_3\rangle = \sum_{M_L}\sum_{M'_L} B(G,3)_{\lambda M_L}\cdot B(G,6)_{\lambda',M'_L}\cdot\langle r^6\rangle\cdot$$

$$\cdot\langle 3\ 3/2\ 3/2; f^3\|Y_6\|6\ 3/2\ 3/2; f^3\rangle A_{6,M_L-M'_L}\cdot C(663; M_L\ M_L-M'_L)=$$

$$= -7\sqrt{(6/11)}\cdot\Delta_I$$

$$\langle\psi_2|\mathcal{V}|\psi_3\rangle = \sum_{M_L}\sum_{M'_L} B(G,4)_{\lambda M_L}\cdot B(G,6)_{\lambda',M'_L}\cdot\langle r^6\rangle\cdot$$

$$\cdot\langle 4\ 3/2\ 3/2; f^3\|Y_6\|6\ 3/2\ 3/2; f^3\rangle A_{6,M_L-M'_L}\cdot C(664; M_L\ M_L-M'_L)=$$

$$= (7\sqrt{6/11})\Delta_I$$

Con lo cual, el determinante secular es:

$$\begin{vmatrix} 3A-30B-(3/2)\Delta_I-E & -(21/2\sqrt{11})\Delta_I & -7\sqrt{(6/11)}\Delta_I \\ -(21/2\sqrt{11})\Delta_I & 3A-10B+(65/22)\Delta_I-E & (7\sqrt{6/11})\Delta_I \\ -7\sqrt{(6/11)}\Delta_I & (7\sqrt{6/11})\Delta_I & 3A-65B+(50/11)\Delta_I-E \end{vmatrix} = 0$$

Las funciones propias y energías obtenidas para A=B=0 son:

$$\Phi_1 = \frac{\sqrt{3}}{2}\Psi_1 + \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{11}}\Psi_2 + \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{11}}\Psi_3, \qquad E_1 = -5\Delta_I = E(t_2^2 g)$$

$$\Phi_2 = \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{11}}\Psi_2 - \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{11}}\Psi_3, \qquad E_2 = 2\Delta_I = E(t_2 g^2)$$

$$\Phi_3 = -\frac{1}{2}\Psi_1 + \frac{3}{2\sqrt{11}}\Psi_2 + \frac{\sqrt{6}}{\sqrt{11}}\Psi_3, \qquad E_3 = 9\Delta_I = E(g^3)$$

Estas funciones nos proporcionan las siguientes energías en el caso $\Delta_I \gg A,B$:

$$E_1 = -5\Delta_I+(3/4)E(^4F)+(3/44)E(^4G)+(2/11)E(^4I) = -5\Delta_I+3A-35B$$

$$E_2 = 2\Delta_I+(8/11)E(^4G)+(3/11)E(^4I) = 2\Delta_I+3A-25B$$

$$E_3 = 9\Delta_I+(1/4)E(^4F)+(9/44)E(^4G)+(6/11)E(^4I) = 9\Delta_I+3A-45B$$

Debido al hecho de que los tres términos no pueden cruzarse por tener la misma simetría [La 72], el de mayor energía irá desde ^4G hasta g^3, el de menor energía va desde ^4I hasta $t_2^2 g$ y el intermedio desde ^4F hasta $t_2 g$. El diagrama de correlación se ha construido resolviendo de forma numérica el determinante secular para diversas intensidades del campo cristalino y de la repulsión electónica, entre las aproximaciones del campo débil y fuerte. Para ello se ha utilizado el programa que hemos denominado CURVAS,

cuyo listado puede encontrarse en el apéndice IV. Los valores numéricos obtenidos son los siguientes:

Δ_I/B	E_1	E_2	E_3	B/Δ_I	E_1	E_2	E_3
0.0	-65.00	-30.00	-10.00	0.0	-5.00	2.00	9.00
0.1	-64.55	-30.15	-9.70	0.1	-8.79	-1.00	5.29
0.2	-64.12	-30.29	-9.39	0.2	-13.24	-4.76	3.00
0.3	-63.71	-30.42	-9.06	0.3	-18.37	-8.54	1.41
0.4	-63.32	-30.55	-8.73	0.4	-24.00	-12.08	0.08
0.5	-62.94	-30.66	-8.39	0.5	-29.95	-15.43	-1.12
0.6	-62.59	-30.77	-8.04	0.6	-36.08	-18.66	-2.26
0.7	-62.25	-30.86	-7.68	0.7	-42.32	-21.82	-3.36
0.8	-61.93	-30.95	-7.31	0.8	-48.63	-24.93	-4.44
0.9	-61.64	-31.02	-6.94	0.9	-54.98	-28.02	-5.50
1.0	-61.37	-31.08	-6.55	1.0	-61.37	-31.08	-6.55

El diagrama de correlación puede encontrarse en la figura VIII.3.

Términos ^4H:

Los elementos de matriz de $\mathcal{H}_E$ y los diagonales de $\mathcal{V}$ son los siguientes:

$$\langle\psi_1|\mathcal{H}_E|\psi_1\rangle = E(^4D) = 3A+25B, \qquad \langle\psi_1|\mathcal{V}|\psi_1\rangle = 0$$

$$\langle\psi_2|\mathcal{H}_E|\psi_2\rangle = E(^4G) = 3A-10B, \qquad \langle\psi_2|\mathcal{V}|\psi_2\rangle = -(26/11)\Delta_I$$

$$\langle\psi_3|\mathcal{H}_E|\psi_3\rangle = E(^4I) = 3A-65B, \qquad \langle\psi_3|\mathcal{V}|\psi_3\rangle = (15/11)\Delta_I$$

Para obtener los elementos no diagonales de $\mathcal{V}$ utilizamos los obtenidos para los términos ^1H de la configuración f^2, del mismo modo que hemos hecho para los términos ^4A:

$$\langle \psi_1, f^3 | V | \psi_2, f^3 \rangle = \frac{\langle 2\ 3/2\ 3/2; f^3 \| Y_6 \| 4\ 3/2\ 3/2; f^3 \rangle}{\langle 2\ 0\ 0; f^2 \| Y_6 \| 4\ 0\ 0; f^2 \rangle} \langle \psi_1, f^2 | V | \psi_2, f^2 \rangle =$$

$$= 4\sqrt{(6/11)} \cdot \Delta_I$$

$$\langle \psi_1, f^3 | V | \psi_3, f^3 \rangle = \frac{\langle 3\ 3/2\ 3/2; f^3 \| Y_6 \| 6\ 3/2\ 3/2; f^3 \rangle}{\langle 3\ 0\ 0; f^2 \| Y_6 \| 6\ 0\ 0; f^2 \rangle} \langle \psi_1, f^2 | V | \psi_2, f^2 \rangle =$$

$$= \sqrt{(14/11)} \cdot \Delta_I$$

$$\langle \psi_1, f^3 | V | \psi_2, f^3 \rangle = \frac{\langle 0\ 3/2\ 3/2; f^3 \| Y_6 \| 6\ 3/2\ 3/2; f^3 \rangle}{\langle 0\ 0\ 0; f^2 \| Y_6 \| 6\ 0\ 0; f^2 \rangle} \langle \psi_1, f^2 | V | \psi_2, f^2 \rangle =$$

$$= -(4\sqrt{21/11}) \cdot \Delta_I$$

Con lo que el determinante secular es:

$$\begin{vmatrix} 3A+25B-E & 4\sqrt{(6/11)}\Delta_I & \sqrt{(14/11)}\Delta_I \\ 4\sqrt{(6/11)}\Delta_I & 3A-10B-(26/11)\Delta_I-E & -(4\sqrt{21/11})\Delta_I \\ \sqrt{(14/11)}\Delta_I & -(4\sqrt{21/11})\Delta_I & 3A-65B+(15/11)\Delta_I-E \end{vmatrix} = 0$$

Sus funciones y valores propios para A=B=0 son:

$$\Phi_1 = -\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{7}}\psi_1 + \frac{4\sqrt{3}}{\sqrt{77}}\psi_2 + \frac{1}{\sqrt{11}}\psi_3, \qquad E_1 = -5\Delta_I = E(t_2^2 g)$$

$$\Phi_2 = -\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{7}}\psi_1 - \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{77}}\psi_2 + \frac{\sqrt{6}}{\sqrt{11}}\psi_3, \qquad E_2 = 2\Delta_I = E(t_2 g^2)$$

$$\phi_3 = -\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{7}}\psi_1 - \frac{3\sqrt{3}}{\sqrt{77}}\psi_2 - \frac{2}{\sqrt{11}}\psi_3, \qquad E_3 = 2\Delta_I = E(t_2g^2)$$

Con lo cual, el término ^4H de mayor energía estará representado por una linea desde ^4D hasta t_2g^2, el de menor energía desde ^4I hasta t_2^2g y el restante desde ^4G hasta t_2g^2.

La energías que se obtienen de las anteriores autofunciones en el caso $\Delta_I \gg A,B$ son:

$$E_1 = -5\Delta_I + (2/7)E(^4D) + (48/77)E(^4G) + (1/11)E(^4I) = -5\Delta_I + 3A - 5B$$

$$E_2 = 2\Delta_I + (3/7)E(^4D) + (2/77)E(^4G) + (6/11)E(^4I) = 2\Delta_I + 3A - 25B$$

$$E_3 = 2\Delta_I + (2/7)E(^4D) + (27/77)E(^4G) + (4/11)E(^4I) = 2\Delta_I + 3A - 20B$$

La resolución numérica del determinante secular mediante el programa CURVAS nos proporciona los siguientes resultados:

Δ_I/B	E_1	E_2	E_3	B/Δ_I	E_1	E_2	E_3
0.0	-65.00	-10.00	25.00	0.0	-5.00	2.00	2.00
0.1	-64.86	-10.24	25.00	0.1	-6.86	-2.88	3.75
0.2	-64.73	-10.48	25.01	0.2	-12.18	-4.69	5.88
0.3	-64.60	-10.72	25.02	0.3	-18.44	-5.73	8.17
0.4	-64.46	-10.97	25.04	0.4	-24.84	-6.69	10.53
0.5	-64.33	-11.23	25.06	0.5	-31.29	-7.65	12.95
0.6	-64.20	-11.48	25.09	0.6	-37.76	-8.62	15.38
0.7	-64.08	-11.74	25.12	0.7	-44.24	-9.59	17.83
0.8	-63.95	-12.00	25.16	0.8	-50.73	-10.57	20.30
0.9	-63.83	-12.27	25.20	0.9	-57.21	-11.55	22.77
1.0	-63.71	-12.53	25.24	1.0	-63.71	-12.53	25.24

con los cuales se ha contruido el diagrama de correlación que se puede encontrar en la figura X.4.

CONFIGURACION f^4

Términos ^5A:

Los elementos de matriz son:

$$\langle\psi_1|\mathcal{H}_E|\psi_1\rangle = E(^5S) = 6A-60B, \qquad \langle\psi_1|\mathcal{V}|\psi_1\rangle = 0$$

$$\langle\psi_2|\mathcal{H}_E|\psi_2\rangle = E(^5I) = 6A-95B, \qquad \langle\psi_2|\mathcal{V}|\psi_2\rangle = 10\Delta_I$$

Podemos aqui aprovechar los cálculos ya realizados, bien en los términos ^4A de f^3 o en los ^1A de f^2, para determinar el elemento no diagonal de $\mathcal{V}$:

$$\langle\psi_1, f^4|\mathcal{V}|\psi_2, f^4\rangle = \frac{\langle 0\ 2\ 2; f^4\|Y_6\|6\ 2\ 2; f^4\rangle}{\langle 0\ 0\ 0; f^2\|Y_6\|6\ 0\ 0; f^2\rangle}\ \langle\psi_1, f^2|\mathcal{V}|\psi_2, f^2\rangle = (2\sqrt{6})\Delta_I$$

Con lo que el determinante secular es:

$$\begin{vmatrix} 6A-60B-E & 2\sqrt{6}\Delta_I \\ 2\sqrt{6}\Delta_I & 6A-95B+10\Delta_I-E \end{vmatrix} = 0$$

Siendo sus soluciones:

$$E_1 = 6A-(155/2)B+5\Delta_I+R/2 \qquad \text{(VIII.6.14)}$$

$$E_2 = 6A-(155/2)B+5\Delta_I-R/2$$

donde

$$R = \sqrt{1225B^2-700B\Delta_I+196\Delta_I^2}$$

Las funciones y valores propios para A=B=0 son:

$$\phi_1 = \frac{1}{\sqrt{7}}\psi_1 + \frac{\sqrt{6}}{\sqrt{7}}\psi_2, \qquad E_1 = 12\Delta_I = E(g^4)$$

$$\phi_2 = \frac{\sqrt{6}}{\sqrt{7}}\psi_1 - \frac{1}{\sqrt{7}}\psi_2, \qquad E_2 = -2\Delta_I = E(t_2^2 g^2)$$

Un término unirá ^5S con g^4 y el otro ^5I con $t_2^2 g^2$, tal como puede verse en la figura VIII.5.

Con las anteriores funciones obtenemos las siguientes energías para el caso $\Delta_I \gg A, B$:

$$E_1 = 12\Delta_I + (1/7)E(^5S) + (6/7)E(^5I) = 12\Delta_I + 6A - 90B$$

$$E_2 = -2\Delta_I + (6/7)E(^5S) + (1/7)E(^5I) = -2\Delta_I + 6A - 65B$$

Término $^5T_1$:

Su energía es

$$E = \langle\psi_1|\mathcal{H}_E + \mathcal{V}|\psi_1\rangle = E(^5I) + 5\Delta_I = 6A - 95B + 5\Delta_I \,, \qquad \text{(VIII.6.15)}$$

que corresponde a la ecuación de una recta que une al multiplete ^5I con el nivel $t_2^1 g^3$ (figura VIII.6).

Término $^5T_2$:

$$E = \langle\psi_1|\mathcal{H}_E + \mathcal{V}|\psi_1\rangle = E(^5F) - 2\Delta_I \,, \qquad \text{(VIII.6.16)}$$

por lo que estará representado por una recta que une ^5F con $t_2^2 g^2$ (figura VIII.6).

Términos ^5G:

Los elementos de matriz son:

$$\langle\psi_1|\mathcal{H}_E|\psi_1\rangle = E(^5F) = 6A-60B, \qquad \langle\psi_1|\mathcal{V}|\psi_1\rangle = (3/2)\Delta_I$$

$$\langle\psi_2|\mathcal{H}_E|\psi_2\rangle = E(^5G) = 6A-40B, \qquad \langle\psi_2|\mathcal{V}|\psi_2\rangle = -(65/22)\Delta_I$$

$$\langle\psi_3|\mathcal{H}_E|\psi_3\rangle = E(^5I) = 6A-95B, \qquad \langle\psi_3|\mathcal{V}|\psi_3\rangle = -(50/11)\Delta_I$$

Aprovechando los cálculos realizados en los términos ^4G de f^3, para calcular los elementos de matriz no diagonales de $\mathcal{V}$, obtenemos:

$$\langle\psi_1, f^4|\mathcal{V}|\psi_2, f^4\rangle = \frac{\langle 3\ 2\ 2; f^4\|Y_6\|4\ 2\ 2; f^4\rangle}{\langle 3\ 3/2\ 3/2; f^3\|Y_6\|4\ 3/2\ 3/2; f^3\rangle}\ \langle\psi_1, f^3|\mathcal{V}|\psi_2, f^3\rangle =$$

$$= \frac{21}{2\sqrt{11}}\ \Delta_I$$

$$\langle\psi_1, f^4|\mathcal{V}|\psi_3, f^4\rangle = \frac{\langle 3\ 2\ 2; f^4\|Y_6\|6\ 2\ 2; f^4\rangle}{\langle 3\ 3/2\ 3/2; f^3\|Y_6\|6\ 3/2\ 3/2; f^3\rangle}\ \langle\psi_1, f^3|\mathcal{V}|\psi_3, f^3\rangle =$$

$$= -\frac{7\sqrt{6}}{\sqrt{11}}\ \Delta_I$$

$$\langle\psi_2, f^4|\mathcal{V}|\psi_3, f^4\rangle = \frac{\langle 4\ 2\ 2; f^4\|Y_6\|6\ 2\ 2; f^4\rangle}{\langle 4\ 3/2\ 3/2; f^3\|Y_6\|6\ 3/2\ 3/2; f^3\rangle}\ \langle\psi_2, f^3|\mathcal{V}|\psi_3, f^3\rangle =$$

$$= \frac{7\sqrt{6}}{11}\ \Delta_I$$

Con lo que el determinante secular es:

$$\begin{vmatrix} 6A-60B+(3/2)\Delta_I-E & (21/2\sqrt{11})\Delta_I & -7\sqrt{(6/11)}\Delta_I \\ (21/2\sqrt{11})\Delta_I & 6A-40B-(65/22)\Delta_I-E & 7(\sqrt{6/11})\Delta_I \\ -7\sqrt{(6/11)}\Delta_I & 7(\sqrt{6/11})\Delta_I & 6A-95B-(50/11)\Delta_I-E \end{vmatrix} = 0$$

Que tiene las siguientes soluciones para A=B=0:

$$\phi_1 = \frac{\sqrt{3}}{2}\psi_1 + \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{44}}\psi_2 - \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{11}}\psi_3, \qquad E_1 = 5\Delta_I = E(t_2^1 g^3)$$

$$\phi_2 = \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{11}}\psi_2 + \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{11}}\psi_3, \qquad E_2 = -2\Delta_I = E(t_2^2 g^2)$$

$$\phi_3 = \frac{1}{2}\psi_1 - \frac{3}{\sqrt{44}}\psi_2 + \frac{\sqrt{6}}{\sqrt{11}}\psi_3, \qquad E_3 = -9\Delta_I = E(t_2^3 g^1)$$

Con lo cual, estos tres términos unirán ^5G, ^5F y ^5I con los niveles $t_2^1 g^3$, $t_2^2 g^2$ y $t_2^3 g^1$ respectivamente, tal como puede verse en la figura VIII.7.

Las anteriores funciones nos proporcionan las siguientes energías para $\Delta_I \gg A,B$:

$$E_1 = 5\Delta_I + 3A - 65B$$

$$E_2 = -2\Delta_I + 3A - 55B$$

$$E_3 = -9\Delta_I + 3A - 90B$$

La resolución numérica del determinante secular nos ha proporcionado los siguientes resultados:

Δ_I/B	E_1	E_2	E_3	B/Δ_I	E_1	E_2	E_3
0.0	-40.00	-60.00	-95.00	0.0	5.00	-2.00	-9.00
0.1	-40.29	-59.85	-95.46	0.1	-1.24	-7.20	-17.05
0.2	-40.57	-59.69	-95.94	0.2	-7.00	-12.22	-25.78
0.3	-40.83	-59.53	-96.43	0.3	-12.24	-17.44	-34.81
0.4	-41.09	-59.37	-96.94	0.4	-17.025	-22.97	-44.01
0.5	-41.33	-59.20	-97.46	0.5	-21.50	-28.71	-53.29
0.6	-41.56	-59.04	-97.99	0.6	-25.80	-34.57	-62.62
0.7	-41.77	-58.88	-98.54	0.7	-30.00	-40.50	-72.00
0.8	-41.97	-58.72	-99.10	0.8	-34.14	-46.46	-81.40
0.9	-42.16	-58.57	-99.67	0.9	-38.28	-52.43	-90.82
1.0	-42.33	-58.42	-100.25	1.0	-42.33	-58.42	-100.25

con los cuales se ha construido el diagrama de correlación (figura VIII.7).

Términos ^5H:

Los elementos de matriz son:

$$\langle\psi_1|\mathcal{H}_E|\psi_1\rangle = E(^5D) = 6A-5B, \qquad \langle\psi_1|\mathcal{V}|\psi_1\rangle = 0$$

$$\langle\psi_2|\mathcal{H}_E|\psi_2\rangle = E(^5G) = 6A-40B, \qquad \langle\psi_2|\mathcal{V}|\psi_2\rangle = (26/11)\Delta_I$$

$$\langle\psi_3|\mathcal{H}_E|\psi_3\rangle = E(^5I) = 6A-95B, \qquad \langle\psi_3|\mathcal{V}|\psi_3\rangle = -(15/11)\Delta_I$$

Los elementos no diagonales de $\mathcal{V}$ los calculamos a partir de los correspondientes a los términos ^4H de f^3:

$$\langle\psi_1, f^4|\mathcal{V}|\psi_2, f^4\rangle = \frac{\langle 2\ 2\ 2; f^4\|Y_6\|4\ 2\ 2; f^4\rangle}{\langle 2\ 3/2\ 3/2; f^3\|Y_6\|4\ 3/2\ 3/2; f^3\rangle}\ \langle\psi_1, f^3|\mathcal{V}|\psi_2, f^3\rangle =$$

$$= 4\sqrt{(6/11)}\cdot\Delta_I$$

$$\langle \psi_1, f^4 | \mathcal{V} | \psi_3, f^4 \rangle = \frac{\langle 2\ 2\ 2; f^4 \| Y_6 \| 6\ 2\ 2; f^4 \rangle}{\langle 2\ 3/2\ 3/2; f^3 \| Y_6 \| 6\ 3/2\ 3/2; f^3 \rangle} \langle \psi_1, f^3 | \mathcal{V} | \psi_3, f^3 \rangle =$$

$$= -\sqrt{(14/11)} \cdot \Delta_I$$

$$\langle \psi_2, f^4 | \mathcal{V} | \psi_3, f^4 \rangle = \frac{\langle 4\ 2\ 2; f^4 \| Y_6 \| 6\ 2\ 2; f^4 \rangle}{\langle 4\ 3/2\ 3/2; f^3 \| Y_6 \| 6\ 3/2\ 3/2; f^3 \rangle} \langle \psi_2, f^3 | \mathcal{V} | \psi_3, f^3 \rangle =$$

$$= -4(\sqrt{21/11}) \cdot \Delta_I$$

Siendo el determinante secular:

$$\begin{vmatrix} 6A-5B-E & 4\sqrt{(6/11)}\Delta_I & -\sqrt{(14/11)}\Delta_I \\ 4\sqrt{(6/11)}\Delta_I & 6A-40B+(26/11)\Delta_I-E & -4(\sqrt{21/11})\Delta_I \\ -\sqrt{(14/11)}\Delta_I & -4(\sqrt{21/11})\Delta_I & 6A-95B-(15/11)\Delta_I-E \end{vmatrix} = 0$$

Para A=B=0 tiene las soluciones:

$$\phi_1 = -\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{7}}\psi_1 - \frac{3\sqrt{3}}{\sqrt{77}}\psi_2 - \frac{2}{\sqrt{11}}\psi_3, \qquad E_1 = -2\Delta_I = E(t_2^2 g^2)$$

$$\phi_2 = -\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{7}}\psi_1 - \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{77}}\psi_2 + \frac{\sqrt{6}}{\sqrt{11}}\psi_3, \qquad E_2 = -2\Delta_I = E(t_2^2 g^2)$$

$$\phi_3 = -\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{7}}\psi_1 + \frac{4\sqrt{3}}{\sqrt{77}}\psi_2 + \frac{1}{\sqrt{11}}\psi_3, \qquad E_3 = 5\Delta_I = E(t_2^1 g^3)$$

Con lo que, dichos términos unirán los multipletes ^5D, ^5G y ^5I con los niveles $t_2^1 g^3$, $t_2^2 g^2$ y $t_2^2 g^2$ respectivamente (figura VIII.8).

El diagrama de correlación se ha construido con los siguientes datos, obtenidos de la resolución numérica del determinante

secular.

Δ_I/B	E_1	E_2	E_3	B/Δ_I	E_1	E_2	E_3
0.0	-95.00	-40.00	-5.00	0.0	-2.00	-2.00	5.00
0.1	-95.14	-39.76	-4.99	0.1	-11.19	-4.03	2.26
0.2	-95.27	-39.53	-4.99	0.2	-20.58	-7.00	0.58
0.3	-95.41	-39.31	-4.97	0.3	-30.03	-10.52	-0.45
0.4	-95.55	-39.09	-4.96	0.4	-39.49	-14.27	-1.23
0.5	-95.70	-38.87	-4.93	0.5	-48.97	-18.12	-1.90
0.6	-95.84	-38.66	-4.90	0.6	-58.46	-22.03	-2.51
0.7	-95.98	-38.45	-4.90	0.7	-67.94	-25.97	-3.08
0.8	-96.13	-38.25	-4.82	0.8	-77.43	-29.92	-3.64
0.9	-96.27	-38.05	-4.77	0.9	-86.93	-33.89	-4.18
1.0	-96.42	-37.86	-4.72	1.0	-96.42	-37.86	-4.72

CONFIGURACION f^5

Términos $^6T_1$

Los elementos de matriz son:

$$\langle\psi_1|\mathcal{H}_E|\psi_1\rangle = E(^6P) = 10A-45B, \qquad \langle\psi_1|\mathcal{V}|\psi_1\rangle = 0$$

$$\langle\psi_2|\mathcal{H}_E|\psi_2\rangle = E(^6H) = 10A-115B, \qquad \langle\psi_2|\mathcal{V}|\psi_2\rangle = -5\Delta_I$$

$$\langle\psi_1, f^5|\mathcal{V}|\psi_2, f^5\rangle = \frac{\langle 1\ 5/2\ 5/2; f^5\|Y_6\|5\ 5/2\ 5/2; f^5\rangle}{\langle 1\ 3/2\ 3/2; f^2\|Y_6\|5\ 3/2\ 3/2; f^2\rangle}\langle\psi_1, f^2|\mathcal{V}|\psi_2, f^2\rangle =$$

$$= -\sqrt{6}\cdot\Delta_I$$

Siendo el determinante secular:

$$\begin{vmatrix} 10A-45B-E & -\sqrt{6}\Delta_I \\ -\sqrt{6}\Delta_I & 10A-115B-5\Delta_I-E \end{vmatrix} = 0 \ ;$$

sus raices son las siguientes:

$$E_1 = 10A-80B-(5/2)\Delta_I+R/2$$

$$E_2 = 10A-80B-(5/2)\Delta_I-R/2 \ , \qquad \text{(VIII.6.17)}$$

donde

$$R = \sqrt{4900B^2+700B\Delta_I+49\Delta_I^2}$$

Para A=B=0 se obtienen las siguientes autofunciones y energías:

$$\phi_1 = \frac{1}{\sqrt{7}}\psi_1 - \frac{\sqrt{6}}{\sqrt{7}}\psi_2, \qquad E_1 = \Delta_I = E(t_2^2g^3)$$

$$\phi_2 = \frac{\sqrt{6}}{\sqrt{7}}\psi_1 + \frac{1}{\sqrt{7}}\psi_2, \qquad E_2 = -6\Delta_I = E(t_2^3g^2)$$

Los dos términos unen ^6P y ^6H con $t_2^2g^3$ y $t_2^3g^2$ respectivamente (figura VIII.9).

Términos $^6T_2$:

$$\langle\psi_1|\mathcal{H}_E|\psi_1\rangle = 10A-100B, \qquad \langle\psi_1|\mathcal{V}|\psi_1\rangle = -(4/3)\Delta_I$$

$$\langle\psi_2|\mathcal{H}_E|\psi_2\rangle = 10A-115B, \qquad \langle\psi_1|\mathcal{V}|\psi_1\rangle = (10/3)\Delta_I$$

$$\langle \psi_1, f^5 | \mathcal{V} | \psi_2, f^5 \rangle = \frac{\langle 3\ 5/2\ 5/2; f^5 \| Y_6 \| 5\ 5/2\ 5/2; f^5 \rangle}{\langle 3\ 3/2\ 3/2; f^2 \| Y_6 \| 5\ 3/2\ 3/2; f^2 \rangle} \langle \psi_1, f^2 | \mathcal{V} | \psi_2, f^2 \rangle =$$

$$= -14(\sqrt{2}/3) \cdot \Delta_I$$

Determinante secular:

$$\begin{vmatrix} 10A-100B-(4/3)\Delta_I-E & -14(\sqrt{2}/3)\Delta_I \\ -14(\sqrt{2}/3)\Delta_I & 10A-115B+(10/3)\Delta_I-E \end{vmatrix} = 0$$

Soluciones:

$$E_1 = 10A-(215/2)B+\Delta_I+R/2$$

$$E_2 = 10A-(215/2)B+\Delta_I-R/2 \ , \qquad \text{(VIII.6.18)}$$

donde:

$$R = \sqrt{225B^2+1580B\Delta_I+196\Delta_I^2}$$

Para A=B=0 se obtiene:

$$\phi_1 = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}\psi_1 - \frac{1}{\sqrt{3}}\psi_2, \qquad E_1 = 8\Delta_I = E(t_2^1 g^4)$$

$$\phi_2 = \frac{1}{\sqrt{3}}\psi_1 + \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}\psi_2, \qquad E_2 = -6\Delta_I = E(t_2^3 g^2)$$

que para $\Delta_I \gg A,B$ dan lugar a:

$$E_1 = 8\Delta_I+10A-105B$$

$$E_2 = -6\Delta_I+10A-110B$$

Ambos términos unirán ^6F y ^6H con $t_2^1 g^4$ y $t_2^3 g^2$ respectivamente (figura VIII.10).

Término ^6G:

$$E = \langle\psi_1|\mathcal{H}_E+\mathcal{V}|\psi_1\rangle = E(^6F)+\Delta_I = 10\text{-}100B+\Delta_I \ , \qquad (VIII.6.19)$$

que corresponde a una recta que une al multiplete ^6F con el nivel $t_2^2 g^3$ (figura VIII.11).

Término ^6H:

$$E = \langle\psi_1|\mathcal{H}_E+\mathcal{V}|\psi_1\rangle = E(^6H)+\Delta_I = 10A\text{-}115B+\Delta_I \ , \qquad (VIII.6.20)$$

con lo que unirá ^6H con $t_2^2 g^3$ (figura VIII.11).

CONFIGURACION f^6

Término $^7T_2$:

$$E = \langle\psi_1|\mathcal{H}_E+\mathcal{V}|\psi_1\rangle = E(^7F)+4\Delta_I = 15A\text{-}150B+4\Delta_I \ , \qquad (VIII.6.21)$$

por lo que vendrá representado por una recta que une ^7F con $t_2^2 g^4$ (figura VIII.12).

Término ^7G:

$$E = \langle\psi_1|\mathcal{H}_E+\mathcal{V}|\psi_1\rangle = E(^7F) -3\Delta_I = 15A\text{-}150B\text{-}3\Delta_I \qquad (VIII.6.22)$$

Este término une ^7F con $t_2^3 g^3$ (figura X.12).

UNIVERSIDAD DE GRANADA
7 MAYO 1991
COMISION DE DOCTORADO

CONFIGURACION f^7

Término ^8A:

$$E = \langle\psi_1|\mathcal{H}_E+\mathcal{V}|\psi_1\rangle = E(^8S) = 21A-210B, \qquad \text{(VIII.6.23)}$$

vemos que éste término no está afectado por el campo cristalino; en el diagrama de correlación está representado por una recta que une ^8S con $t_2^3g^4$ (figura VIII.13).

UNIVERSIDAD DE GRANADA
7 MAYO 1991
BIBLIOTECA DE FACULTADES

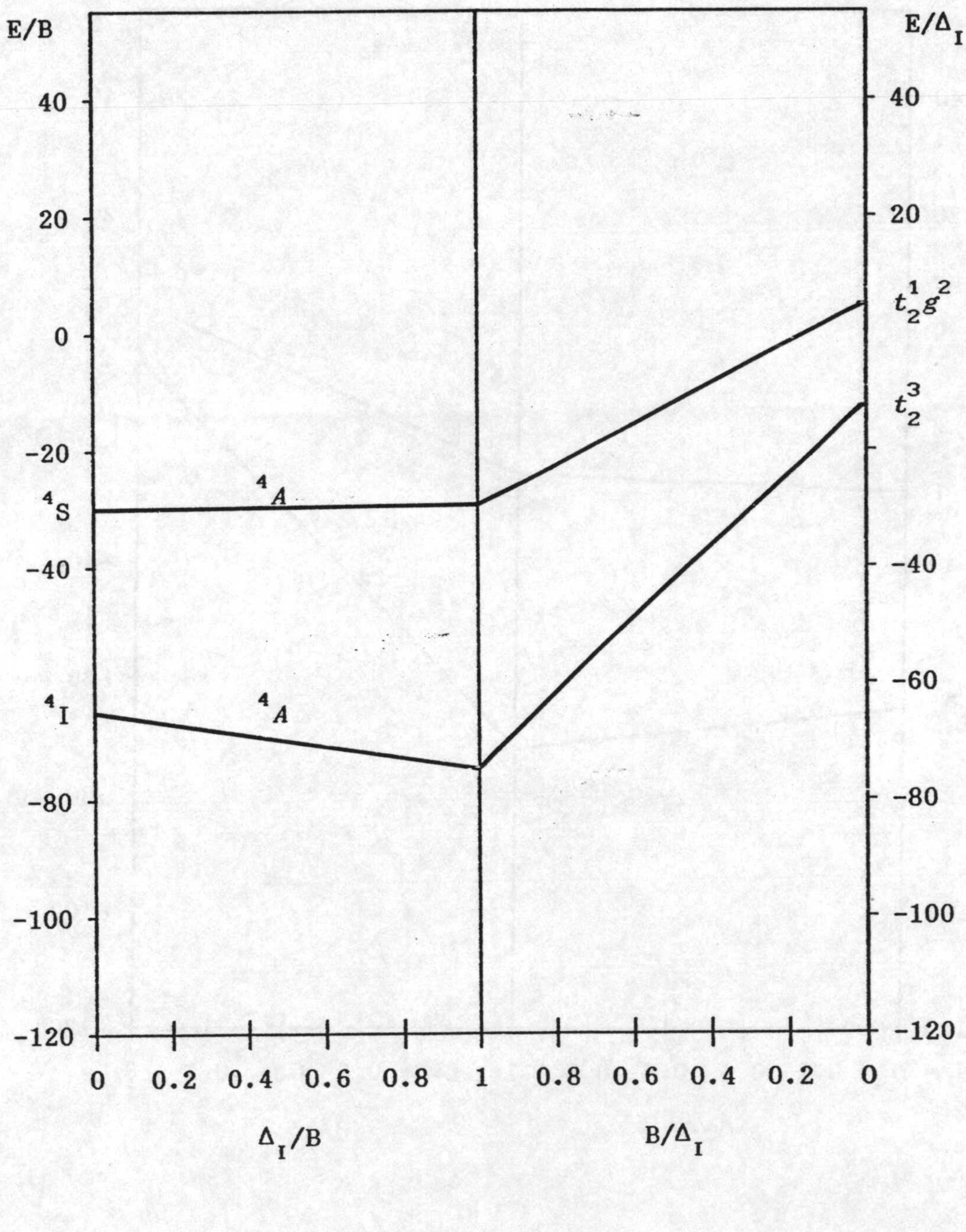


Figura VIII.1.- *Diagrama de correlación de los términos* ^4A.

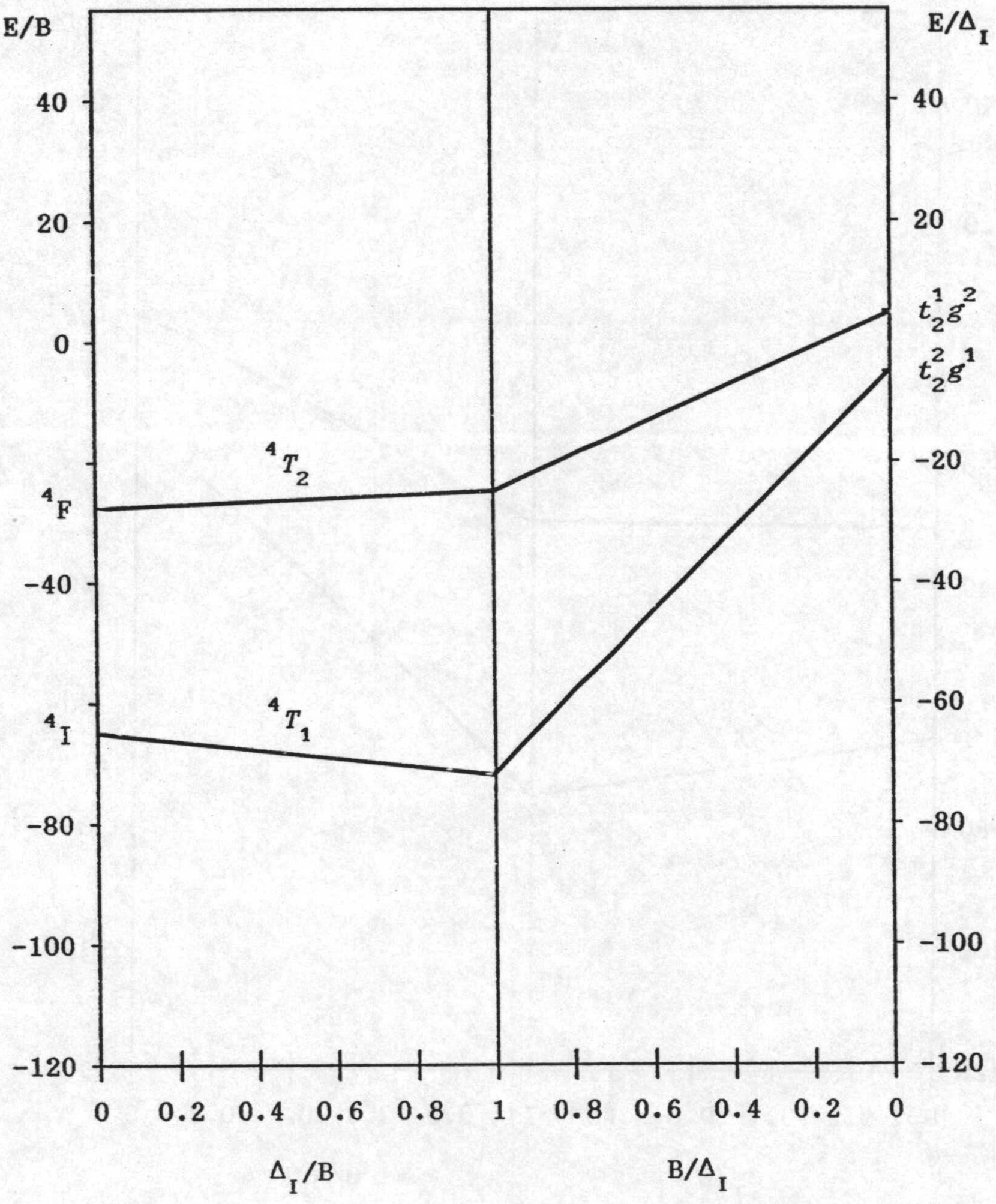


Figura VIII.2.- *Diagrama de correlación de los términos* $^4T_1$ *y* $^4T_2$.

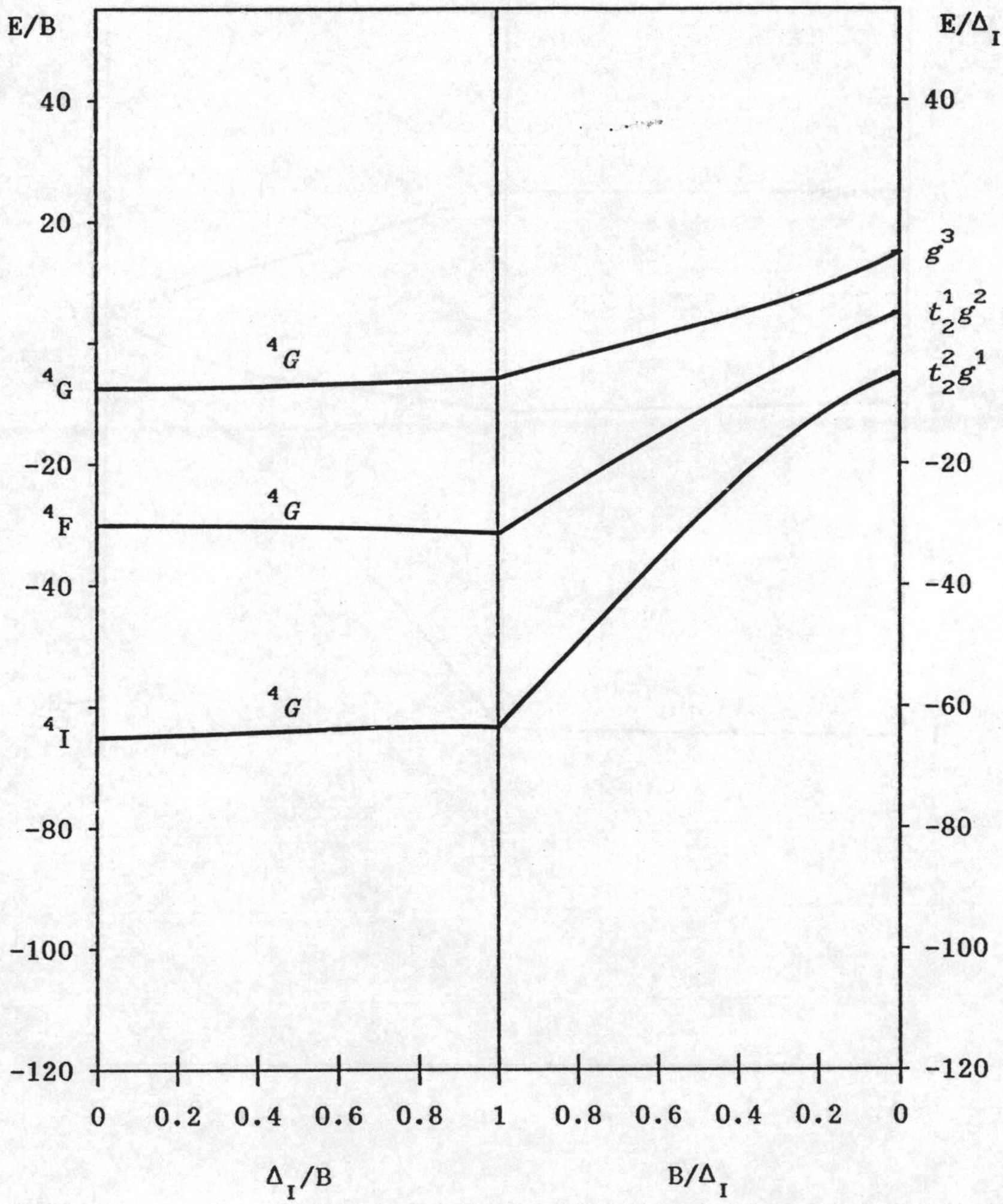


Figura VIII.3.- *Diagrama de correlación de los términos* ^4G.

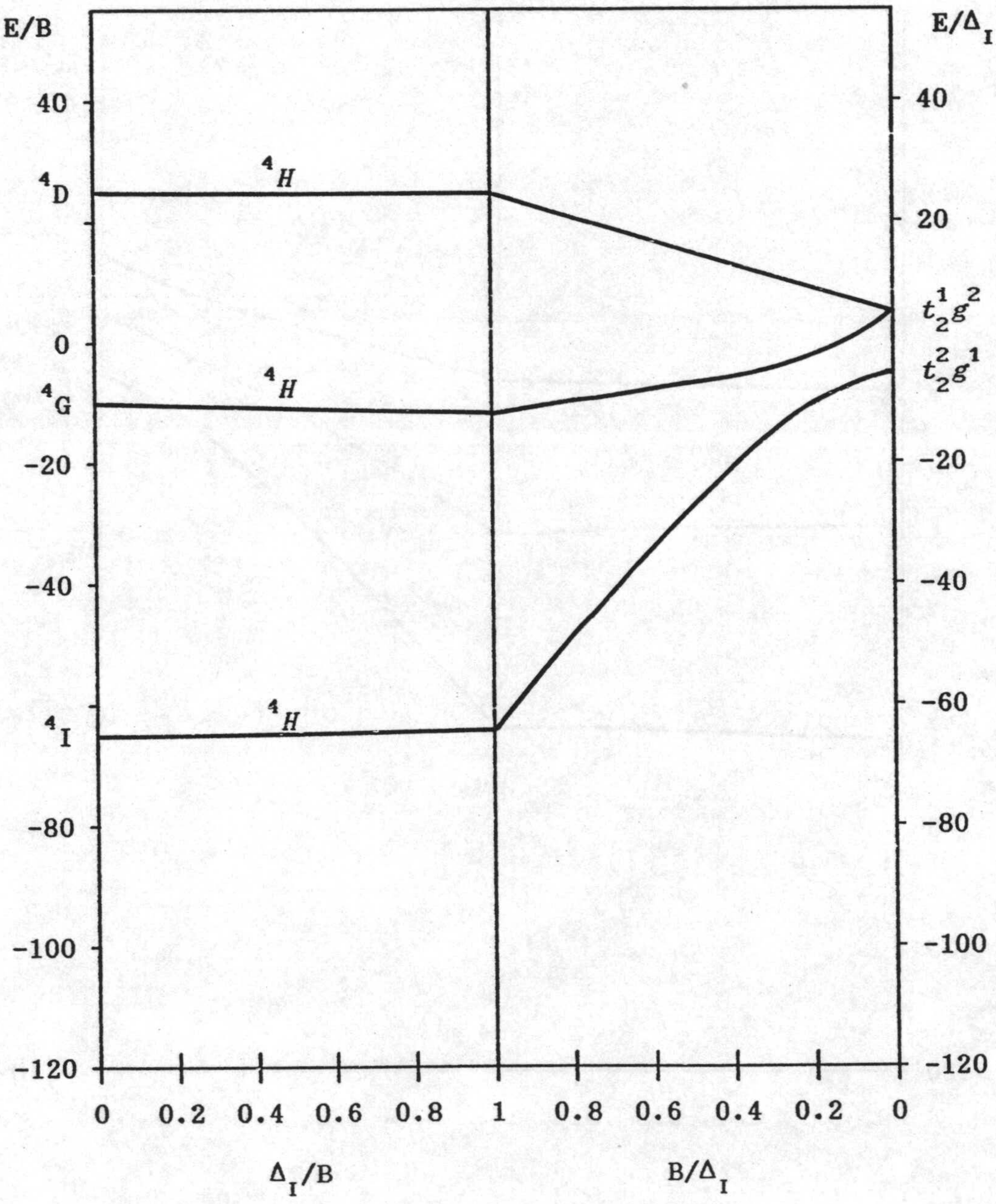


Figura VIII.4.- *Diagrama de correlación de los términos* ^4H.

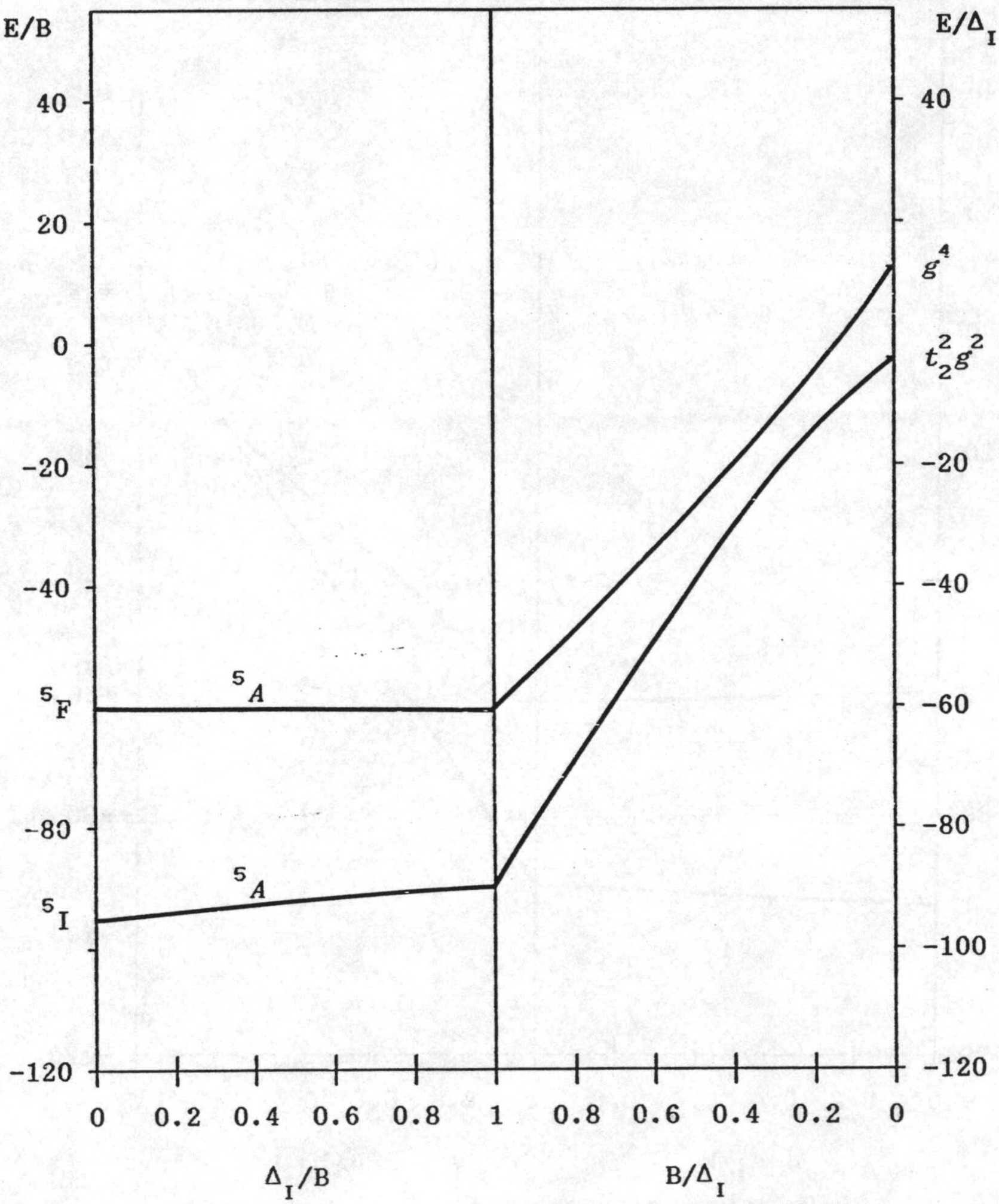


Figura VIII.5.- *Diagrama de correlación de los términos* ^5A.

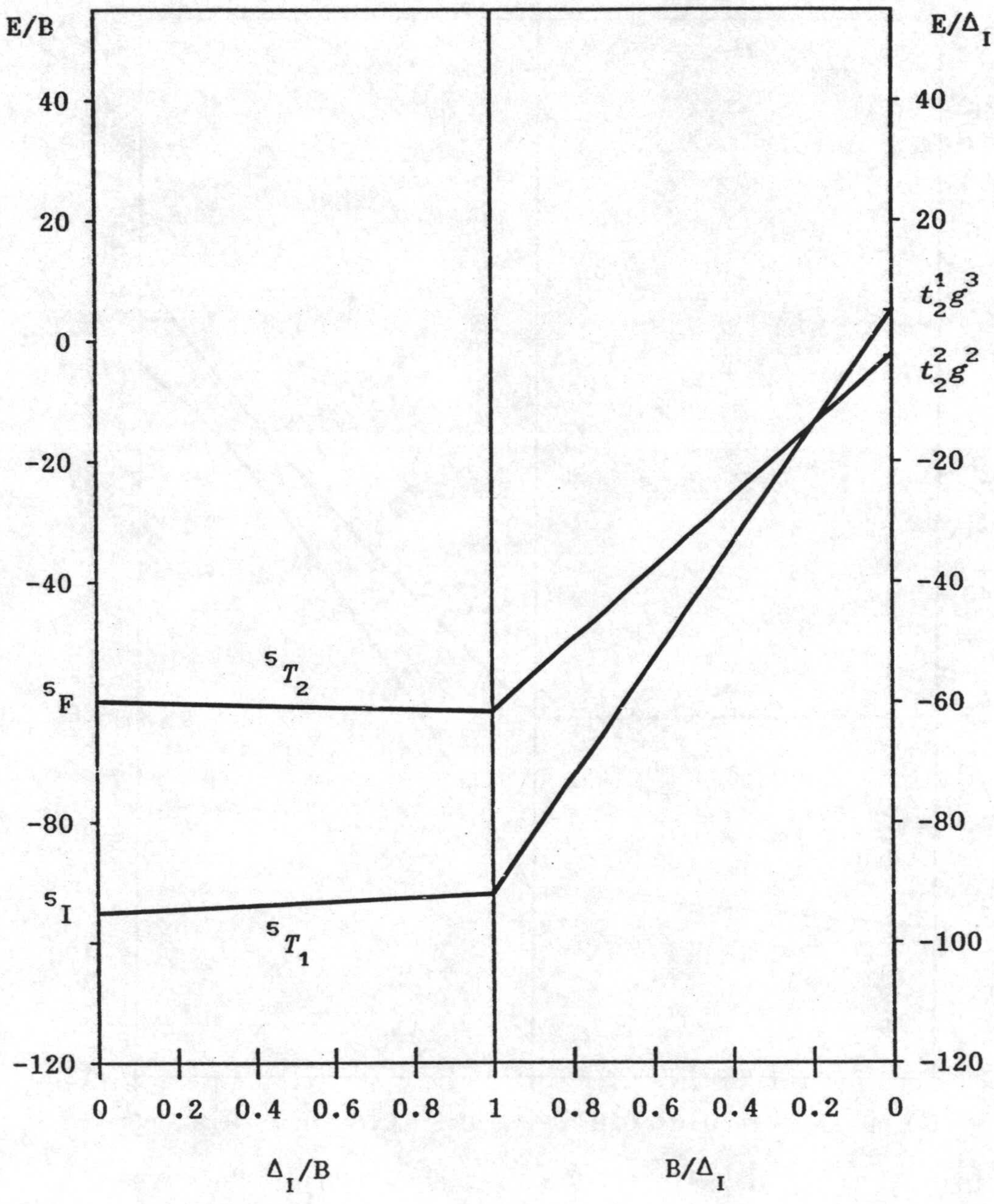


Figura VIII.6.- *Diagrama de correlación de los términos* $^5T_1$ *y* $^5T_2$.

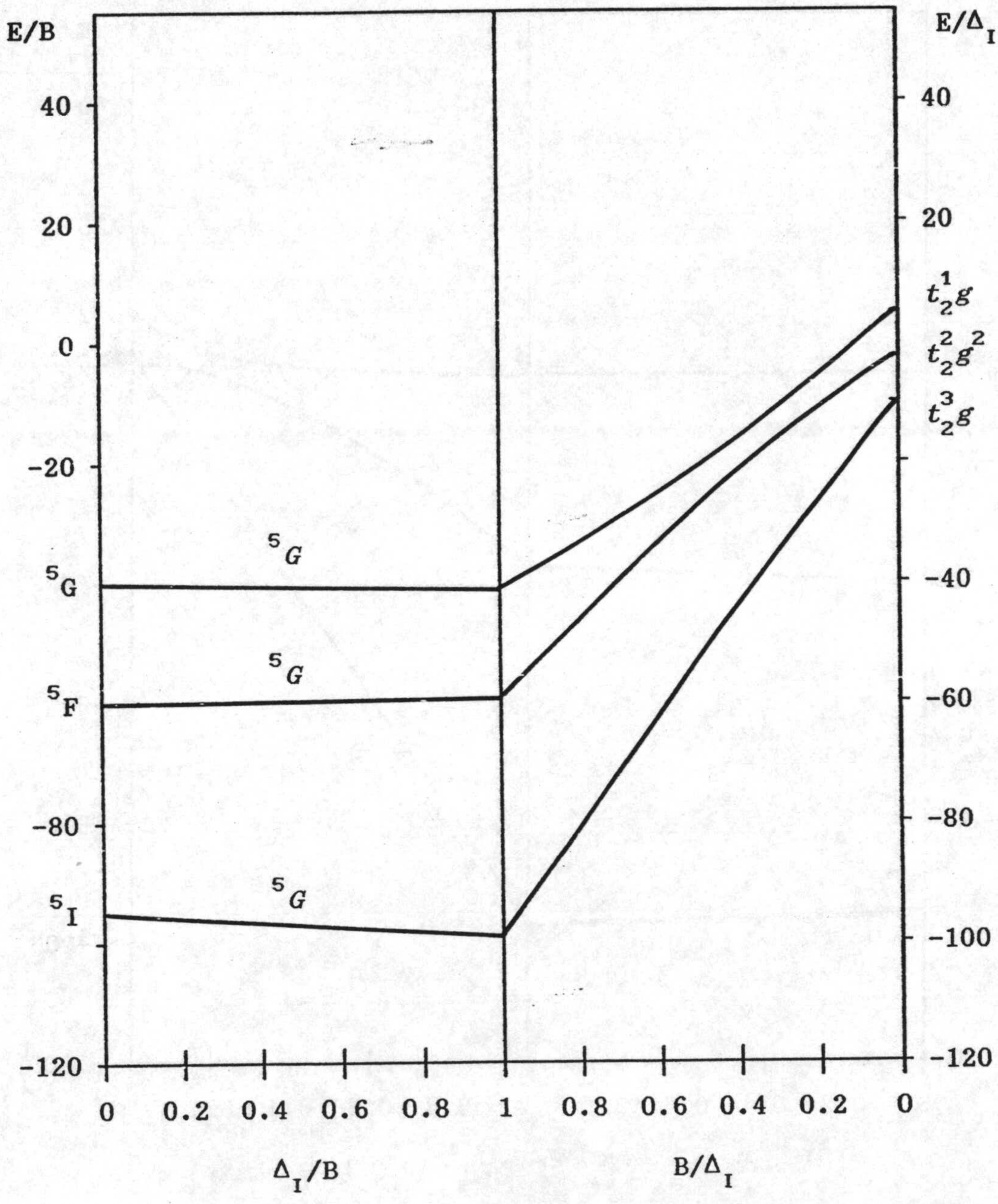


Figura VIII.7.- *Diagrama de correlación de los términos* ^5G.

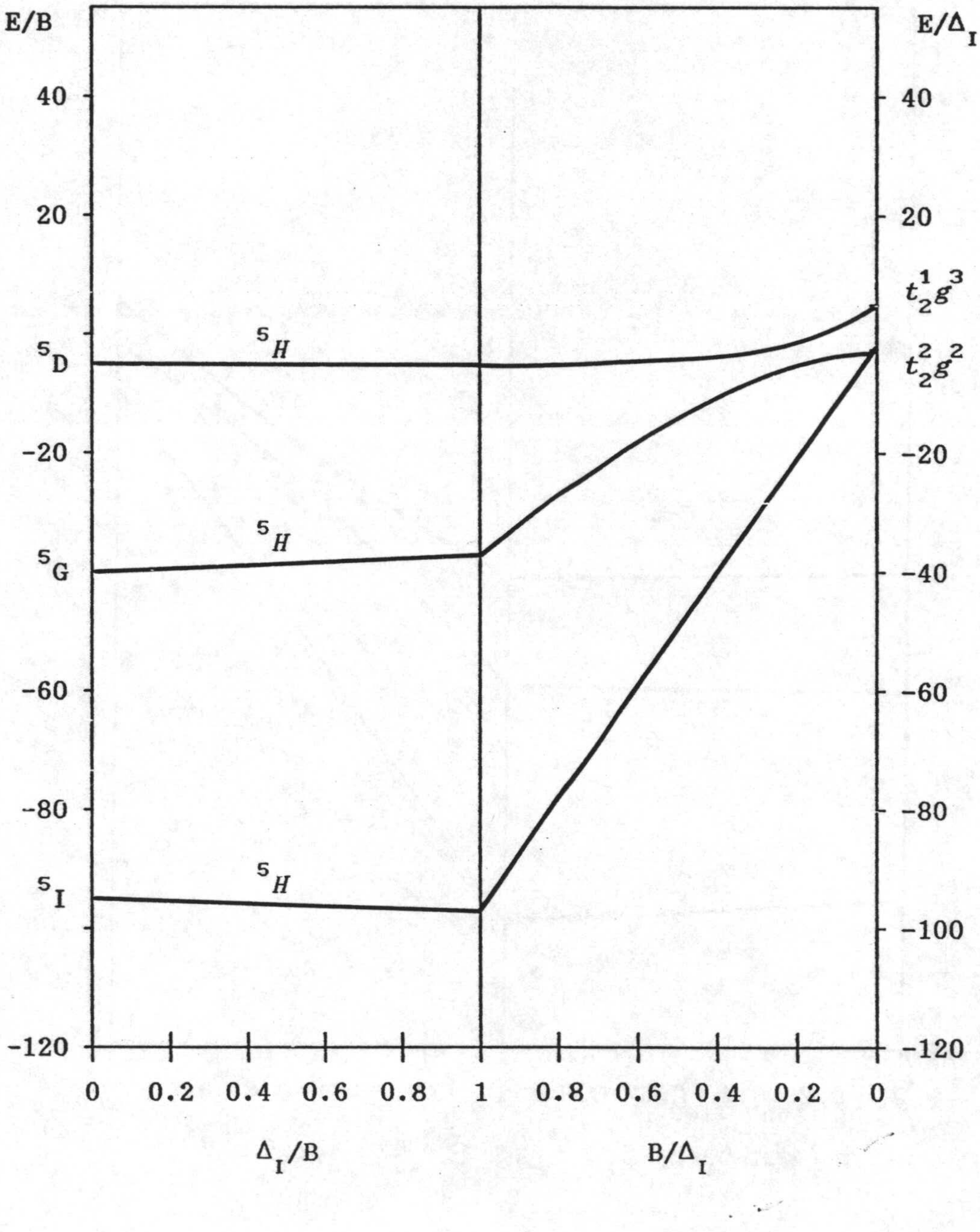


Figura VIII.8.- *Diagrama de correlación de los términos* ^5H.

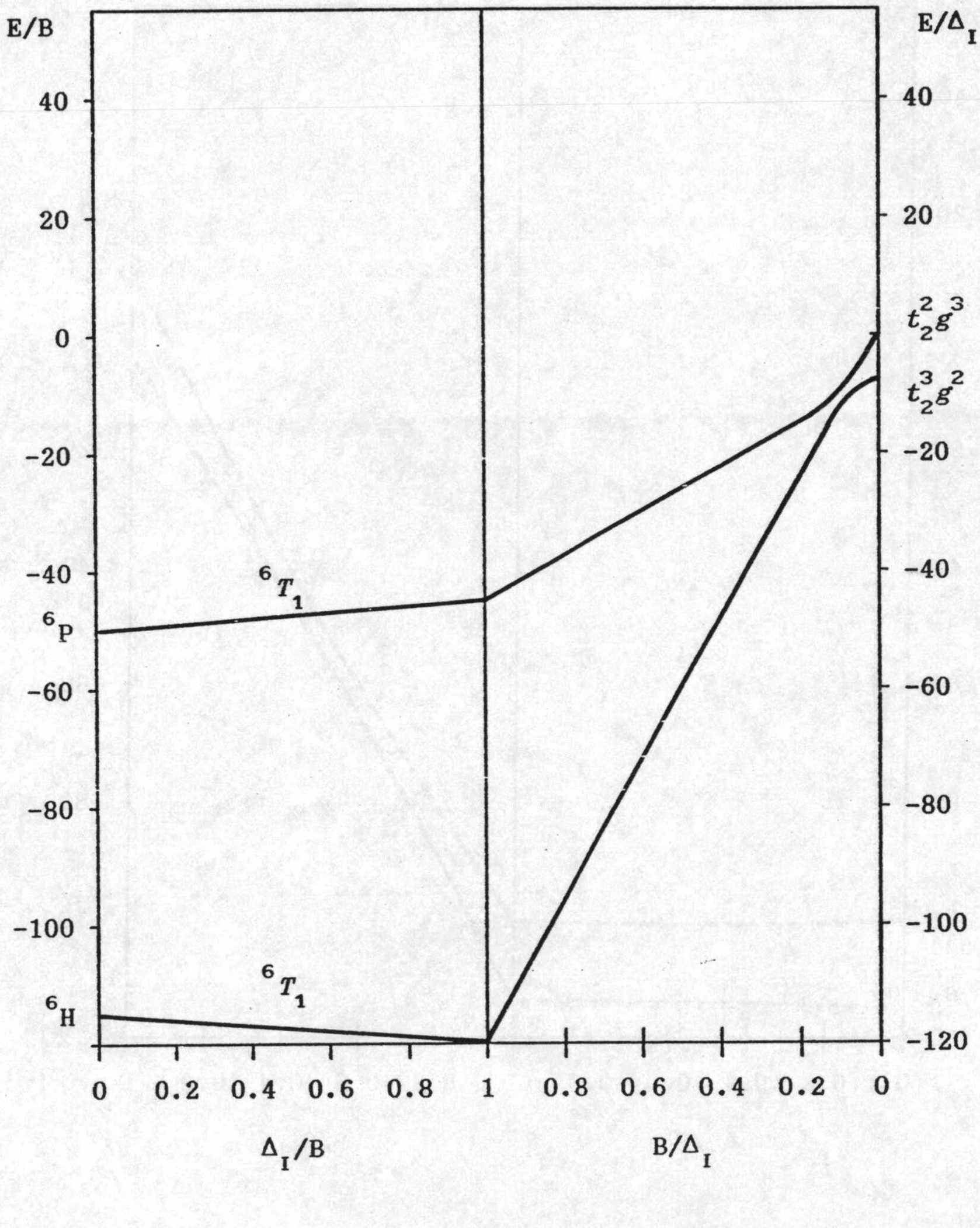


Figura VIII.9.- *Diagrama de correlación de los términos* $^6T_1$.

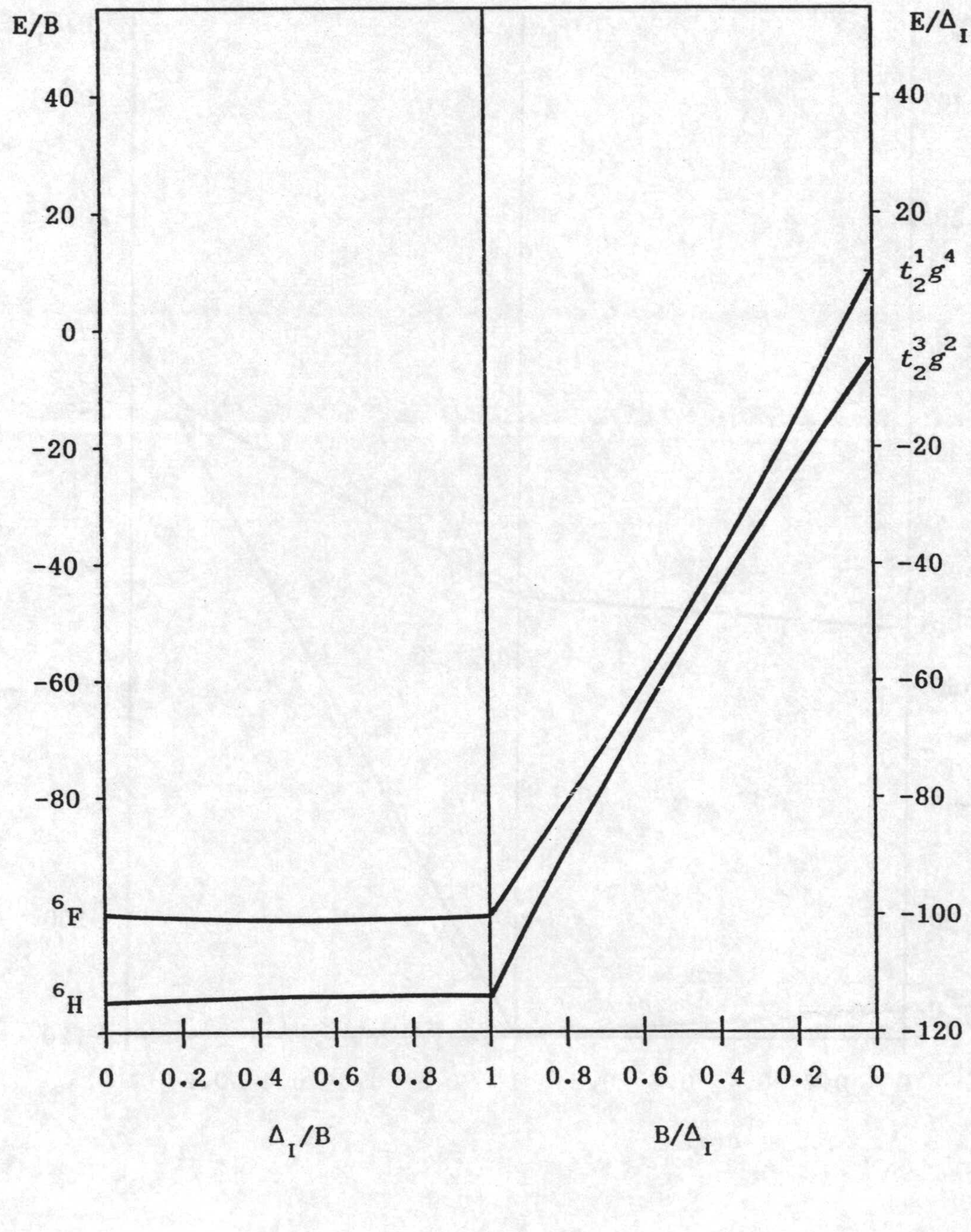


Figura VIII.10.- *Diagrama de correlación de los términos* $^6T_2$.

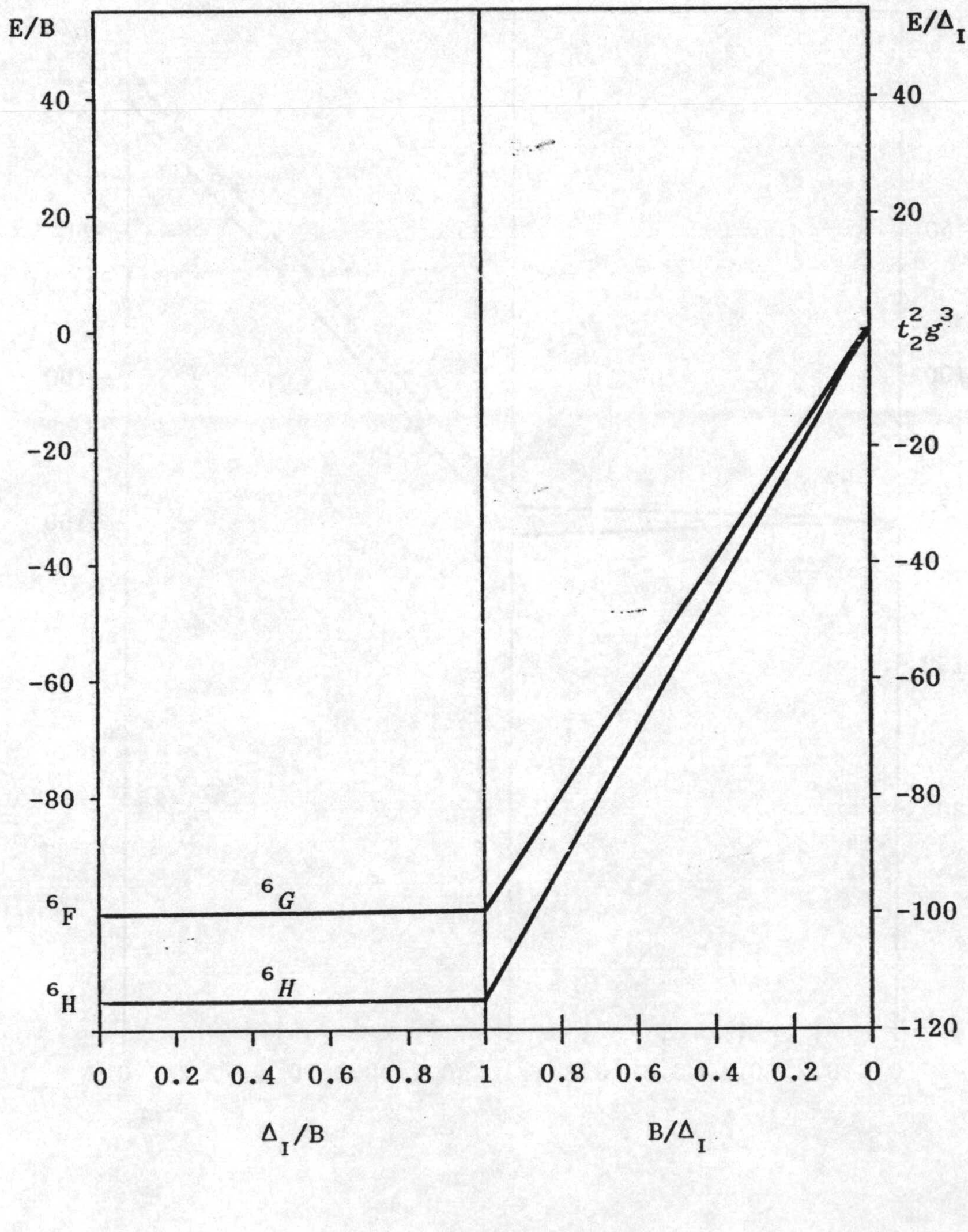


Figura VIII.11.- *Diagrama de correlación de los términos ^6G y ^6H.*

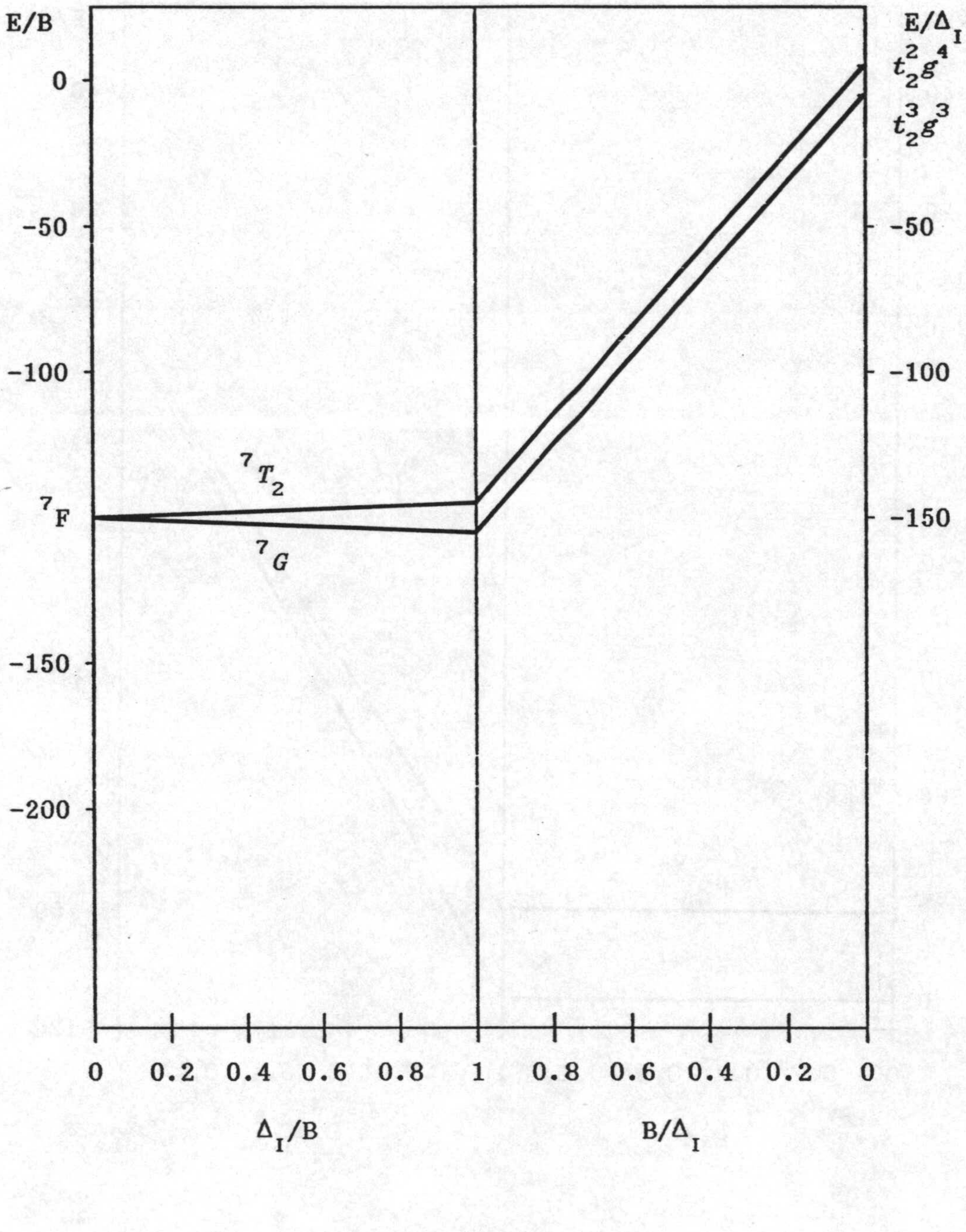


Figura VIII.12.- *Diagrama de correlación de los términos* $^7T_2$ *y* ^7G.

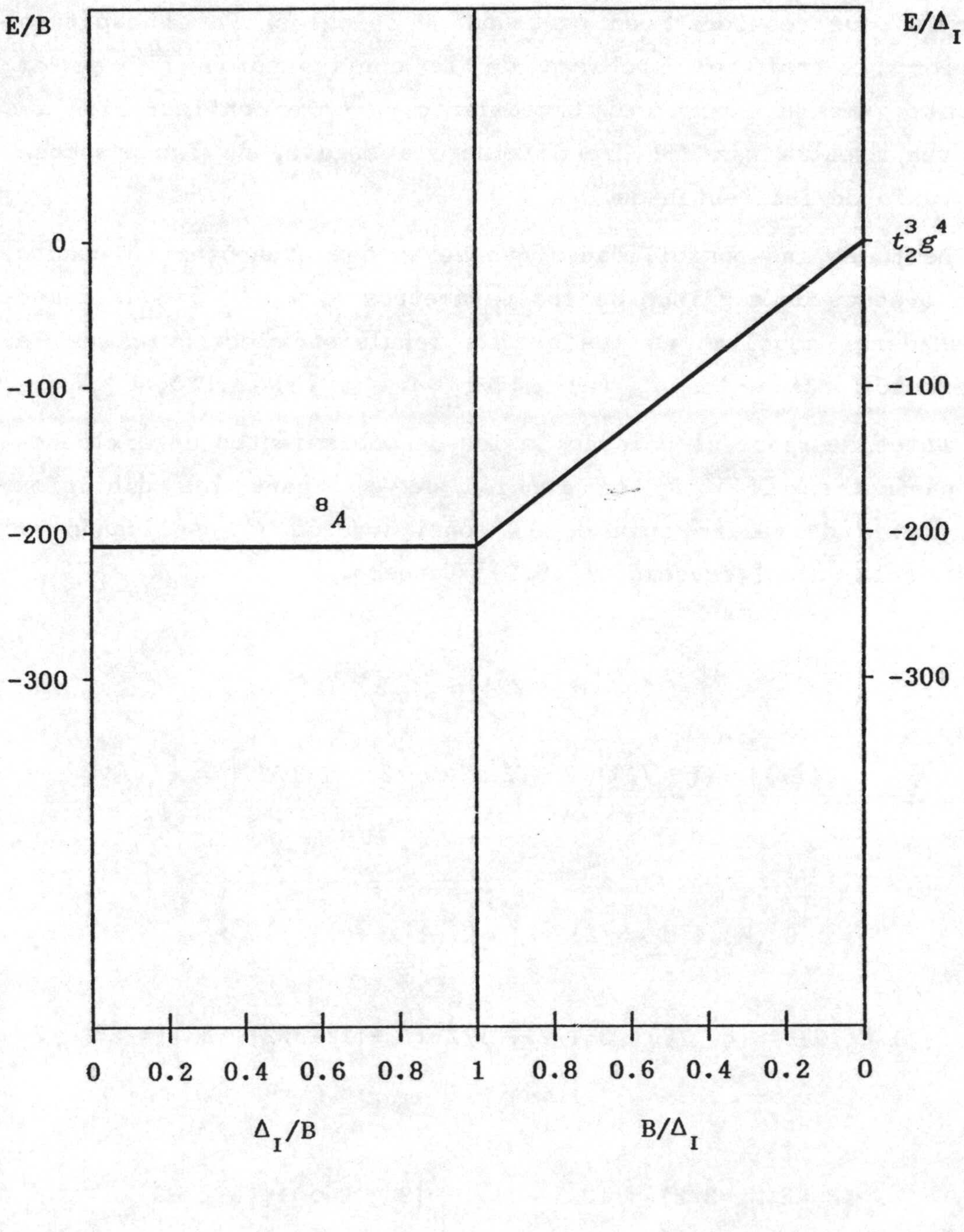


Figura VIII.13.- *Diagrama de correlación del término* ^8A.

VIII.7.- INFLUENCIA DE LA INTERACCION SPIN-ORBITA. CONFIGURACION f^3

El estudio de la influencia de la interacción spin-órbita en los diferentes estados de una configuración es un proceso laborioso que requiere gran cantidad de cálculos. En el capítulo anterior se trató el problema de la configuración f^2, en el presente vamos a exponer el tratamiento para la configuración f^3 como una muestra más del procedimiento a seguir, no incluyéndose el estudio de las restantes.

De todas las posibilidades que se pueden presentar en cuanto a los órdenes de magnitud de los parámetros A, B, Δ_I y ξ_{nl}, vamos a considerar aquellas en las que la repulsión electrónica es la interacción más intensa: (a) $A,B \gg \xi_{nl} \gg \Delta_I$ y (b) $A,B \gg \Delta_I \gg \xi_{nl}$.

Antes de pasar al cálculo de los desdoblamientos determinemos los parámetros $\zeta(^{2S+1}L)$ en función de ξ_{nl} para los distintos multipletes de máximo spin de la configuración f^3. Aplicando la regla de la suma [(ecuación II.6.9)] tenemos:

$$^4I\ (M_L=6, M_S=3/2) = |3^+2^+1^+\rangle$$

$$\zeta(^4I) = (\xi_{nl}/9)\left[\ 3\cdot 1/2 + 2\cdot 1/2 + 1\cdot 1/2\ \right] = \xi_{nl}/3$$

$$^4G\ (M_L=4, M_S=3/2) = |3^+2^+-1^+\rangle + |3^+1^+0^+\rangle$$

$$\zeta(^4I) + \zeta(^4G) = (\xi_{nl}/6)\left[\ 3\cdot 1/2+2\cdot 1/2-1/2+1/2+3/2+1/2\ \right] = 2\xi_{nl}/3$$

$$^4F\ (M_L=3, M_S=3/2) = |3^+1^+-1^+\rangle + |2^+1^+0^+\rangle + |3^+2^+-2^+\rangle$$

$$\zeta(^4I) + \zeta(^4G) + \zeta(^4F) = (2\xi_{nl}/9)\Big[3/2+1/2-1/2+$$

$$+2/2+1/2+3/2+2/2-2/2)\Big] = \xi_{nl}$$

$$^4D(M_L=2,M_S=3/2) = |3^+-1^+0^+> + |2^+1^+-1^+> + |3^+1^+-2^+> + |3^+2^+-3^+>$$

$$\zeta(^4I) + \zeta(^4G) + \zeta(^4F) + \zeta(^4D) = (4/3)\xi_{nl}$$

con lo cual:

$$\zeta(^4I) = \zeta(^4G) = \zeta(^4F) = \zeta(^4D) = \xi_{nl}/3 \qquad \text{(VIII.7.1)}$$

(a) Caso $A,B \gg \xi_{nl} \gg \Delta_I$

Teniendo en cuenta la discusión del apartado II.6, los niveles a los que da lugar cada multiplete son los siguientes:

$$^4S \longrightarrow {}^4S_{3/2}$$

$$^4D \longrightarrow {}^4D_{1/2},\ {}^4D_{3/2},\ {}^4D_{5/2},\ {}^4D_{7/2}$$

$$^4F \longrightarrow {}^4F_{3/2},\ {}^4F_{5/2},\ {}^4F_{7/2},\ {}^4F_{9/2}$$

$$^4G \longrightarrow {}^4G_{5/2},\ {}^4G_{7/2},\ {}^4G_{9/2},\ {}^4G_{11/2}$$

$$^4I \longrightarrow {}^4I_{9/2},\ {}^4I_{11/2},\ {}^4I_{13/2},\ {}^4I_{15/2}$$

Los valores propios del operador $\mathcal{H}_{SO}$ en cada nivel $^{2S+1}L_J$, de acuerdo con las ecuaciones (II.6.7) y (VIII.7.1), son los que se dan en la tabla VIII.8. Dichos valores propios nos proporcionan la magnitud de los desdoblamientos provocados por la interacción spin-órbita. Las funciones propias se pueden obtener con ayuda de la ecuación (II.6.3).

UNIVERSIDAD DE GRANADA
7 MAYO 1991
COMISION DE DOCTORADO

Tabla VIII.8.- *Valores propios de* $\mathcal{H}_{SO}$ *en los niveles* $^{2S+1}L_J$.

Nivel	valor propio	Nivel	valor propio
$^4S_{3/2}$	0	$^4G_{5/2}$	$-(5/2)\xi_{nl}$
$^4D_{1/2}$	$-(3/2)\xi_{nl}$	$^4G_{7/2}$	$-(4/3)\xi_{nl}$
$^4D_{3/2}$	$-\xi_{nl}$	$^4G_{9/2}$	$(1/6)\xi_{nl}$
$^4D_{5/2}$	$-(1/6)\xi_{nl}$	$^4G_{11/2}$	$2\xi_{nl}$
$^4D_{7/2}$	ξ_{nl}	$^4I_{9/2}$	$-(7/2)\xi_{nl}$
$^4F_{3/2}$	$-2\xi_{nl}$	$^4I_{11/2}$	$-(5/3)\xi_{nl}$
$^4F_{5/2}$	$-(7/6)\xi_{nl}$	$^4I_{13/2}$	$(1/2)\xi_{nl}$
$^4F_{7/2}$	0	$^4I_{15/2}$	$3\xi_{nl}$
$^4F_{9/2}$	$(3/2)\xi_{nl}$		

El campo cristalino provoca un desdoblamiento adicional; las energías de los nuevos niveles se obtienen de los valores propios de las matrices del operador $\mathcal{V}$. Como en el capítulo anterior, hemos llamado $\mathcal{V}(^{2S+1}L_J)$ a la matriz del operador $\mathcal{V}$ en la representación generada por las funciones de los estados del nivel $^{2S+1}L_J$.

Para la determinación de éstas matrices hemos obtenido un elemento de cada una de ellas mediante:

$$\mathcal{V}(^{2S+1}L_J)_{MM'} = \langle LSJM|\mathcal{V}|LSJM\rangle; \qquad (VIII.7.2)$$

los restantes elementos se han obtenido a partir del teorema de Wigner y Eckart, aplicando la ecuación (II.8.15), que en el

presente caso adopta la forma:

$$\langle LSJM|\mathcal{V}|LSJM'\rangle = \langle r^6\rangle\langle LSJ\|Y_6\|LSJ\rangle \cdot A_{6,M-M'}C(J6J;M'M-M') \qquad \text{(VIII.7.3)}$$

Así, el elemento de matriz calculado con la ecuación (VIII.7.2) nos permite determinar el elemento de matriz reducido $\langle LSJ\|Y_6\|LSJ\rangle$, con el cual podemos obtener de forma cómoda los restantes elementos de matriz utilizando (VIII.7.3).

Para resolver (VIII.7.2) podemos utilizar la ecuación (VII.5.3), ya que disponemos de los elementos de matriz $\mathcal{V}(^{2S+1}L)_{M_L M'_L}$, los cuales fueron obtenidos en la aproximación del campo débil. Los elementos así calculados, en los que M=M'=J, son los siguientes:

$$\mathcal{V}(^4D_{7/2})_{7/2\ 7/2} = \mathcal{V}(^4D)_{22} = 0$$

$$\mathcal{V}(^4F_{7/2})_{7/2\ 7/2} = C(3\ 3/2\ 7/2;2\ 3/2)^2 \cdot \mathcal{V}(^4F)_{22} +$$

$$C(3\ 3/2\ 7/2;2\ 1/2)^2 \cdot \mathcal{V}(^4F)_{33} = -(1/24)\Delta_I$$

$$\mathcal{V}(^4F_{9/2})_{9/2\ 9/2} = \mathcal{V}(^4F)_{33} = (1/32)\Delta_I$$

$$\mathcal{V}(^4G_{7/2})_{7/2\ 7/2} = C(4\ 3/2\ 7/2;4\ -1/2)^2\mathcal{V}(^4G)_{44} +$$

$$C(4\ 3/2\ 7/2;3\ 1/2)^2\mathcal{V}(^4G)_{33} +$$

$$C(4\ 3/2\ 7/2;2\ 3/2)^2\mathcal{V}(^4G)_{22} = (13/264)\Delta_I$$

$$\gamma(^4G_{9/2})_{9/2\ 9/2} = C(4\ 3/2\ 9/2;4\ 1/2)^2\gamma(^4G)_{44} +$$

$$C(4\ 3/2\ 9/2;3\ 3/2)^2\gamma(^4G)_{33} = (2509/3872)\Delta_I$$

$$\gamma(^4G_{11/2})_{11/2\ 11/2} = \gamma(^4G)_{44} = -(13/88)\Delta_I$$

$$\gamma(^4I_{9/2})_{9/2\ 9/2} = C(6\ 3/2\ 9/2;\ 3\ 3/2)^2\gamma(^4I)_{33} +$$

$$C(6\ 3/2\ 9/2;\ 4\ 1/2)^2\gamma(^4I)_{44} +$$

$$C(6\ 3/2\ 9/2;\ 5\ -1/2)^2\gamma(^4I)_{55} +$$

$$C(6\ 3/2\ 9/2;\ 6\ -3/2)^2\gamma(^4I)_{66} = (4845/2288)\Delta_I$$

$$\gamma(^4I_{11/2})_{11/2\ 11/2} = C(6\ 3/2\ 11/2;4\ 3/2)\gamma(^4I)_{44} +$$

$$C(6\ 3/2\ 11/2;5\ 1/2)\gamma(^4I)_{55} +$$

$$C(6\ 3/2\ 11/2;6\ -1/2)\gamma(^4I)_{44} = -(665/88)\Delta_I$$

$$\gamma(^4I_{13/2})_{13/2\ 13/2} = C(6\ 3/2\ 13/2;5\ 3/2)^2\gamma(^4I)_{55} +$$

$$C(6\ 3/2\ 13/2;6\ 1/2)^2\gamma(^4I)_{66} = -(3/16)\Delta_I$$

$$\gamma(^4I_{15/2})_{15/2\ 15/2} = \gamma(^4I)_{66} = -(5/8)\Delta_I$$

A partir de estos elementos podemos establecer las siguientes proporcionalidades entre las matrices correspondientes a los mismos valores de J:

$$\gamma(^4G_{7/2}) = -(13/11)\gamma(^4F_{7/2})$$

$$\gamma(^4G_{9/2}) = (2509/121)\gamma(^4F_{9/2}) \qquad \text{(VIII.7.4)}$$

$$\gamma(^4I_{9/2}) = (9690/143)\gamma(^4F_{9/2})$$

$$\gamma(^4I_{11/2}) = (665/13)\gamma(^4G_{11/2}) \ ,$$

cuyos valores propios estarán relacionados por las mismas relaciones de proporcionalidad, con lo cual sólo hemos de obtener y diagonalizar una matriz por cada valor de J. De esta forma, con los elementos de matriz antes calculados y la ecuación (VIII.7.3), hemos obtenido las matrices $\gamma(^4F_{7/2})$, $\gamma(^4F_{9/2})$, $\gamma(^4G_{11/2})$, $\gamma(^4I_{13/2})$ y $\gamma(^4I_{15/2})$, algunos de cuyos elementos se dan en la tabla VIII.9; los restantes se pueden obtener de las relaciones siguientes:

$$\gamma(^{2S+1}L_J)_{MM'} = \gamma(^{2S+1}L_J)_{-M-M'}$$

$$\gamma(^{2S+1}L_J)_{MM'} = \gamma(^{2S+1}L_J)_{-M'-M} \qquad \text{(VIII.7.5)}$$

$$\gamma(^{2S+1}L_J)_{MM'} = 0 \text{ si } M-M' = \text{impar}$$

$$\gamma(^{2S+1}L)_{MM'} = 0 \text{ si } |M-M'|>6,$$

las cuales provienen de la ecuación (VIII.7.3), teniendo en cuenta

las propiedades de simetría de los coeficientes de Clebsch-Gordan [ecuaciones (A.II.2) y (A.II.3)], así como la expresión del potencial icosaédrico [ecuación (V.4.4)].

Tabla VIII.9.- *Elementos de las matrices* $\gamma(^{2S+1}L_J)$

M	M_1'	$C_1\gamma(^4I_{15/2})$	$C_2\gamma(^4I_{13/2})$	$C_3\gamma(^4G_{11/2})$
1/2	1/2	-75	-200	20
3/2	-1/2	$-30\sqrt{35}$	$-245\sqrt{5}/2$	$9\sqrt{7}$
3/2	3/2	25	-25	-4
5/2	-3/2	$42\sqrt{15}$	$196\sqrt{5}$	$-63/\sqrt{2}$
5/2	1/2	$-15\sqrt{21}$	-105/2	$-3\sqrt{(7/2)}$
5/2	5/2	45	185	-25
7/2	-5/2	$630\sqrt{11}$	$735\sqrt{2}$	$-7\sqrt{15}$
7/2	-1/2	$6\sqrt{231}$	$147\sqrt{(3/2)}$	$-\sqrt{(105/2)}$
7/2	3/2	$7\sqrt{165}$	$126\sqrt{10}$	$-21\sqrt{(15/2)}$
7/2	7/2	87	227	-11
9/2	-3/2	$252\sqrt{(5/11)}$	$49\sqrt{(165/2)}$	$-35\sqrt{(3/2)}$
9/2	1/2	$-3\sqrt{77}$	$-91\sqrt{(11/2)}$	$\sqrt{(3549/2)}$
9/2	5/2	$35\sqrt{33}$	$35\sqrt{(33/2)}$	$-21\sqrt{3}$
9/2	9/2	59	-11	31
11/2	-1/2	$12\sqrt{(1365/11)}$	$49\sqrt{165/2}$	$-\sqrt{(1155/2)}$
11/2	3/2	$-7\sqrt{429}$	$161\sqrt{22}$	$7\sqrt{(165/2)}$
11/2	7/2	$21\sqrt{65}$	$21\sqrt{(55/2)}$	$21\sqrt{11}$
11/2	11/2	-39	-319	-11
13/2	1/2	$-3\sqrt{(9555/11)}$	$7\sqrt{2145/2}$	
13/2	5/2	$-3\sqrt{5005}$	$-21\sqrt{715}$	
13/2	9/2	$-\sqrt{1365}$	$-77\sqrt{(195/2)}$	
13/2	13/2	-117	143	
15/2	3/2	$15\sqrt{(91/11)}$		
15/2	7/2	$-5\sqrt{1365}$		
15/2	11/2	$-65\sqrt{21}$		
15/2	15/2	65		

$$C_3 = \frac{968}{13\Delta_I}$$

$$C_2 = -\frac{2288}{3\Delta_I}$$

$$C_1 = -\frac{1144}{5\Delta_I}$$

Tabla VIII.9(cont.).- *Elementos de las matrices* $\mathcal{V}(^{2S+1}L_J)$

M	M_1'	$C_4\mathcal{V}(^4F_{9/2})$	$C_5\mathcal{V}(^4F_{7/2})$
1/2	1/2	-16	5
3/2	-1/2	$-7\sqrt{30}$	$7\sqrt{3}$
3/2	3/2	12	-9
5/2	-3/2	$8\sqrt{21}$	$-7\sqrt{3}$
5/2	1/2	$3\sqrt{70}$	-21
5/2	5/2	20	5
7/2	-5/2	$21\sqrt{5}$	$-3\sqrt{35}$
7/2	-1/2	$-3\sqrt{14}$	$3\sqrt{35}$
7/2	3/2	$5\sqrt{105}$	$\sqrt{105}$
7/2	7/2	-22	-1
9/2	-3/2	$3\sqrt{105}$	
9/2	1/2	$-15\sqrt{14}$	
9/2	5/2	$-21\sqrt{5}$	
9/2	9/2	6	

$$C_5 = \frac{24}{\Delta_I}$$

$$C_4 = \frac{192}{\Delta_I}$$

Para obtener los valores propios de las matrices $\mathcal{V}(^{2S+1}L_J)$, cuyos elementos figuran en la tabla VIII.9, las hemos diagonalizado utilizando el programa JACOBI; los de las restantes matrices se han determinado de las relaciones (VIII.7.4). Los valores propios así calculados figuran en la tabla VIII.10; cada uno de dichos valores propios está asociado a una representación irreducible del grupo I', de tal forma que en la diagonalización de $\mathcal{V}(^{2S+1}L_J)$ habrá tantos valores propios diferentes como representaciones irreducibles del grupo I' aparezcan en la reducción de la representación $D^{(J)}$ del grupo K', excepto en el caso en que haya degeneración accidental. Al no disponer de funciones adaptadas en simetría para el grupo I', el único criterio para hacer corresponder un valor propio a una representación irreducible es a través de la multiplicidad y dimensión de éstos. Así, se ha presentado el caso de que, en principio, no sabíamos cuál de

Tabla VIII.10.- *Valores propios de las matrices* $\mathcal{V}(^{2S+1}L_J)$.

matriz	multiplicidad	Γ	valor propio
$\mathcal{V}(^4F_{7/2})$	2	Γ_7	$2\Delta_I$
	6	Γ_9	$-(2/3)\Delta_I$
$\mathcal{V}(^4F_{9/2})$	6	Γ_9	$-(1/3)\Delta_I$
	4	Γ_8	$(1/2)\Delta_I$
$\mathcal{V}(^4G_{7/2})$	2	Γ_7	$(26/11)\Delta_I$
	6	Γ_9	$-(26/33)\Delta_I$
$\mathcal{V}(^4G_{9/2})$	6	Γ_9	$-(2509/363)\Delta_I$
	4	Γ_8	$(2509/242)\Delta_I$
$\mathcal{V}(^4I_{9/2})$	6	Γ_9	$-(3230/143)\Delta_I$
	4	Γ_8	$(4845/143)\Delta_I$
$\mathcal{V}(^4G_{11/2})$	2	Γ_6	$-(21/11)\Delta_I$
	4	Γ_8	$-(52/121)\Delta_I$
	6	Γ_9	$(130/121)\Delta_I$
$\mathcal{V}(^4I_{11/2})$	2	Γ_6	$-(1330/11)\Delta_I$
	4	Γ_8	$-(2660/121)\Delta_I$
	6	Γ_9	$(6650/121)\Delta_I$
$\mathcal{V}(^4I_{13/2})$	2	Γ_7	$(30/22)\Delta_I$
	2	Γ_6	$-(30/13)\Delta_I$
	4	Γ_8	$-(9/13)\Delta_I$
	6	Γ_9	$(111/143)\Delta_I$
$\mathcal{V}(^4I_{15/2})$	4	Γ_8	$-(30/13)\Delta_I$
	6	Γ_9	$(3/52)\Delta_I$
	6	Γ_9	$(77/52)\Delta_I$

los dos valores propios de multiplicidad 2 de la matriz $\mathcal{V}(^4I_{13/2})$ correspondía a la representación Γ_6 y cual a Γ_7. Para resolver esta dificultad procedimos a obtener una función base de la representación Γ_6, que fuera combinación lineal de funciones $|JM\rangle$ con J=13/2. Debido a la dificultad que supone para ello la utilización de los operadores de proyección y a que el método de obtención de funciones adaptadas en simetría, propuesto en el capítulo IV, no incluye los casos en los que J es semientero, utilizamos un procedimiento alternativo que describimos a continuación.

Según la tabla III.8, la representación $D^{(1/2)}$ se transforma en la Γ_6 al descender en simetría desde K' hasta I'; con lo cual, las siguientes funciones $|JM\rangle$:

$$|1/2\ 1/2\rangle, \quad |1/2, -1/2\rangle,$$

son base de Γ_6 para J=1/2. En la tabla III.8 puede comprobarse que Γ_1 aparece en la reducción de $D^{(6)}$ y, por otra parte, se cumple que $\Gamma_6=\Gamma_1\otimes\Gamma_6$, ya que Γ_1 es la representación trivial. Con lo cual, si tenemos en cuenta que:

$$D^{(6)}\otimes D^{(1/2)} = D^{(11/2)}\oplus D^{(13/2)},$$

concluimos que si multiplicamos la función base de Γ_1, para J=6, por una de las funciones de Γ_6, para J=1/2, obtendremos una combinación lineal de funciones base de Γ_6 en las que J toma los valores 11/2 y 13/2. Así, si multiplicamos $|\Gamma_1,6;1\rangle$ y $|1/2\ 1/2\rangle$ tendremos:

$$|\Gamma_1,6;1\rangle|1/2\ 1/2\rangle = \Big[\frac{\sqrt{105}}{32}\,(|66\rangle+|6\text{-}6\rangle) - \frac{\sqrt{77}}{16\sqrt{2}}\,(|64\rangle+|6\text{-}4\rangle) -$$

$$\frac{\sqrt{231}}{32}(|62\rangle+|6\text{-}2\rangle) + \frac{\sqrt{11}}{16}|60\rangle\Big]|1/2\ 1/2\rangle,$$

para acoplar los momentos angulares usamos la ecuación (A.I.12),

llegándose a:

$$|\Gamma_1,6;1\rangle|1/2\ 1/2\rangle = \frac{\sqrt{105}}{32}|13/2\ 13/2\rangle - \frac{11\sqrt{7}}{16\sqrt{26}}|13/2\ 5/2\rangle +$$

$$+ \frac{\sqrt{77}}{16\sqrt{13}}|13/2\ 1/2\rangle - \frac{\sqrt{1155}}{32\sqrt{13}}|13/2\ -3/2\rangle - \frac{\sqrt{231}}{16\sqrt{26}}|13/2\ -7/2\rangle +$$

$$+ \frac{\sqrt{105}}{32\sqrt{13}}|13/2\ -11/2\rangle + \frac{\sqrt{77}}{16\sqrt{13}}|11/2\ 9/2\rangle + \frac{\sqrt{231}}{16\sqrt{13}}|11/2\ 5/2\rangle -$$

$$- \frac{\sqrt{33}}{8\sqrt{26}}|11/2\ 1/2\rangle - \frac{\sqrt{462}}{16\sqrt{13}}|11/2\ -3/2\rangle + \frac{\sqrt{385}}{16\sqrt{13}}|11/2\ -7/2\rangle -$$

$$- \frac{\sqrt{315}}{16\sqrt{13}}|11/2\ -11/2\rangle$$

Si tomamos la parte de esta función que contiene los estados en los que J=13/2 y la normalizamos obtenemos la siguiente función:

$$\frac{13\sqrt{15}}{32\sqrt{7}}|13/2\ 13/2\rangle - \frac{11\sqrt{13}}{16\sqrt{14}}|13/2\ 9/2\rangle - \frac{3\sqrt{429}}{32\sqrt{7}}|13/2\ 5/2\rangle +$$

$$+ \frac{\sqrt{143}}{16\sqrt{7}}|13/2\ 1/2\rangle - \frac{\sqrt{2145}}{32\sqrt{7}}|13/2\ -3/2\rangle - \frac{\sqrt{429}}{16\sqrt{14}}|13/2\ -7/2\rangle +$$

$$+ \frac{\sqrt{195}}{32\sqrt{7}}|13/2\ -11/2\rangle,$$

la cual es base de Γ_6. Los coeficientes de esta combinación lineal constituyen las componentes del siguiente vector:

$$\left\{0, \frac{13\sqrt{15}}{32\sqrt{7}}, 0, -\frac{11\sqrt{13}}{16\sqrt{14}}, 0, -\frac{3\sqrt{429}}{32\sqrt{7}}, 0, \frac{\sqrt{143}}{16\sqrt{7}}, 0, -\frac{\sqrt{2145}}{32\sqrt{7}}, 0, -\frac{\sqrt{429}}{16\sqrt{14}}, 0, \frac{\sqrt{195}}{32\sqrt{7}}\right\},$$

que, como puede comprobarse, es propio de la matriz $\mathcal{V}(^4I_{13/2})$ con valor propio $-(30/13)\Delta_I$. Con lo cual, el otro valor propio de multiplicidad dos, $(30/22)\Delta_I$, forzósamente ha de corresponder a la representación Γ_7.

(b) Caso $A,B \gg \Delta_I \gg \xi_{nl}$

Primeramente hemos de tener en cuenta el efecto del campo cristalino en cada multiplete ^{2S+1}L, lo cual ya se consideró en el apartado VIII.4, y a continuación añadir la perturbación debida a la interacción spin-órbita. El tratamiento es análogo al que se hizo para la configuración f^2: hemos de determinar la matriz de $\mathcal{H}_{SO}$ en cada nivel procedente del desdoblamiento producido por el campo cristalino, $^{2S+1}\Gamma$, y proceder a su diagonalización. Para saber la simetría de los niveles en los que se va a desdoblar cada $^{2S+1}\Gamma$ hemos de reducir la representación producto directo $D^{(S)}\otimes\Gamma$, tal como se explicó en el apartado III. Teniendo en cuenta que, según la tabla III.8, $D^{(S)}=D^{(3/2)}=\Gamma_8$, y considerando los productos directos de la tabla III.4, se deben de producir los siguientes desdoblamientos:

$$
\begin{aligned}
&^4A \longrightarrow \Gamma_8\\
&^4T_1 \longrightarrow \Gamma_6,\ \Gamma_8,\ \Gamma_9\\
&^4T_2 \longrightarrow \Gamma_7,\ \Gamma_8,\ \Gamma_9 \qquad\qquad (VIII.7.6)\\
&^4G \longrightarrow \Gamma_8,\ \Gamma_9,\ \Gamma_9\\
&^4H \longrightarrow \Gamma_6,\ \Gamma_7,\ \Gamma_8,\ \Gamma_9,\ \Gamma_9
\end{aligned}
$$

Para determinar las magnitudes de estos desdoblamientos hemos calculado las matrices $\mathcal{H}_{SO}(^{2S+1}\Gamma,L)$, definidas en (VII.5.10), (VII.5.11) y (VII.5.12) y cuyos elementos vienen dados por la ecuación (VII.5.9); para ello se ha utilizado el programa SPINOR. Las matrices obtenidas se pueden expresar de forma más elegante si definimos las siguientes:

$$
B_1=\begin{pmatrix} 0 & \sqrt{3}/2 & 0 & 0\\ \sqrt{3}/2 & 0 & 1 & 0\\ 0 & 1 & 0 & \sqrt{3}/2\\ 0 & 0 & \sqrt{3}/2 & 0 \end{pmatrix}
\qquad
B_2=\begin{pmatrix} 0 & -i\sqrt{3}/2 & 0 & 0\\ i\sqrt{3}/2 & 0 & -i & 0\\ 0 & i & 0 & -i\sqrt{3}/2\\ 0 & 0 & i\sqrt{3}/2 & 0 \end{pmatrix}
$$

$$B_3=\begin{pmatrix} -3/2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1/2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 3/2 \end{pmatrix} \qquad B_4=\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Pudiendo comprobarse que cumplen las mismas reglas de conmutación que los operadores del momento angular:

$$B_1 \cdot B_2 - B_2 \cdot B_1 = iB_3$$

$$B_2 \cdot B_3 - B_3 \cdot B_2 = iB_1$$

$$B_3 \cdot B_1 - B_1 \cdot B_3 = iB_2$$

Como puede verse, B_3 es diagonal, cumpliéndose además que:

$$B_1^2+B_2^2+B_3^2 = (15/4)\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Con lo cual B_1, B_2 y B_3 constituyen una representación matricial de los operadores de las componentes del momento angular de spin. Con ayuda de estas matrices podemos expresar las $\mathcal{H}_{SO}(^{2S+1}L,\Gamma)$ de la siguiente forma:

$$\mathcal{H}_{SO}(^4H,2) = (\xi_{nl}/3)\begin{pmatrix} B_4 & \sqrt{3}B_1 & B_4 & i\sqrt{3}B_2 & B_4 \\ \sqrt{3}B_1 & B_4 & B_1 & B_3 & iB_2 \\ B_4 & B_1 & B_4 & -iB_2 & 2B_3 \\ -i\sqrt{3}B_2 & B_3 & iB_2 & B_4 & B_1 \\ B_4 & -iB_2 & 2B_3 & B_1 & B_4 \end{pmatrix}$$

$$\mathcal{H}_{SO}(^4T_2,3) = (\xi_{nl}/2)\begin{pmatrix} B_4 & B_4 & B_4 \\ B_4 & B_4 & B_4 \\ B_4 & B_4 & B_4 \end{pmatrix}$$

$$\mathcal{H}_{SO}(^4G,3) = (\xi_{nl}/3)\begin{pmatrix} B_4 & B_1 & iB_2 & -B_3 \\ B_1 & B_4 & -B_3 & iB_2 \\ -iB_2 & -B_3 & B_4 & -B_1 \\ -B_3 & iB_2 & -B_1 & B_4 \end{pmatrix}$$

$$\mathcal{H}_{SO}(^4G,4) = (5\xi_{nl}/9)\begin{pmatrix} B_4 & -B_1 & iB_2 & B_3 \\ -B_1 & B_4 & B_3 & -iB_2 \\ -iB_2 & B_3 & B_4 & -B_1 \\ B_3 & iB_2 & -B_1 & B_4 \end{pmatrix}$$

$$\mathcal{H}_{SO}(^4H,4)=(\xi_{nl}/9)\begin{pmatrix} B_4 & B_4 & B_1/\Phi^4 & i\Phi^4B_2 & -7B_3 \\ B_4 & B_4 & \sqrt{3}(3+\Phi)B_1 & -i\sqrt{3}(4-\Phi)B_2 & -\sqrt{15}B_3 \\ B_1/\Phi^4 & \sqrt{3}(3+\Phi)B_1 & B_4 & 4B_3 & 4iB_2 \\ -i\Phi^4B_2 & i(4-\Phi)/\sqrt{3}\cdot B_2 & 4B_3 & B_4 & -4B_1 \\ -7B_3 & -\sqrt{15}B_3 & -4iB_2 & -4B_1 & B_4 \end{pmatrix}$$

$$\mathcal{H}_{SO}(^4T_1,6) = (\xi_{nl}/6)\begin{pmatrix} B_4 & iB_2 & B_1 \\ -iB_2 & B_4 & B_3 \\ B_1 & B_3 & B_4 \end{pmatrix}$$

$$\mathcal{H}_{SO}(^4G,6) = (2\xi_{nl}/3)\begin{pmatrix} B_4 & B_3 & B_1 & iB_2 \\ B_3 & B_4 & iB_2 & B_1 \\ B_1 & -iB_2 & B_4 & -3B_3 \\ -iB_2 & B_1 & -3B_3 & B_4 \end{pmatrix}$$

$$\mathcal{H}_{SO}(^4H,6)=\frac{\xi_{nl}}{12}\begin{pmatrix} B_4 & B_4 & -\sqrt{15}B_3 & \frac{i\sqrt{3}}{\Phi}B_2 & -\Phi\sqrt{3}B_1 \\ B_4 & B_4 & -B_3 & \frac{i(3\Phi-1)}{\sqrt{3}}B_2 & (3\Phi-2)B_1 \\ -\sqrt{15}\cdot B_3 & -B_3 & B_4 & 2B_1 & -2iB_2 \\ -\frac{i\sqrt{3}}{\Phi}B_2 & -\frac{i(3\Phi-1)}{\sqrt{3}}B_2 & 2B_1 & B_4 & 2B_3 \\ -\Phi\sqrt{3}\cdot B_1 & (3\Phi-2)B_1 & 2iB_2 & 2B_3 & B_4 \end{pmatrix}$$

La diagonalización de estas matrices nos ha proporcionado sus valores propios, los cuales se pueden encontrar en la tabla VIII.11.

En dicha tabla pueden verse varias degeneraciones accidentales. Para asignar las representaciones irreducibles de I' a los valores propios se ha utilizado el esquema (VIII.7.6), teniendo en cuenta las multiplicidades de éstos. Como en el caso anterior, se presenta el problema de distinguir los valores propios asociados a las representaciones Γ_6 y Γ_7; pues como puede verse, en el desdoblamiento de los niveles ^4H aparecen, entre otros, un nivel Γ_6 y otro Γ_7. Como en el apartado anterior, para saber qué valor propio corresponde a uno y otro nivel es preciso ver de qué representaciones irreducibles son base las funciones propias asociadas a estos valores propios. Estudiemos el caso de la matriz $\mathcal{H}_{SO}(^4H,2)$; a la representación Γ_6 le corresponde uno de los valores propios dobles: $-(3/2)\xi_{nl}$ o ξ_{nl}. Para averiguar qué valor le corresponde en realidad procedamos de la siguiente forma.

Tabla VIII.11.- *Valores propios de las matrices* $\mathcal{H}_{SO}(^{2S+1}\Gamma,L)$

matriz	multipl.	Γ	valor propio
$\mathcal{H}_{SO}(^4H,6)$	2	Γ_6	$-(3/4)\xi_{nl}$
	4	Γ_8	$-(1/2)\xi_{nl}$
	6	Γ_9	$-(1/12)\xi_{nl}$
	8	$\Gamma_7\oplus\Gamma_9$	$(1/2)\xi_{nl}$
$\mathcal{H}_{SO}(^4G,6)$	6	Γ_9	$(5/3)\xi_{nl}$
	10	$\Gamma_8\oplus\Gamma_9$	$-\xi_{nl}$
$\mathcal{H}_{SO}(^4T_1,6)$	2	Γ_6	$-(5/12)\xi_{nl}$
	4	Γ_8	$-(1/6)\xi_{nl}$
	6	Γ_9	$(1/4)\xi_{nl}$
$\mathcal{H}_{SO}(^4H,4)$	2	Γ_6	$2\xi_{nl}$
	4	Γ_8	$(4/3)\xi_{nl}$
	6	Γ_9	$(2/9)\xi_{nl}$
	8	$\Gamma_7\oplus\Gamma_9$	$-(4/3)\xi_{nl}$
$\mathcal{H}_{SO}(^4G,4)$	6	Γ_9	$-(25/18)\xi_{nl}$
	10	$\Gamma_8\oplus\Gamma_9$	$(5/6)\xi_{nl}$
$\mathcal{H}_{SO}(^4T_2,3)$	12	$\Gamma_7\oplus\Gamma_8\oplus\Gamma_9$	0
$\mathcal{H}_{SO}(^4G,3)$	6	Γ_9	$(5/6)\xi_{nl}$
	10	$\Gamma_8\oplus\Gamma_9$	$-(1/2)\xi_{nl}$
$\mathcal{H}_{SO}(^4H,2)$	2	Γ_6	$-(3/2)\xi_{nl}$
	4	Γ_8	$-\xi_{nl}$
	6	Γ_9	$-(1/6)\xi_{nl}$
	8	$\Gamma_7\oplus\Gamma_9$	ξ_{nl}

Teniendo en cuenta que $D^{(2)}=H$, las especies de simetría de los niveles en los que se desdobla ^4H han de estar contenidas en el producto:

$$D^{(2)}\otimes D^{(3/2)} = D^{(1/2)} \oplus D^{(3/2)} \oplus D^{(5/2)} \oplus D^{(7/2)}$$

y, según la tabla III.8, la representación Γ_6 proviene de $D^{(1/2)}$, mientras que Γ_7 proviene de $D^{(7/2)}$; con lo cual, las funciones base de Γ_6 han de corresponder a J=1/2, mientras que las de Γ_7 corresponderán a J=7/2. Consideremos las siguientes combinaciones lineales de funciones $|LM_L>$, que son base de la representación H, construidas con los coeficientes $B(\Gamma L)_{\lambda M_L}$ de la tabla V.9:

$$\psi_1 = |20>$$

$$\psi_2 = (1/\sqrt{2})(|21>+|2-1>)$$

$$\psi_3 = (1/\sqrt{2})(|22>+|2-2>)$$

$$\psi_4 = (1/\sqrt{2})(|21>-|21>)$$

$$\psi_5 = (1/\sqrt{2})(|22>-|2-2>)$$

y las siguientes funciones $|SM_S>$ que son base de $D^{(3/2)}$:

$$\Phi_1 = |3/2\ -3/2>,\quad \Phi_2 = |3/2\ -1/2>,\quad \Phi_3 = |3/2\ 1/2>,\quad \Phi_4 = |3/2\ 3/2>$$

Uno de los vectores propios asociados al valor propio $-(3/2)\xi_{nl}$ que se ha obtenido en la diagonalización de $\mathcal{H}_{SO}(^4H,2)$ es el que tiene las siguientes componentes:

$$(1/\sqrt{5})\left\{0,1,0,0,-1/2,0,-\sqrt{3}/2,0,0,0,0,1,-1/2,0,\sqrt{3}/2,0,0,0,0,-1\right\}$$

que corresponde a la siguiente función propia del operador $\mathcal{H}_{so}$:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{5}}\psi_1\phi_2 - \frac{1}{2\sqrt{5}}\psi_2\phi_1 - \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{5}}\psi_2\phi_3 + \frac{1}{\sqrt{5}}\psi_3\phi_4 - \frac{1}{2\sqrt{5}}\psi_4\phi_1 + \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{5}}\psi_4\phi_3 \qquad \text{(VIII.7.7)}$$

Si construimos los productos $\psi_i\phi_j$ que aparecen en (VIII.7.7) y acudimos a la ecuación (A.I.12) para componer los momentos angulares obtenemos:

$$\psi_1\phi_2 = -\frac{1}{\sqrt{5}}|1/2\ -1/2\rangle - \frac{1}{\sqrt{5}}|3/2\ -1/2\rangle + \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{35}}|5/2\ -1/2\rangle + \frac{\sqrt{18}}{\sqrt{35}}|7/2\ -1/2\rangle$$

$$\psi_2\phi_1 = \frac{1}{2\sqrt{5}}|1/2\ -1/2\rangle + \frac{1}{\sqrt{5}}|3/2\ -1/2\rangle + \frac{3\sqrt{3}}{2\sqrt{35}}|5/2\ -1/2\rangle + \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{35}}|7/2\ -1/2\rangle + \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{14}}|5/2\ -5/2\rangle + \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{7}}|7/2\ -5/2\rangle$$

$$\psi_2\phi_3 = -\frac{1}{\sqrt{5}}|3/2\ 3/2\rangle + \frac{1}{\sqrt{70}}|5/2\ 3/2\rangle + \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{7}}|7/2\ 3/2\rangle + \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{5}}|1/2\ -1/2\rangle - \frac{\sqrt{5}}{2\sqrt{7}}|5/2\ -1/2\rangle$$

$$\psi_3\phi_4 = \frac{1}{\sqrt{2}}|7/2\ 7/2\rangle - \frac{1}{\sqrt{5}}|1/2\ -1/2\rangle + \frac{1}{\sqrt{5}}|3/2\ -1/2\rangle - \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{35}}|5/2\ -1/2\rangle + \frac{1}{\sqrt{70}}|7/2\ -1/2\rangle$$

$$\psi_4\phi_1 = \frac{1}{2\sqrt{5}}|1/2\ -1/2\rangle + \frac{1}{\sqrt{5}}|3/2\ -1/2\rangle + \frac{3\sqrt{3}}{2\sqrt{35}}|5/2\ -1/2\rangle + \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{35}}|7/2\ -1/2\rangle - \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{14}}|5/2\ -5/2\rangle - \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{7}}|7/2\ -5/2\rangle$$

$$\psi_4\phi_3 = -\frac{1}{\sqrt{5}}|3/2\ 3/2\rangle + \frac{1}{\sqrt{70}}|5/2\ 3/2\rangle - \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{7}}|7/2\ 3/2\rangle -$$

$$- \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{5}}|1/2\ -1/2\rangle + \frac{\sqrt{5}}{2\sqrt{7}}|5/2\ -1/2\rangle - \frac{\sqrt{6}}{\sqrt{35}}|7/2\ -1/2\rangle$$

$$\psi_5\phi_4 = \frac{1}{\sqrt{2}}|7/2\ 7/2\rangle + \frac{1}{\sqrt{5}}|1/2\ -1/2\rangle - \frac{1}{\sqrt{5}}|3/2\ -1/2\rangle +$$

$$+ \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{35}}|5/2\ -1/2\rangle - \frac{1}{\sqrt{70}}|7/2\ -1/2\rangle$$

Sustituyendo estas expresiones en Ψ [ecuación (VIII.7.7)] obtenemos:

$$\Psi = |1/2\ -1/2\rangle,$$

con lo cual, Ψ es base de la representación Γ_6, de aquí que el valor propio asociado a esta función, $-(3/2)\xi_{nl}$, corresponderá a dicha representación.

Para las demás matrices $\mathcal{H}_{SO}(^{2S+1}H,L)$, podemos aprovechar el hecho de que, debido al teorema de Wigner y Eckart, son proporcionales entre sí; en efecto, podemos comprobar que:

$$\mathcal{H}_{SO}(^4H,6) = (1/2)\mathcal{H}_{SO}(^4H,2)$$

$$\mathcal{H}_{SO}(^4H,4) = -(4/3)\mathcal{H}_{SO}(^4H,2),$$

con lo que los valores propios de $\mathcal{H}_{SO}(^4H,6)$ y de $\mathcal{H}_{SO}(^4H,4)$ asociados a la representación Γ_6 serán $-(3/4)\xi_{nl}$ y $2\xi_{nl}$ respectivamente.

En las figuras VIII.14 y VIII.15 se representan, respectivamente, los desdoblamientos calculados en los casos (a) y (b) estudiados en el presente apartado. Dichas figuras se han construido a partir de los datos de las tablas VIII.4, VIII.8, VIII.10 y VIII.11.

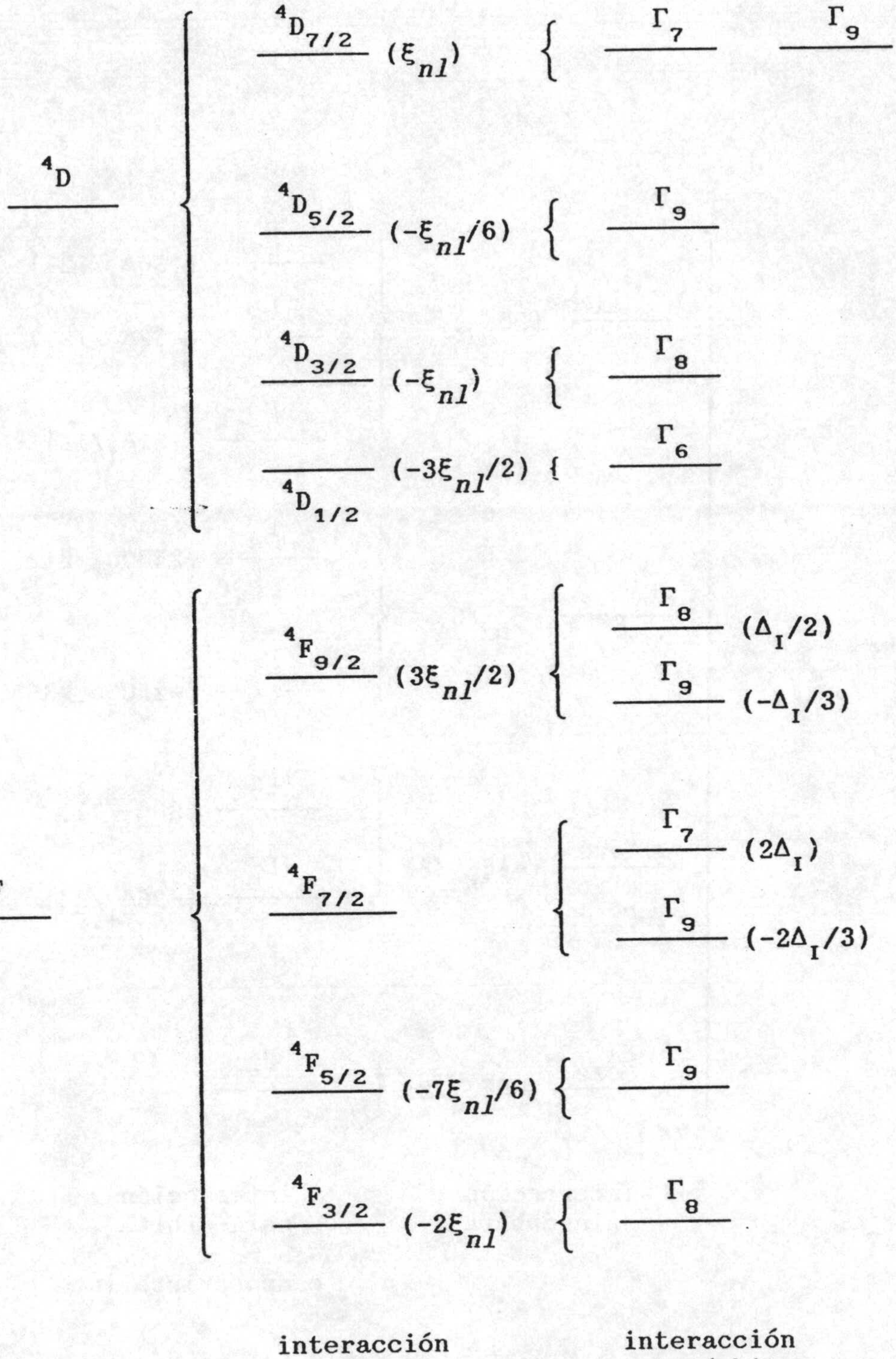


Figura VIII.14.- *Desdoblamientos producidos en el caso (a).*

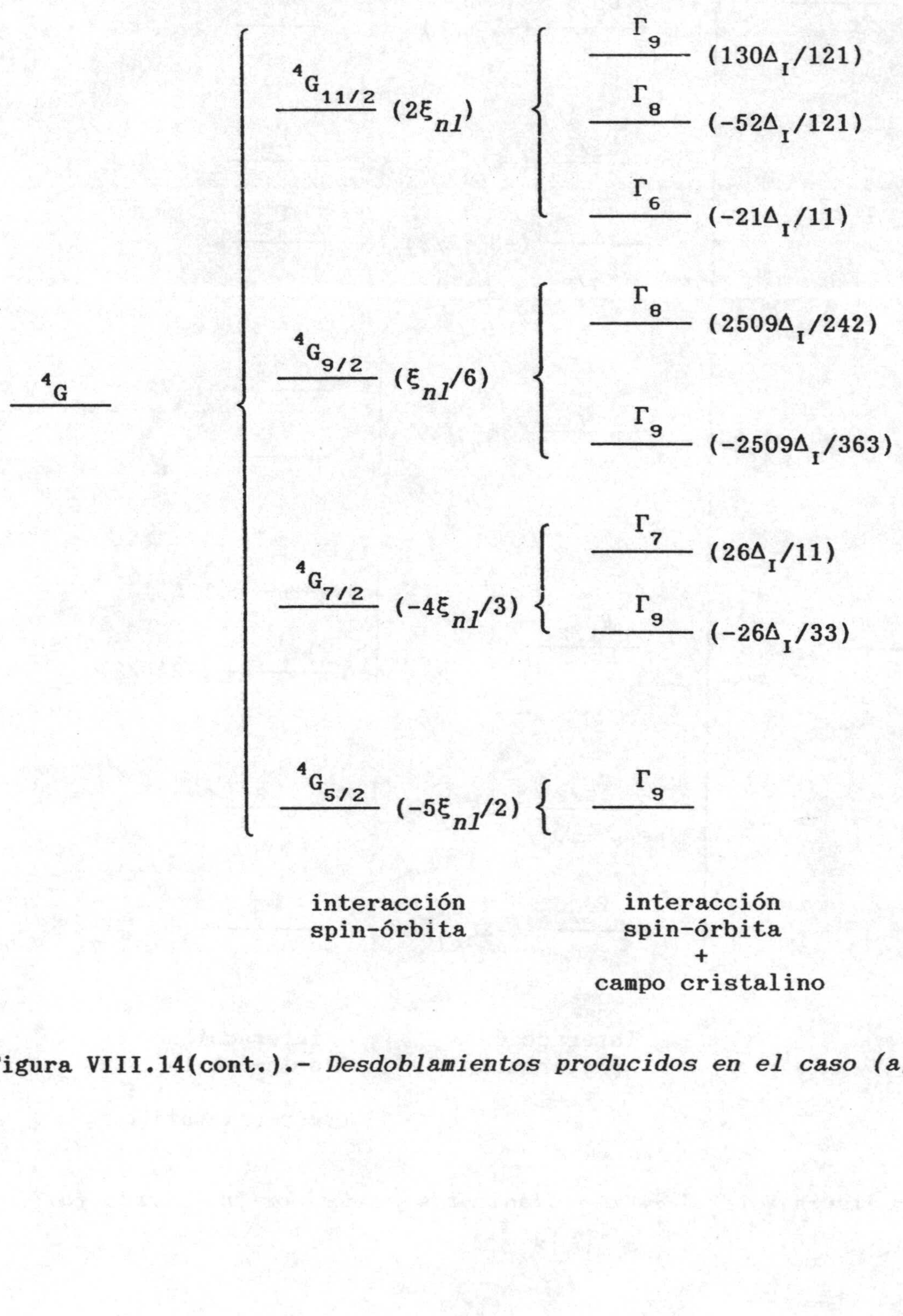


Figura VIII.14(cont.).- *Desdoblamientos producidos en el caso (a).*

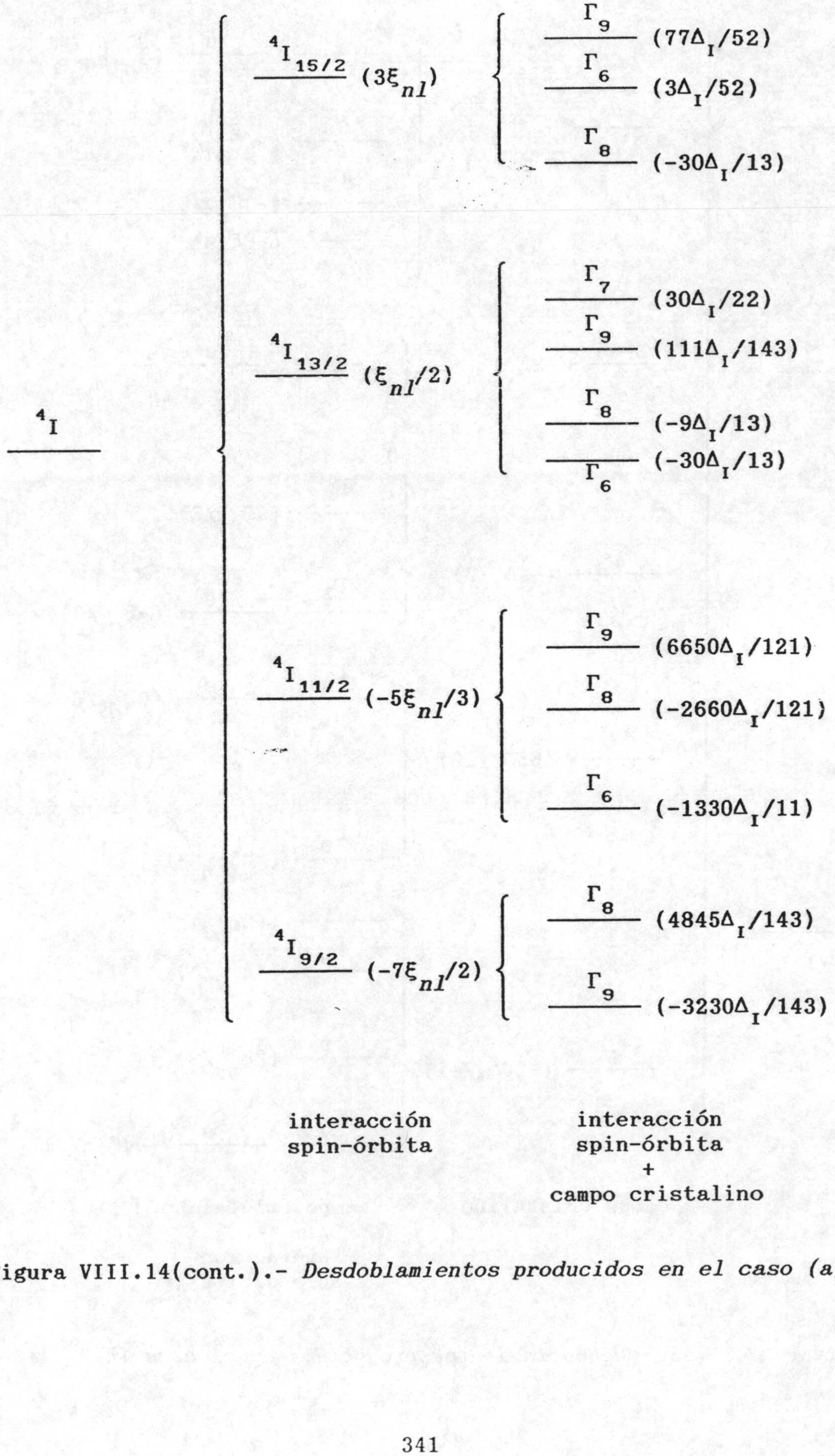


Figura VIII.14(cont.).- *Desdoblamientos producidos en el caso (a).*

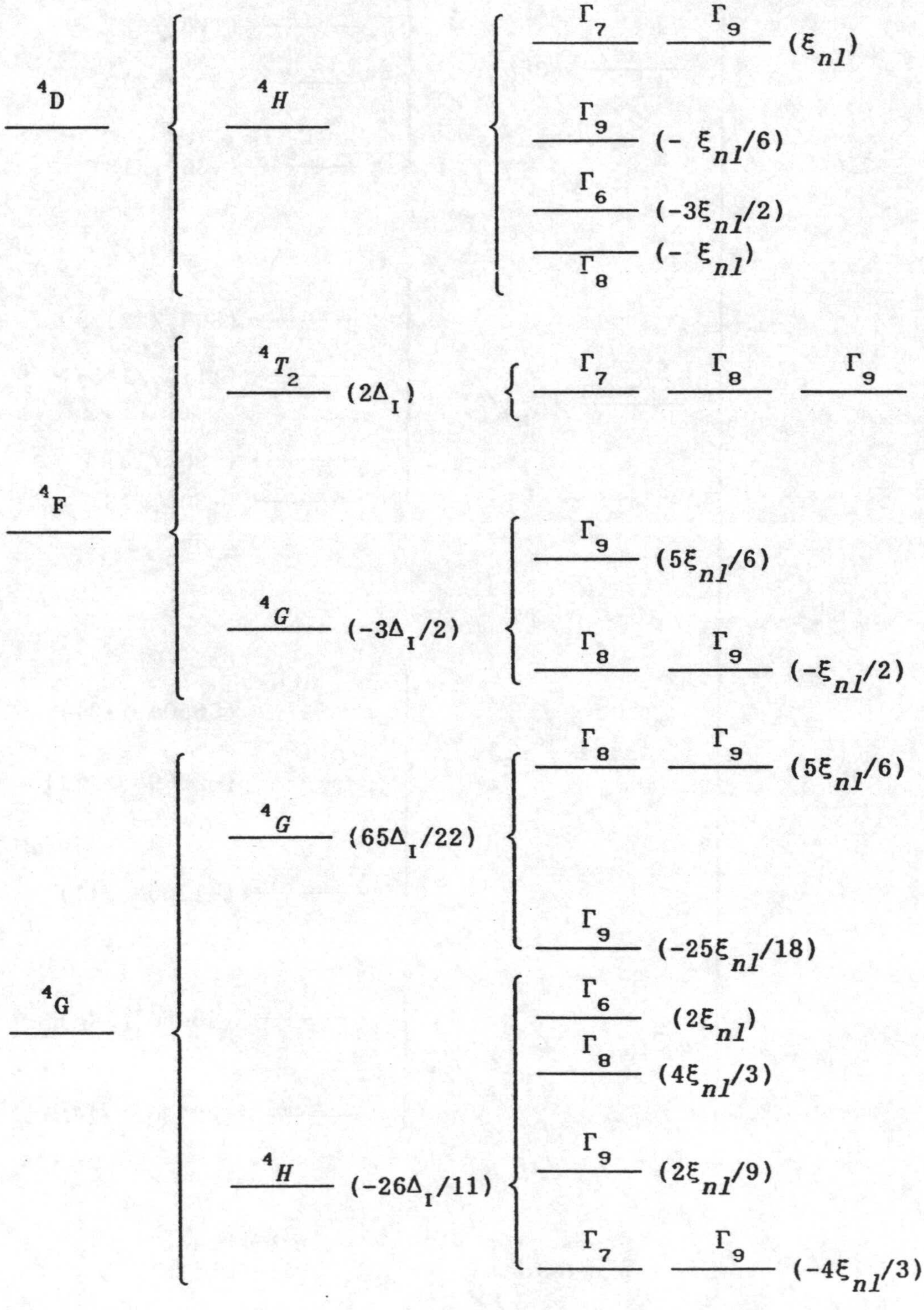


Figura VIII.15.- *Desdoblamientos producidos en el caso (b).*

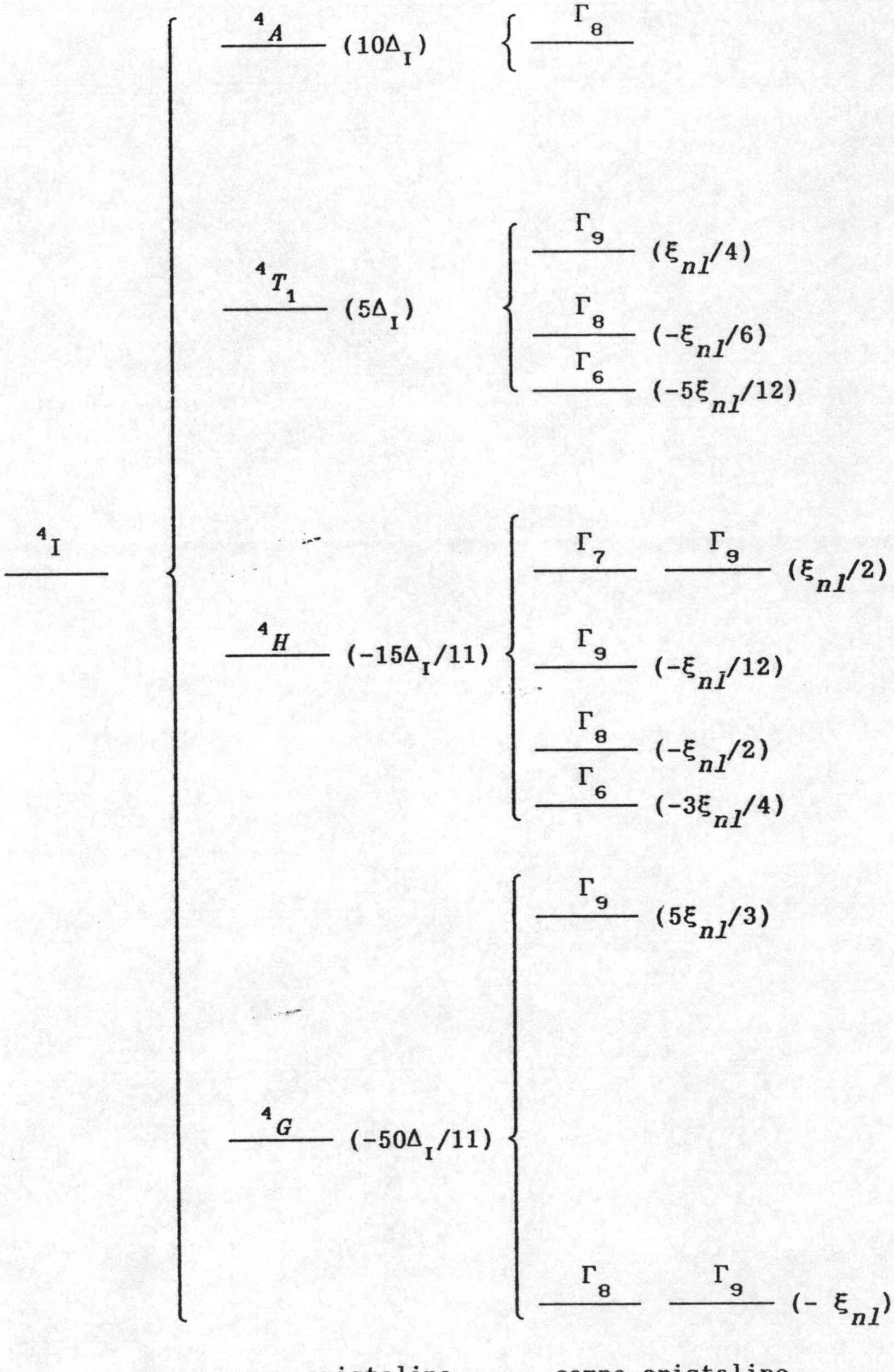


Figura VIII.15(cont.).- *Desdoblamientos producidos en el caso (b).*

APENDICE I

MOMENTO ANGULAR

Debido a la importancia que en este trabajo juega el momento angular, se ha pretendido recoger en este apéndice una serie de fórmulas de las que se hace amplio uso. La justificación de éstas se puede ver en la bibliografía [Ro 57, Ed 57, Fa 59, Wi 59]

A.I.1.- OPERADORES DEL MOMENTO ANGULAR

Representemos mediante J al operador del momento angular de un sistema físico cualquiera, sus componentes J_x, J_y y J_z satisfacen las siguientes reglas de conmutación:

$$[J_x, J_y] = i\hbar J_z$$

$$[J_y, J_z] = i\hbar J_x \qquad \text{(A.I.1)}$$

$$[J_z, J_x] = i\hbar J_y$$

El operador cuadrado del momento angular viene definido por:

$$J^2 = J_x^2 + J_y^2 + J_z^2 , \qquad \text{(A.I.2)}$$

el cual conmuta con las tres componentes de J:

$$[J^2, J_k] = 0 \qquad \text{para} \quad k = x, y, z \qquad \text{(A.I.3)}$$

Los operadores ascenso, J_+, y descenso, J_-, se definen como:

$$J_+ = J_x + iJ_y \qquad \text{(A.I.4)}$$

$$J_- = J_x - iJ_y . \qquad \text{(A.I.5)}$$

Siendo posible demostrar que ambos operadores cumplen las siguientes ecuaciones [Ed 57]:

$$J_+ |J\ M\rangle = \hbar \sqrt{(J+M+1)(J-M)}\ |J\ M+1\rangle \qquad \text{(A.I.6)}$$

$$J_- |J\ M\rangle = \hbar \sqrt{(J-M+1)(J+M)}\ |J\ M-1\rangle \qquad \text{(A.I.7)}$$

A.I.2.- ACOPLAMIENTO DE MOMENTOS ANGULARES

Llamemos J_1 y J_2 a los operadores de dos momentos angulares independientes, de forma que $[J_1,J_2] = 0$. Si $|J_1M_1\rangle$ y $|J_2M_2\rangle$ son las funciones propias del momento angular para cada sistema, se definen las funciones:

$$|J_1M_1,J_2M_2\rangle = |J_1M_1\rangle\cdot|J_2M_2\rangle, \qquad \text{(A.I.8)}$$

las cuales son propias de los operadores J_1^2, J_{1z}, J_2^2 y J_{2z} y engendran un espacio de dimensión $(2J_1+1)(2J_2+1)$.

La suma $J_3=J_1+J_2$ es el operador del momento angular total, mientras que $J_{3z}=J_{1z}+J_{2z}$ lo será de su componente *z*.

Es posible efectuar un cambio de base en dicho espacio y definir los estados cuánticos mediante el conjunto de números $J_1J_2J_3M_3$ en lugar de $J_1M_1J_2M_2$, de tal forma que dichos estados vengan definidos por funciones $|J_1J_2J_3M_3\rangle$ que satisfagan:

$$J_i|J_1J_2J_3M_3\rangle = J_i(J_i+1)\hbar\cdot|J_1J_2J_3M_3\rangle \quad \text{donde } i=1,2,3 \qquad \text{(A.I.9)}$$

$$J_{z3}|J_1J_2J_3M_3\rangle = M_3\hbar\cdot|J_1J_2J_3M_3\rangle, \qquad \text{(A.I.10)}$$

donde $M_3=M_1+M_2$.

Este cambio de base se puede llevar a cabo mediante una transformación unitaria:

$$|J_1J_2J_3M_3\rangle = \sum_{M_1}\sum_{M_2} C(J_1J_2J_3;M_1M_2M_3)|J_1M_1J_2M_2\rangle, \qquad \text{(A.I.11)}$$

mientras que la transformación inversa viene dada por:

$$|J_1M_2J_1M_2\rangle = \sum_{J_3}\sum_{M_3} C(J_1J_2J_3;M_1M_2M_3)|J_1J_2J_3M_3\rangle, \qquad \text{(A.I.12)}$$

donde los coeficientes $C(J_1J_2J_3;M_1M_2M_3)$ son los conocidos coeficientes de Clebsch-Gordan.

A.I.3.- TEOREMA DE WIGNER Y ECKART

El teorema, de gran importancia en mecánica cuántica y que ha servido de fundamento de gran parte de este trabajo, establece que el elemento de matriz de un operador tensorial irreducible, T^M_J, entre dos estados propios del momento angular viene dado por:

$$\langle J_2 M_2 \alpha_2 | T^M_J | J_1 M_1 \alpha_1 \rangle = \langle J_2 \alpha_2 \| T_J \| J_1 \alpha_1 \rangle \cdot C(J_1 J J_2; M_1 M M_2), \quad \text{(A.I.13)}$$

donde los α_i representan conjuntos adicionales de números cuánticos. Puede verse en la ecuación (A.I.13) que la dependencia de M_1, M_2 y M es a través del coeficiente de Clebsch-Gordan. Esto permite simplificar el cálculo de elementos de matriz una vez obtenido el elemento de matriz reducido $\langle J_2 \alpha_2 \| T_J \| J_1 \alpha_1 \rangle$.

Entre las consecuencias del teorema se encuentran dos condiciones bajo las cuales los elementos de matriz de operadores tensoriales se anulan necesariamente. Así, el elemento de matriz será cero si $M_1+M \neq M_2$ o si J_1, J_2 y J no satisfacen la regla triangular, es decir, si J_2 no está comprendido entre $|J_1-J|$ y J_1+J.

APENDICE II

COEFICIENTES DE CLEBSCH-GORDAN

Los coeficientes de Clebsch-Gordan vienen definidos por la siguiente ecuación [Wi 59]:

$$C(J_1J_2J_3;M_1M_2M_3) = \delta_{M_1+M_2,M_3}\cdot\Delta(J_1J_2J_3)\times$$

$$\left[(2J_3+1)\,\frac{(J_1+J_2-J_3)!(J_2+J_3-J_1)!(J_3+J_1-J_2)!(J_3+M_3)!(J_3-M_3)!}{(J_1+J_2+J_3+1)!(J_1-M_1)!(J_1+M_1)!(J_2-M_2)!(J_2+M_2)!}\right]^{1/2}\cdot$$

$$\sum_{\varkappa}\frac{(-1)^{\varkappa+J_2+M_2}}{\varkappa!}\,\frac{(J_2+J_3+M_1-\varkappa)!(J_1-M_1+\varkappa)!}{(J_2+J_3-J_1-\varkappa)!(J_3+M_3-\varkappa)!(J_1-J_2-M_3+\varkappa)!} \qquad \text{(A.II.1)}$$

donde $\Delta(J_1J_2J_3)$ vale cero si J_3 no toma ninguno de los valores: J_1+J_2, J_1+J_2-1, ..., $|J_1-J_2|$, mientras que la sumatoria está extendida a todos los valores enteros de $\varkappa$ tales que los factoriales en los que se encuentra no sean negativos.

Para la realización del presente trabajo ha sido preciso calcular de forma analítica un gran número de coeficientes de Clebsch-Gordan mediante la anterior ecuación, ya que en la bibliografía no se han encontrado tablas que recogieran todos los valores que necesitábamos. Dada la complejidad de la ecuación (A.II.1), se ha procedido a elaborar un programa de ordenador, que hemos llamado CG, en lenguaje FORTRAN 77 para el cálculo analítico de los coeficientes. El listado del programa CG puede encontrarse en el apéndice IV.

Los valores de los coeficientes de Clebsch-Gordan calculados mediante el programa se dan en la tabla A.II.1; en ella se han suprimido las raices cuadradas que deben afectar a las partes positivas de los valores dados en ellas.

El resto de los coeficientes se pueden obtener considerando las siguientes propiedades de simetría [Ga 78]:

UNIVERSIDAD DE GRANADA
7 MAYO 1991
COMISION DE DOCTORADO

$$C(J_1J_2J_3;M_1M_2M_3)=(-1)^{J_1+J_2-J_3}\,C(J_1J_2J_3;-M_1-M_2-M_3) \qquad \text{(A.II.2)}$$

$$C(J_1J_2J_3;M_1M_2M_3)=(-1)^{J_1+J_2-J_3}\,C(J_2J_1J_3;M_2M_1M_3) \qquad \text{(A.II.3)}$$

$$C(J_1J_2J_3;M_1M_2M_3)=(-1)^{J_1-M_1}\,\frac{\sqrt{(2J_3+1)}}{\sqrt{(2J_2+1)}}\,C(J_1J_3J_2;M_1-M_3-M_2) \qquad \text{(A.II.4)}$$

De las anteriores propiedades se puede obtener la interesante relación siguiente:

$$c(J_1J_2J_3;M_1M_2M_3)=(-1)^{J_2+M_2}\,\frac{\sqrt{(2J_3+1)}}{\sqrt{(2J_1+1)}}\,C(J_1J_2J_3;-M_3M_2-M_1) \qquad \text{(A.II.5)}$$

UNIVERSIDAD DE NUEVO LEON
BIBLIOTECA UNIVERSITARIA
CENTRO DE INFORMACION

Tabla A.II.1.- *Coeficientes de Clebsch-Gordan.*

$J_1=1/2$	$J_2=1/2$	$J_3=0$			
M_1	M_2	$C(J_1J_2J_3;M_1M_2)$	M_1	M_2	$C(J_1J_2J_3;M_1M_2)$
-1/2	1/2	-1/2	1/2	-1/2	1/2

$J_1=1/2$	$J_2=1/2$	$J_3=1$			
M_1	M_2	$C(J_1J_2J_3;M_1M_2)$	M_1	M_2	$C(J_1J_2J_3;M_1M_2)$
-1/2	1/2	1/2	1/2	-1/2	1/2
1/2	1/2	1			

$J_1=1$	$J_2=1/2$	$J_3=1/2$			
M_1	M_2	$C(J_1J_2J_3;M_1M_2)$	M_1	M_2	$C(J_1J_2J_3;M_1M_2)$
0	1/2	-1/3	1	-1/2	2/3

$J_1=1$	$J_2=1/2$	$J_3=3/2$			
M_1	M_2	$C(J_1J_2J_3;M_1M_2)$	M_1	M_2	$C(J_1J_2J_3;M_1M_2)$
0	1/2	2/3	1	-1/2	1/3
1	1/2	1			

$J_1=2$	$J_2=1/2$	$J_3=3/2$			
M_1	M_2	$C(J_1J_2J_3;M_1M_2)$	M_1	M_2	$C(J_1J_2J_3;M_1M_2)$
0	1/2	-2/5	1	-1/2	3/5
1	1/2	-1/5	2	-1/2	4/5

$J_1=2$	$J_2=1/2$	$J_3=5/2$			
M_1	M_2	$C(J_1J_2J_3;M_1M_2)$	M_1	M_2	$C(J_1J_2J_3;M_1M_2)$
0	1/2	3/5	1	-1/2	2/5
1	1/2	4/5	2	-1/2	1/5
2	1/2	1			

$J_1=2$	$J_2=3/2$	$J_3=1/2$			
M_1	M_2	$C(J_1J_2J_3;M_1M_2)$	M_1	M_2	$C(J_1J_2J_3;M_1M_2)$
-1	3/2	-1/10	0	1/2	1/5
1	-1/2	-3/10	2	-3/2	2/5

Tabla A.II.1(cont.).- *Coeficientes de Clebsch-Gordan.*

J_1=2			J_2=3/2			J_3=3/2		
M_1	M_2	$C(J_1J_2J_3;M_1M_2)$	M_1	M_2	$C(J_1J_2J_3;M_1M_2)$			
-1	3/2	2/5	0	1/2	-1/5			
0	3/2	1/5	1	-1/2	0			
1	1/2	-2/5	2	-3/2	2/5			
2	-1/2	2/5						

J_1=2			J_2=3/2			J_3=5/2		
M_1	M_2	$C(J_1J_2J_3;M_1M_2)$	M_1	M_2	$C(J_1J_2J_3;M_1M_2)$			
-1	3/2	-27/70	0	1/2	-3/35			
0	3/2	-18/35	1	-1/2	5/14			
1	1/2	1/35	1	3/2	-3/7			
2	-3/2	6/35	2	-1/2	16/35			
2	1/2	4/7						

J_1=2			J_2=3/2			J_3=7/2		
M_1	M_2	$C(J_1J_2J_3;M_1M_2)$	M_1	M_2	$C(J_1J_2J_3;M_1M_2)$			
-1	3/2	4/35	0	1/2	18/35			
0	3/2	2/7	1	-1/2	12/35			
1	1/2	4/7	1	3/2	4/7			
2	-3/2	1/35	2	-1/2	1/7			
2	1/2	3/7	2	3/2	1			

J_1=3			J_2=1/2			J_3=5/2		
M_1	M_2	$C(J_1J_2J_3;M_1M_2)$	M_1	M_2	$C(J_1J_2J_3;M_1M_2)$			
0	1/2	-3/7	1	-1/2	4/7			
1	1/2	-2/7	2	-1/2	5/7			
2	1/2	-1/7	3	-1/2	6/7			

J_1=3			J_2=1/2			J_3=7/2		
M_1	M_2	$C(J_1J_2J_3;M_1M_2)$	M_1	M_2	$C(J_1J_2J_3;M_1M_2)$			
0	1/2	4/7	1	-1/2	3/7			
1	1/2	5/7	2	-1/2	2/7			
2	1/2	6/7	3	-1/2	1/7			
3	1/2	1						

Tabla A.II.1(cont.).- *Coeficientes de Clebsch-Gordan.*

$J_1=3$		$J_2=3/2$	$J_3=3/2$		
M_1	M_2	$C(J_1J_2J_3;M_1M_2)$	M_1	M_2	$C(J_1J_2J_3;M_1M_2)$
-1	3/2	-4/35	0	1/2	9/35
0	3/2	-1/35	1	-1/2	-12/35
1	1/2	4/35	2	-3/2	2/7
2	-1/2	-2/7	3	-3/2	4/7

$J_1=3$		$J_2=3/2$	$J_3=5/2$		
M_1	M_2	$C(J_1J_2J_3;M_1M_2)$	M_1	M_2	$C(J_1J_2J_3;M_1M_2)$
-1	3/2	27/70	0	1/2	-6/35
0	3/2	9/35	1	-1/2	-1/70
1	1/2	-7/20	1	3/2	3/28
2	-3/2	3/7	2	-1/2	1/14
2	1/2	-5/14	3	-3/2	9/28
3	-1/2	15/28			

$J_1=3$		$J_2=3/2$	$J_3=7/2$		
M_1	M_2	$C(J_1J_2J_3;M_1M_2)$	M_1	M_2	$C(J_1J_2J_3;M_1M_2)$
-1	3/2	-8/21	0	1/2	-2/21
0	3/2	-10/21	1	-1/2	2/7
1	1/2	0/378	1	3/2	-10/21
2	-3/2	5/21	2	-1/2	3/7
2	1/2	1/7	2	3/2	-1/3
3	-3/2	2/21	3	-1/2	8/21
3	1/2	2/3			

$J_1=3$		$J_2=3/2$	$J_3=9/2$		
M_1	M_2	$C(J_1J_2J_3;M_1M_2)$	M_1	M_2	$C(J_1J_2J_3;M_1M_2)$
-1	3/2	5/42	0	1/2	10/21
0	3/2	5/21	1	-1/2	5/14
1	1/2	15/28	1	3/2	5/12
2	-3/2	1/21	2	-1/2	3/14
2	1/2	1/2	2	3/2	2/3
3	-3/2	1/84	3	-1/2	1/12
3	1/2	1/3	3	3/2	1

Tabla A.II.1(cont.).- *Coeficientes de Clebsch-Gordan.*

$J_1=3$	$J_2=3$	$J_3=0$			
M_1	M_2	$C(J_1J_2J_3;M_1M_2)$	M_1	M_2	$C(J_1J_2J_3;M_1M_2)$
-3	3	1/7	-2	2	-1/7
-1	1	1/7	0	0	-1/7
1	-1	1/7	2	-2	-1/7
3	-3	1/7			

$J_1=3$	$J_2=3$	$J_3=1$			
M_1	M_2	$C(J_1J_2J_3;M_1M_2)$	M_1	M_2	$C(J_1J_2J_3;M_1M_2)$
-3	3	-9/28	-2	2	1/7
-2	3	-3/28	-1	1	-1/28
-1	2	5/28	0	0	0
0	1	-3/14	1	-1	1/28
1	0	3/14	2	-2	-1/7
2	-1	-5/28	3	-3	9/28
3	-2	3/28			

$J_1=3$	$J_2=3$	$J_3=2$			
M_1	M_2	$C(J_1J_2J_3;M_1M_2)$	M_1	M_2	$C(J_1J_2J_3;M_1M_2)$
-3	3	25/84	-2	2	0
-2	3	25/84	-1	1	-3/28
-1	2	-5/28	-1	3	5/42
0	0	4/21	0	1	1/42
0	2	-5/21	1	-1	-3/28
1	0	1/42	1	1	2/7
2	-2	0	2	-1	-5/28
2	0	-5/21	3	-3	25/84
3	-2	25/84	3	-1	5/42

$J_1=3$	$J_2=3$	$J_3=3$			
M_1	M_2	$C(J_1J_2J_3;M_1M_2)$	M_1	M_2	$C(J_1J_2J_3;M_1M_2)$
-3	3	-1/6	-2	2	-1/6
-2	3	-1/3	-1	1	1/6
-1	2	0	-1	3	-1/3
0	0	0	0	1	1/6
0	2	1/6	0	3	-1/6
1	-1	-1/6	1	0	-1/6
1	1	0	1	2	1/3
2	-2	1/6	2	-1	0
2	0	-1/6	2	1	-1/3
3	-3	1/6	3	-2	1/3
3	-1	1/3	3	0	1/6

Tabla A.II.1(cont.).- *Coeficientes de Clebsch-Gordan.*

J_1=3			J_2=3			J_3=4		
M_1	M_2	$C(J_1J_2J_3;M_1M_2)$	M_1	M_2	$C(J_1J_2J_3;M_1M_2)$	M_1	M_2	$C(J_1J_2J_3;M_1M_2)$
-3	3	9/154	-2	2	7/22			
-2	3	15/77	-1	1	1/154			
-1	2	16/77	-1	3	27/77			
0	0	-18/77	0	1	-15/154			
0	2	3/154	0	3	9/22			
1	-1	1/154	1	0	-15/154			
1	1	-20/77	1	2	-1/11			
1	3	3/11	2	-2	7/22			
2	-1	16/77	2	0	3/154			
2	1	-1/11	2	2	-5/11			
3	-3	9/154	3	-2	15/77			
3	-1	27/77	3	0	9/22			
3	1	3/11						

J_1=3			J_2=3			J_3=5		
M_1	M_2	$C(J_1J_2J_3;M_1M_2)$	M_1	M_2	$C(J_1J_2J_3;M_1M_2)$	M_1	M_2	$C(J_1J_2J_3;M_1M_2)$
-3	3	-1/84	-2	2	-4/21			
-2	3	-5/84	-1	1	-25/84			
-1	2	-9/28	-1	3	-1/6			
0	0	0	0	1	-5/42			
0	2	-1/3	0	3	-1/3			
1	-1	25/84	1	0	5/42			
1	1	0	1	2	-1/6			
1	3	-1/2	2	-2	4/21			
2	-1	9/28	2	0	1/3			
2	1	1/6	2	2	0			
2	3	-1/2	3	-3	1/84			
3	-2	5/84	3	-1	1/6			
3	0	1/3	3	1	1/2			
3	2	1/2						

Tabla A.II.1(cont.).- *Coeficientes de Clebsch-Gordan.*

J_1=3		J_2=3	J_3=6		
M_1	M_2	$C(J_1J_2J_3;M_1M_2)$	M_1	M_2	$C(J_1J_2J_3;M_1M_2)$
-3	3	1/924	-2	2	3/77
-2	3	1/132	-1	1	75/308
-1	2	5/44	-1	3	1/33
0	0	100/231	0	1	25/66
0	2	8/33	0	3	1/11
1	-1	75/308	1	0	25/66
1	1	5/11	1	2	9/22
1	3	5/22	2	-2	3/77
2	-1	5/44	2	0	8/33
2	1	9/22	2	2	6/11
2	3	1/2	3	-3	1/924
3	-2	1/132	3	-1	1/33
3	0	1/11	3	1	5/22
3	2	1/2	3	3	1

J_1=4		J_2=1/2	J_3=7/2		
M_1	M_2	$C(J_1J_2J_3;M_1M_2)$	M_1	M_2	$C(J_1J_2J_3;M_1M_2)$
0	1/2	-4/9	1	-1/2	5/9
1	1/2	-1/3	2	-1/2	2/3
2	1/2	-2/9	3	-1/2	7/9
3	1/2	-1/9	4	-1/2	8/9

J_1=4		J_2=1/2	J_3=9/2		
M_1	M_2	$C(J_1J_2J_3;M_1M_2)$	M_1	M_2	$C(J_1J_2J_3;M_1M_2)$
0	1/2	5/9	1	-1/2	4/9
1	1/2	2/3	2	-1/2	1/3
2	1/2	7/9	3	-1/2	2/9
3	1/2	8/9	4	-1/2	1/9
4	1/2	1			

J_1=4		J_2=3/2	J_3=5/2		
M_1	M_2	$C(J_1J_2J_3;M_1M_2)$	M_1	M_2	$C(J_1J_2J_3;M_1M_2)$
-1	3/2	-5/42	0	1/2	2/7
0	3/2	-1/21	1	-1/2	-5/14
1	1/2	5/28	1	3/2	-1/84
2	-3/2	5/21	2	-1/2	-5/14
2	1/2	1/14	3	-3/2	5/12
3	-1/2	-1/4	4	-3/2	2/3

Tabla A.II.1(cont.).- *Coeficientes de Clebsch-Gordan.*

J_1=4		J_2=3/2	J_3=7/2		
M_1	M_2	$C(J_1J_2J_3;M_1M_2)$	M_1	M_2	$C(J_1J_2J_3;M_1M_2)$
-1	3/2	8/21	0	1/2	-10/63
0	3/2	2/7	1	-1/2	-2/63
1	1/2	-32/105	1	3/2	6/35
2	-3/2	3/7	2	-1/2	1/105
2	1/2	-121/315	2	3/2	1/15
3	-3/2	2/5	3	-1/2	8/45
3	1/2	-14/45	4	-3/2	4/15
4	-1/2	28/45			

J_1=4		J_2=3/2	J_3=9/2		
M_1	M_2	$C(J_1J_2J_3;M_1M_2)$	M_1	M_2	$C(J_1J_2J_3;M_1M_2)$
-1	3/2	-25/66	0	1/2	-10/99
0	3/2	-5/11	1	-1/2	49/198
1	1/2	-1/132	1	3/2	-21/44
2	-3/2	3/11	2	-1/2	25/66
2	1/2	7/198	2	3/2	-14/33
3	-3/2	7/44	3	-1/2	169/396
3	1/2	25/99	3	3/2	-3/11
4	-3/2	2/33	4	-1/2	32/99
4	1/2	8/11			

J_1=4		J_2=3/2	J_3=11/2		
M_1	M_2	$C(J_1J_2J_3;M_1M_2)$	M_1	M_2	$C(J_1J_2J_3;M_1M_2)$
-1	3/2	4/33	0	1/2	5/11
0	3/2	7/33	1	-1/2	4/11
1	1/2	28/55	1	3/2	56/165
2	-3/2	2/33	2	-1/2	14/55
2	1/2	28/55	2	3/2	28/55
3	-3/2	4/165	3	-1/2	8/55
3	1/2	24/55	3	3/2	8/11
4	-3/2	1/165	4	-1/2	3/55
4	1/2	3/11	4	3/2	1

J_1=5		J_2=1/2	J_3=9/2		
M_1	M_2	$C(J_1J_2J_3;M_1M_2)$	M_1	M_2	$C(J_1J_2J_3;M_1M_2)$
0	1/2	-5/11	1	-1/2	6/11
1	1/2	-4/11	2	-1/2	7/11
2	1/2	-3/11	3	-1/2	8/11
3	1/2	-2/11	4	-1/2	9/11
4	1/2	-1/11	5	-1/2	10/11

UNIVERSIDAD DE GRANADA
7 MAYO 1991
COMISION DE DOCTORADO

Tabla A.II.1(cont.).- *Coeficientes de Clebsch-Gordan.*

J_1=5		J_2=1/2	J_3=11/2		
M_1	M_2	$C(J_1J_2J_3;M_1M_2)$	M_1	M_2	$C(J_1J_2J_3;M_1M_2)$
0	1/2	6/11	1	-1/2	5/11
1	1/2	7/11	2	-1/2	4/11
2	1/2	8/11	3	-1/2	3/11
3	1/2	9/11	4	-1/2	2/11
4	1/2	10/11	5	-1/2	1/11
5	1/2	1			

J_1=5		J_2=3/2	J_3=7/2		
M_1	M_2	$C(J_1J_2J_3;M_1M_2)$	M_1	M_2	$C(J_1J_2J_3;M_1M_2)$
-1	3/2	-4/33	0	1/2	10/33
0	3/2	-2/33	1	-1/2	-4/11
1	1/2	12/55	1	3/2	-4/165
2	-3/2	7/33	2	-1/2	-21/55
2	1/2	7/55	2	3/2	-1/165
3	-3/2	56/165	3	-1/2	-56/165
3	1/2	8/165	4	-3/2	28/55
4	-1/2	-12/55	5	-3/2	8/11

J_1=5		J_2=3/2	J_3=9/2		
M_1	M_2	$C(J_1J_2J_3;M_1M_2)$	M_1	M_2	$C(J_1J_2J_3;M_1M_2)$
-1	3/2	25/66	0	1/2	-5/33
0	3/2	10/33	1	-1/2	-1/22
1	1/2	-3/11	1	3/2	7/33
2	-3/2	14/33	2	-1/2	0
2	1/2	-4/11	2	3/2	4/33
3	-3/2	14/33	3	-1/2	2/33
3	1/2	-25/66	3	3/2	1/22
4	-3/2	4/11	4	-1/2	3/11
4	1/2	-3/11	5	-3/2	5/22
5	-1/2	15/22			

Tabla A.II.1(cont.).- *Coeficientes de Clebsch-Gordan.*

J_1=5		J_2=3/2	J_3=11/2		
M_1	M_2	$C(J_1J_2J_3;M_1M_2)$	M_1	M_2	$C(J_1J_2J_3;M_1M_2)$
-1	3/2	-54/143	0	1/2	-15/143
0	3/2	-63/143	1	-1/2	32/143
1	1/2	-14/715	1	3/2	-336/715
2	-3/2	42/143	2	-1/2	22/65
2	1/2	4/715	2	3/2	-324/715
3	-3/2	144/715	3	-1/2	294/715
3	1/2	72/715	3	3/2	-54/143
4	-3/2	81/715	4	-1/2	289/715
4	1/2	49/143	4	3/2	-3/13
5	-3/2	6/143	5	-1/2	40/143
5	1/2	10/13			

J_1=5		J_2=3/2	J_3=13/2		
M_1	M_2	$C(J_1J_2J_3;M_1M_2)$	M_1	M_2	$C(J_1J_2J_3;M_1M_2)$
-1	3/2	35/286	0	1/2	63/143
0	3/2	28/143	1	-1/2	105/286
1	1/2	70/143	1	3/2	42/143
2	-3/2	10/143	2	-1/2	40/143
2	1/2	72/143	2	3/2	60/143
3	-3/2	5/143	3	-1/2	27/143
3	1/2	135/286	3	3/2	15/26
4	-3/2	2/143	4	-1/2	15/143
4	1/2	5/13	4	3/2	10/13
5	-3/2	1/286	5	-1/2	1/26
5	1/2	3/13	5	3/2	1

J_1=6		J_2=0	J_3=6		
M_1	M_2	$C(J_1J_2J_3;M_1M_2)$	M_1	M_2	$C(J_1J_2J_3;M_1M_2)$
0	0	1	1	0	1
2	0	1	3	0	1
4	0	1	5	0	1
6	0	1			

J_1=6		J_2=1/2	J_3=11/2		
M_1	M_2	$C(J_1J_2J_3;M_1M_2)$	M_1	M_2	$C(J_1J_2J_3;M_1M_2)$
0	1/2	-6/13	1	-1/2	7/13
1	1/2	-5/13	2	-1/2	8/13
2	1/2	-4/13	3	-1/2	9/13
3	1/2	-3/13	4	-1/2	10/13
4	1/2	-2/13	5	-1/2	11/13
5	1/2	-1/13	6	-1/2	12/13

Tabla A.II.1(cont.).- *Coeficientes de Clebsch-Gordan.*

J_1=6		J_2=1/2	J_3=13/2		
M_1	M_2	$C(J_1J_2J_3;M_1M_2)$	M_1	M_2	$C(J_1J_2J_3;M_1M_2)$
0	1/2	7/13	1	-1/2	6/13
1	1/2	8/13	2	-1/2	5/13
2	1/2	9/13	3	-1/2	4/13
3	1/2	10/13	4	-1/2	3/13
4	1/2	11/13	5	-1/2	2/13
5	1/2	12/13	6	-1/2	1/13
6	1/2	1			

J_1=6		J_2=1	J_3=5		
M_1	M_2	$C(J_1J_2J_3;M_1M_2)$	M_1	M_2	$C(J_1J_2J_3;M_1M_2)$
-1	1	7/26	0	0	-6/13
0	1	5/26	1	-1	7/26
1	0	-35/78	1	1	5/39
2	-1	14/39	2	0	-16/39
2	1	1/13	3	-1	6/13
3	0	-9/26	3	1	1/26
4	-1	15/26	4	0	-10/39
4	1	1/78	5	-1	55/78
5	0	-11/78	6	-1	11/13

J_1=6		J_2=1	J_3=6		
M_1	M_2	$C(J_1J_2J_3;M_1M_2)$	M_1	M_2	$C(J_1J_2J_3;M_1M_2)$
-1	1	-1/2	0	0	0
0	1	-1/2	1	-1	1/2
1	0	1/42	1	1	-10/21
2	-1	10/21	2	0	2/21
2	1	-3/7	3	-1	3/7
3	0	3/14	3	1	-5/14
4	-1	5/14	4	0	8/21
4	1	-11/42	5	-1	11/42
5	0	25/42	5	1	-1/7
6	-1	1/7	6	0	6/7

Tabla A.II.1(cont.).- *Coeficientes de Clebsch-Gordan.*

J_1=6			J_2=3/2			J_3=9/2
M_1	M_2	$C(J_1J_2J_3;M_1M_2)$	M_1	M_2	$C(J_1J_2J_3;M_1M_2)$	
-1	3/2	-35/286	0	1/2	45/143	
0	3/2	-10/143	1	-1/2	-105/286	
1	1/2	35/143	1	3/2	-5/143	
2	-3/2	28/143	2	-1/2	-56/143	
2	1/2	24/143	2	3/2	-2/143	
3	-3/2	42/143	3	-1/2	-54/143	
3	1/2	27/286	3	3/2	-1/286	
4	-3/2	60/143	4	-1/2	-45/143	
4	1/2	5/143	5	-3/2	15/26	
5	-1/2	-5/26	6	-3/2	10/13	

J_1=6			J_2=3/2			J_3=11/2
M_1	M_2	$C(J_1J_2J_3;M_1M_2)$	M_1	M_2	$C(J_1J_2J_3;M_1M_2)$	
-1	3/2	54/143	0	1/2	-21/143	
0	3/2	45/143	1	-1/2	-8/143	
1	1/2	-250/1001	1	3/2	240/1001	
2	-3/2	60/143	2	-1/2	-4/1001	
2	1/2	-26/77	2	3/2	162/1001	
3	-3/2	432/1001	3	-1/2	18/1001	
3	1/2	-384/1001	3	3/2	90/1001	
4	-3/2	405/1001	4	-1/2	125/1001	
4	1/2	-361/1001	4	3/2	3/91	
5	-3/2	30/91	5	-1/2	32/91	
5	1/2	-22/91	6	-3/2	18/91	
6	-1/2	66/91				

J_1=6			J_2=3/2			J_3=13/2
M_1	M_2	$C(J_1J_2J_3;M_1M_2)$	M_1	M_2	$C(J_1J_2J_3;M_1M_2)$	
-1	3/2	-49/130	0	1/2	-7/65	
0	3/2	-28/65	1	-1/2	27/130	
1	1/2	-2/65	1	3/2	-6/13	
2	-3/2	4/13	2	-1/2	4/13	
2	1/2	0	2	3/2	-6/13	
3	-3/2	3/13	3	-1/2	5/13	
3	1/2	1/26	3	3/2	-11/26	
4	-3/2	2/13	4	-1/2	27/65	
4	1/2	11/65	4	3/2	-22/65	
5	-3/2	11/130	5	-1/2	49/130	
5	1/2	27/65	5	3/2	-1/5	
6	-3/2	2/65	6	-1/2	16/65	
6	1/2	4/5				

Tabla A.II.1(cont.).- *Coeficientes de Clebsch-Gordan.*

J_1=6		J_2=3/2	J_3=15/2		
M_1	M_2	$C(J_1J_2J_3;M_1M_2)$	M_1	M_2	$C(J_1J_2J_3;M_1M_2)$
-1	3/2	8/65	0	1/2	28/65
0	3/2	12/65	1	-1/2	24/65
1	1/2	216/455	1	3/2	24/91
2	-3/2	1/13	2	-1/2	27/91
2	1/2	45/91	2	3/2	33/91
3	-3/2	4/91	3	-1/2	20/91
3	1/2	44/91	3	3/2	44/91
4	-3/2	2/91	4	-1/2	66/455
4	1/2	198/455	4	3/2	22/35
5	-3/2	4/455	5	-1/2	36/455
5	1/2	12/35	5	3/2	4/5
6	-3/2	1/455	6	-1/2	1/35
6	1/2	1/5	6	3/2	1

J_1=6		J_2=2	J_3=4		
M_1	M_2	$C(J_1J_2J_3;M_1M_2)$	M_1	M_2	$C(J_1J_2J_3;M_1M_2)$
-2	2	14/143	-1	1	-35/143
-1	2	7/143	0	0	45/143
0	1	-24/143	0	2	3/143
1	-1	-35/143	1	0	42/143
1	1	-14/143	1	2	1/143
2	-2	14/143	2	-1	-224/715
2	0	168/715	2	1	-32/715
2	2	1/715	3	-2	126/715
3	-1	-252/715	3	0	108/715
3	1	-9/715	4	-2	42/143
4	-1	-48/143	4	0	9/143
5	-2	6/13	5	-1	-3/13
6	-2	9/13			

Tabla A.II.1(cont.).- *Coeficientes de Clebsch-Gordan.*

$J_1=6$	$J_2=2$	$J_3=5$

M_1	M_2	$C(J_1J_2J_3;M_1M_2)$	M_1	M_2	$C(J_1J_2J_3;M_1M_2)$
-2	2	-4/13	-1	1	5/26
-1	2	-3/13	0	0	0
0	1	7/26	0	2	-2/13
1	-1	-5/26	1	0	-1/26
1	1	27/91	1	2	-8/91
2	-2	4/13	2	-1	-6/65
2	0	-64/455	2	1	121/455
2	2	-18/455	3	-2	24/65
3	-1	-6/455	3	0	-243/910
3	1	13/70	3	2	-1/91
4	-2	36/91	4	-1	3/182
4	0	-32/91	4	1	15/182
5	-2	33/91	5	-1	33/182
5	0	-55/182	6	-2	22/91
6	-1	55/91			

$J_1=6$	$J_2=2$	$J_3=6$

M_1	M_2	$C(J_1J_2J_3;M_1M_2)$	M_1	M_2	$C(J_1J_2J_3;M_1M_2)$
-2	2	4/11	-1	1	1/110
-1	2	21/55	0	0	-14/55
0	1	-1/110	0	2	4/11
1	-1	1/110	1	0	-169/770
1	1	-6/77	1	2	24/77
2	-2	4/11	2	-1	6/77
2	0	-10/77	2	1	-15/77
2	2	18/77	3	-2	24/77
3	-1	15/77	3	0	-5/154
3	1	-7/22	3	2	1/7
4	-2	18/77	4	-1	7/22
4	0	2/385	4	1	-27/70
4	2	2/35	5	-2	1/7
5	-1	27/70	5	0	11/70
5	1	-11/35	6	-2	2/35
6	-1	11/35	6	0	22/35

Tabla A.II.1(cont.).- *Coeficientes de Clebsch-Gordan.*

J_1=6			J_2=3			J_3=3
M_1	M_2	$C(J_1J_2J_3;M_1M_2)$	M_1	M_2	$C(J_1J_2J_3;M_1M_2)$	
-3	3	7/143	-2	2	-56/429	
-2	3	7/429	-1	1	175/858	
-1	2	-35/572	-1	3	7/1716	
0	0	-100/429	0	1	75/572	
0	2	-3/143	0	3	1/1716	
1	-1	175/858	1	0	-175/858	
1	1	35/572	1	2	-7/1716	
2	-2	-56/429	2	-1	35/143	
2	0	-56/429	2	1	7/429	
3	-3	7/143	3	-2	-63/286	
3	-1	63/286	3	0	-7/143	
4	-3	35/286	4	-2	-42/143	
4	-1	35/286	5	-3	7/26	
5	-2	-7/26	6	-3	7/13	

J_1=6			J_2=3			J_3=4
M_1	M_2	$C(J_1J_2J_3;M_1M_2)$	M_1	M_2	$C(J_1J_2J_3;M_1M_2)$	
-3	3	-27/143	-2	2	32/143	
-2	3	-15/143	-1	1	-25/286	
-1	2	11/52	-1	3	-27/572	
0	0	0	0	1	-105/572	
0	2	21/143	0	3	-9/572	
1	-1	25/286	1	0	15/286	
1	1	-125/572	1	2	289/4004	
1	3	-3/1001	2	-2	-32/143	
2	-1	1/143	2	0	24/143	
2	1	-13/77	2	2	20/1001	
3	-3	27/143	3	-2	-45/286	
3	-1	-9/286	3	0	243/1001	
3	1	-72/1001	4	-3	81/286	
4	-2	-6/143	4	-1	-375/2002	
4	0	180/1001	5	-3	9/26	
5	-2	3/182	5	-1	-30/91	
6	-3	27/91	6	-2	36/91	

Tabla A.II.1(cont.).- *Coeficientes de Clebsch-Gordan.*

J_1=6			J_2=3		J_3=5
M_1	M_2	$C(J_1J_2J_3;M_1M_2)$	M_1	M_2	$C(J_1J_2J_3;M_1M_2)$
-3	3	4/13	-2	2	-2/39
-2	3	10/39	-1	1	-2/39
-1	2	-2/13	-1	3	7/39
0	0	7/39	0	1	0
0	2	-3/13	0	3	4/39
1	-1	-2/39	1	0	5/39
1	1	5/91	1	2	-64/273
1	3	4/91	2	-2	-2/39
2	-1	-2/13	2	0	8/273
2	1	7/39	2	2	-15/91
2	3	1/91	3	-3	4/13
3	-2	0	3	-1	-18/91
3	0	-1/91	3	1	24/91
3	2	-6/91	4	-3	4/13
4	-2	6/91	4	-1	-10/91
4	0	-15/91	4	1	18/91
5	-3	22/91	5	-2	22/91
5	-1	0	5	0	-33/91
6	-3	11/91	6	-2	33/91
6	-1	33/91			

J_1=6			J_2=3		J_3=6
M_1	M_2	$C(J_1J_2J_3;M_1M_2)$	M_1	M_2	$C(J_1J_2J_3;M_1M_2)$
-3	3	-3/11	-2	2	-1/22
-2	3	-7/22	-1	1	2/11
-1	2	0	-1	3	-7/22
0	0	0	0	1	2/11
0	2	1/22	0	3	-3/11
1	-1	-2/11	1	0	-4/77
1	1	15/154	1	2	12/77
1	3	-15/77	2	-2	1/22
2	-1	-15/154	2	0	-7/44
2	1	3/308	2	2	81/308
2	3	-3/28	3	-3	3/11
3	-2	12/77	3	-1	-3/308
3	0	-16/77	3	1	-5/154
3	2	2/7	3	3	-1/28
4	-3	15/77	4	-2	81/308
4	-1	5/154	4	0	-9/77
4	1	-3/14	4	2	5/28
5	-3	3/28	5	-2	2/7
5	-1	3/14	5	0	0
5	1	-11/28	6	-3	1/28
6	-2	5/28	6	-1	11/28
6	0	11/28			

Tabla A.II.1(cont.).- *Coeficientes de Clebsch-Gordan.*

J_1=6			J_2=4		
M_1	M_2	$C(J_1J_2J_3;M_1M_2)$	M_1	M_2	$C(J_1J_2J_3;M_1M_2)$
-4	4	5/143	-3	3	-12/143
-3	4	1/143	-2	2	56/429
-2	3	-32/1287	-2	4	1/1287
-1	1	-70/429	-1	2	70/1287
-1	3	-5/1287	0	0	25/143
0	1	-40/429	0	2	5/429
1	-1	-70/429	1	0	175/1287
1	1	-35/1287	2	-2	56/429
2	-1	-224/1287	2	0	70/1287
3	-3	-12/143	3	-2	28/143
3	-1	-14/143	4	-4	5/143
4	-3	-80/429	4	-2	70/429
5	-4	5/39	5	-3	-10/39
6	-4	5/13			

J_1=6			J_2=4		J_3=3
M_1	M_2	$C(J_1J_2J_3;M_1M_2)$	M_1	M_2	$C(J_1J_2J_3;M_1M_2)$
-4	4	-20/143	-3	3	27/143
-3	4	-8/143	-2	2	-56/429
-2	3	13/99	-2	4	-20/1287
-1	1	35/858	-1	2	-875/5148
-1	3	289/5148	-1	4	-1/429
0	0	0	0	1	245/1716
0	2	-49/429	0	3	7/572
1	-1	-35/858	1	0	-175/2574
1	1	77/468	1	2	-21/572
2	-2	56/429	2	-1	7/1287
2	0	-224/1287	2	1	35/429
3	-3	-27/143	3	-2	7/286
3	-1	35/286	3	0	-21/143
4	-4	20/143	4	-3	-125/858
4	-2	-14/429	4	-1	63/286
5	-4	10/39	5	-3	-1/78
5	-2	-7/26	6	-4	4/13
6	-3	3/13			

Tabla A.II.1(cont.).- *Coeficientes de Clebsch-Gordan.*

J_1=6			J_2=4			J_3=4
M_1	M_2	$C(J_1J_2J_3;M_1M_2)$	M_1	M_2	$C(J_1J_2J_3;M_1M_2)$	
-4	4	36/143	-3	3	-15/143	
-3	4	24/143	-2	2	0	
-2	3	-27/143	-2	4	12/143	
-1	1	21/286	-1	2	189/2860	
-1	3	-39/220	-1	4	21/715	
0	0	-20/143	0	1	1/2860	
0	2	11/65	0	3	-289/2860	
0	4	4/715	1	-1	21/286	
1	0	-21/286	1	1	-189/2860	
1	2	39/220	1	3	-21/715	
2	-2	0	2	-1	21/143	
2	0	0	2	1	-27/143	
2	2	12/143	3	-3	-15/143	
3	-2	-21/286	3	-1	21/286	
3	0	15/143	3	1	-24/143	
4	-4	36/143	4	-3	-9/1430	
4	-2	-126/715	4	-1	-9/1430	
4	0	36/143	5	-4	18/65	
5	-3	9/130	5	-2	-9/130	
5	-1	-18/65	6	-4	12/65	
6	-3	21/65	6	-2	12/65	

J_1=6			J_2=4			J_3=5
M_1	M_2	$C(J_1J_2J_3;M_1M_2)$	M_1	M_2	$C(J_1J_2J_3;M_1M_2)$	
-4	4	-7/26	-3	3	0	
-3	4	-7/26	-2	2	5/39	
-2	3	7/117	-2	4	-49/234	
-1	1	-4/39	-1	2	16/585	
-1	3	98/585	-1	4	-49/390	
0	0	0	0	1	-28/195	
0	2	-2/195	0	3	14/65	
0	4	-7/130	1	-1	4/39	
1	0	8/117	1	1	-242/4095	
1	2	-54/455	1	3	32/195	
1	4	-1/78	2	-2	-5/39	
2	-1	1/117	2	0	125/819	
2	1	1/546	2	2	-121/546	
2	3	5/78	3	-3	0	
3	-2	-2/13	3	-1	-4/91	
3	0	15/182	3	1	12/91	
3	2	-15/91	4	-4	7/26	
4	-3	14/195	4	-2	-64/1365	
4	-1	-81/455	4	0	-1/182	
4	1	25/91	5	-4	77/390	
5	-3	44/195	5	-2	11/455	
5	-1	-44/455	5	0	-55/182	
6	-4	11/130	6	-3	33/130	
6	-2	297/910	6	-1	33/182	

Tabla A.II.1(cont.).- *Coeficientes de Clebsch-Gordan.*

J_1=6			J_2=4			J_3=6
M_1	M_2	$C(J_1J_2J_3;M_1M_2)$	M_1	M_2	$C(J_1J_2J_3;M_1M_2)$	
-4	4	35/187	-3	3	21/187	
-3	4	49/187	-2	2	-11/102	
-2	3	49/3366	-2	4	490/1683	
-1	1	-10/561	-1	2	-280/1683	
-1	3	-49/3366	-1	4	49/187	
0	0	28/187	0	1	10/561	
0	2	-11/102	0	3	-21/187	
0	4	35/187	1	-1	-10/561	
1	0	1024/ 11781	1	1	2809/ 23562	
1	2	-16/1309	1	3	-125/561	
1	4	5/51	2	-2	-11/102	
2	-1	-2809/23562	2	0	11/4284	
2	1	845/5236	2	2	529/15708	
2	3	-49/204	2	4	1/34	
3	-3	21/187	3	-2	-16/1309	
3	-1	-845/5236	3	0	-81/1309	
3	1	21/374	3	2	24/119	
3	3	-9/68	4	-4	35/187	
4	-3	125/561	4	-2	529/15708	
4	-1	-21/374	4	0	-256/1309	
4	1	-5/238	4	2	135/476	
5	-4	5/51	5	-3	49/204	
5	-2	24/119	5	-1	5/238	
5	0	-11/119	5	1	-165/476	
6	-4	1/34	6	-3	9/68	
6	-2	135/476	6	-1	165/476	
6	0	99/476				

Tabla A.II.1(cont.).- *Coeficientes de Clebsch-Gordan.*

J_1=6		J_2=9/2	J_3=9/2		
M_1	M_2	$C(J_1J_2J_3;M_1M_2)$	M_1	M_2	$C(J_1J_2J_3;M_1M_2)$
-4	9/2	75/286	-3	7/2	-5/143
-3	9/2	30/143	-2	5/2	-5/143
-2	7/2	-125/858	-2	9/2	35/286
-1	3/2	56/429	-1	5/2	4/429
-1	7/2	-28/143	-1	9/2	7/143
0	1/2	-32/429	0	3/2	6/143
0	5/2	50/429	0	7/2	-11/78
0	9/2	3/286	1	-1/2	0
1	1/2	-56/429	1	3/2	-4/429
1	5/2	28/143	1	7/2	-7/143
2	-3/2	35/429	2	-1/2	35/429
2	1/2	-5/143	2	3/2	-125/858
2	5/2	35/286	3	-5/2	-20/143
3	-3/2	0	3	-1/2	20/143
3	1/2	5/143	3	3/2	-30/143
4	-7/2	3/286	4	-5/2	-16/143
4	-3/2	-16/143	4	-1/2	3/286
4	1/2	75/286	5	-9/2	3/13
5	-7/2	2/13	5	-5/2	0
5	-3/2	-2/13	5	-1/2	-3/13
6	-9/2	3/26	6	-7/2	7/26
6	-5/2	7/26	6	-3/2	3/26

J_1=6		J_2=5	J_3=1		
M_1	M_2	$C(J_1J_2J_3;M_1M_2)$	M_1	M_2	$C(J_1J_2J_3;M_1M_2)$
-5	5	1/26	-4	4	-10/143
-4	5	1/286	-3	3	27/286
-3	4	-3/286	-2	2	-16/143
-2	3	3/143	-1	1	35/286
-1	2	-5/143	0	0	-18/143
0	1	15/286	1	-1	35/286
1	0	-21/286	2	-2	-16/143
2	-1	14/143	3	-3	27/286
3	-2	-18/143	4	-4	-10/143
4	-3	45/286	5	-5	1/26
5	-4	-5/26	6	-5	3/13

Tabla A.II.1(cont.).- *Coeficientes de Clebsch-Gordan.*

J_1=6			J_2=5		
M_1	M_2	$C(J_1J_2J_3;M_1M_2)$	M_1	M_2	$C(J_1J_2J_3;M_1M_2)$
-5	5	-25/182	-4	4	160/1001
-4	5	-75/2002	-3	3	-243/2002
-3	4	13/154	-3	5	-5/1001
-2	2	64/1001	-2	3	-11/91
-2	4	18/1001	-1	1	-5/286
-1	2	135/1001	-1	3	-40/1001
0	0	0	0	1	-35/286
0	2	10/143	1	-1	5/286
1	0	25/286	1	1	-15/143
2	-2	-64/1001	2	-1	-6/143
2	0	20/143	3	-3	243/2002
3	-2	6/1001	3	-1	-24/143
4	-4	-160/1001	4	-3	15/2002
4	-2	180/1001	5	-5	25/182
5	-4	-15/182	5	-3	-15/91
6	-5	25/91	6	-4	10/91

J_1=6			J_2=5		
M_1	M_2	$C(J_1J_2J_3;M_1M_2)$	M_1	M_2	$C(J_1J_2J_3;M_1M_2)$
-5	5	3/13	-4	4	-15/143
-4	5	18/143	-3	3	1/143
-3	4	-24/143	-3	5	6/143
-2	2	8/429	-2	3	49/429
-2	4	-15/143	-2	5	1/143
-1	1	-35/429	-1	2	-5/143
-1	3	64/429	-1	4	-4/143
0	0	49/429	0	1	0
0	2	-21/143	0	3	28/429
1	-1	-35/429	1	0	14/429
1	1	14/143	1	2	-49/429
2	-2	8/429	2	-1	-14/143
2	0	-14/429	2	1	70/429
3	-3	1/143	3	-2	18/143
3	-1	0	3	0	-28/143
4	-4	-15/143	4	-3	-10/143
4	-2	6/143	4	-1	28/143
5	-5	3/13	5	-4	0
5	-3	-2/13	5	-2	-2/13
6	-5	3/13	6	-4	3/13
6	-3	1/13			

Tabla A.II.1(cont.).- *Coeficientes de Clebsch-Gordan.*

J_1=6		J_2=5	J_3=4		
M_1	M_2	$C(J_1J_2J_3;M_1M_2)$	M_1	M_2	$C(J_1J_2J_3;M_1M_2)$
-5	5	-45/182	-4	4	9/2002
-4	5	-225/1001	-3	3	135/2002
-3	4	108/1001	-3	5	-135/1001
-2	2	-125/1001	-2	3	-3/2002
-2	4	33/182	-2	5	-15/286
-1	1	8/143	-1	2	-22/455
-1	3	-486/5005	-1	4	96/715
-1	5	-3/286	0	0	0
0	1	84/715	0	2	6/715
0	3	-126/715	0	4	63/1430
1	-1	-8/143	1	0	-12/143
1	1	16/715	1	2	98/715
1	3	-147/1430	2	-2	125/1001
2	-1	1/143	2	0	-15/143
2	1	-7/143	2	2	49/286
3	-3	-135/2002	3	-2	36/1001
3	-1	18/143	3	0	0
3	1	-63/286	4	-4	-9/2002
4	-3	-729/5005	4	-2	-192/5005
4	-1	42/715	4	0	63/286
5	-5	45/182	5	-4	36/455
5	-3	-9/455	5	-2	-12/65
5	-1	-21/130	6	-5	27/182
6	-4	243/910	6	-3	27/130
6	-2	9/130			

Tabla A.II.1(cont.).- *Coeficientes de Clebsch-Gordan.*

J_1=6			J_2=5			J_3=5
M_1	M_2	$C(J_1J_2J_3;M_1M_2)$	M_1	M_2	$C(J_1J_2J_3;M_1M_2)$
-5	5	165/884	-4	4	12/221
-4	5	225/884	-3	3	-125/884
-3	4	-3/884	-3	5	105/442
-2	2	10/663	-2	3	-121/1326
-2	4	-21/221	-2	5	35/221
-1	1	28/663	-1	2	128/1105
-1	3	-7/3315	-1	4	-847/4420
-1	5	63/884	0	0	-80/663
0	1	-12/1105	0	2	108/1105
0	3	841/13260	0	4	-192/1105
0	5	15/884	1	-1	28/663
1	0	-28/663	1	1	-128/1105
1	2	7/3315	1	3	847/4420
1	4	-63/884	2	-2	10/663
2	-1	28/221	2	0	10/663
2	1	-121/1326	2	2	-21/221
2	3	35/221	3	-3	-125/884
3	-2	-9/221	3	-1	9/221
3	0	125/884	3	1	3/884
3	2	-105/442	4	-4	12/221
4	-3	-13/340	4	-2	-168/1105
4	-1	-13/340	4	0	12/221
4	1	225/884	5	-5	165/884
5	-4	891/4420	5	-3	77/2210
5	-2	-77/2210	5	-1	-891/4420
5	0	-165/884	6	-5	33/442
6	-4	231/1105	6	-3	308/1105
6	-2	231/1105	6	-1	33/442

Tabla A.II.1(cont.).- *Coeficientes de Clebsch-Gordan.*

J_1=6			J_2=5		J_3=6
M_1	M_2	$C(J_1J_2J_3;M_1M_2)$	M_1	M_2	$C(J_1J_2J_3;M_1M_2)$
-5	5	-7/68	-4	4	-35/187
-4	5	-147/748	-3	3	21/748
-3	4	-49/748	-3	5	-49/187
-2	2	14/187	-2	3	49/374
-2	4	0	-2	5	-49/187
-1	1	-20/187	-1	2	0
-1	3	49/374	-1	4	49/748
-1	5	-147/748	0	0	0
0	1	-20/187	0	2	-14/187
0	3	21/748	0	4	35/187
0	5	-7/68	1	-1	20/187
1	0	100/1309	1	1	-12/1309
1	2	-27/187	1	3	-15/748
1	4	15/68	1	5	-1/34
2	-2	-14/187	2	-1	12/1309
2	0	169/1309	2	1	135/2618
2	2	-9/187	2	3	-3/17
2	4	2/17	3	-3	-21/748
3	-2	-27/187	3	-1	-135/2618
3	0	11/476	3	1	841/5236
3	2	1/34	3	3	-4/17
4	-4	35/187	4	-3	15/748
4	-2	-9/187	4	-1	-841/5236
4	0	-81/1309	4	1	15/476
4	2	5/17	5	-5	7/68
5	-4	15/68	5	-3	3/17
5	-2	1/34	5	-1	-15/476
5	0	-99/476	5	1	-55/238
6	-5	1/34	6	-4	2/17
6	-3	4/17	6	-2	5/17
6	-1	55/238	6	0	11/119

Tabla A.II.1(cont.).- *Coeficientes de Clebsch-Gordan.*

J_1=6			J_2=11/2			J_3=11/2
M_1	M_2	$C(J_1J_2J_3;M_1M_2)$	M_1	M_2	$C(J_1J_2J_3;M_1M_2)$	
-5	11/2	33/221	-4	9/2	39/374	
-4	11/2	105/442	-3	7/2	-256/2431	
-3	9/2	7/2431	-3	11/2	56/221	
-2	5/2	-3/2431	-2	7/2	-315/2431	
-2	9/2	-126/2431	-2	11/2	42/221	
-1	3/2	240/2431	-1	5/2	168/2431	
-1	7/2	-63/2431	-1	9/2	-420/2431	
-1	11/2	21/221	0	1/2	-200/2431	
0	3/2	8/2431	0	5/2	625/4862	
0	7/2	11/442	0	9/2	-961/4862	
0	11/2	11/442	1	-1/2	0	
1	1/2	-240/2431	1	3/2	-168/2431	
1	5/2	63/2431	1	7/2	420/2431	
1	9/2	-21/221	2	-3/2	216/2431	
2	-1/2	216/2431	2	1/2	-3/2431	
2	3/2	-315/2431	2	5/2	-126/2431	
2	7/2	42/221	3	-5/2	-243/2431	
3	-3/2	0	3	-1/2	243/2431	
3	1/2	256/2431	3	3/2	-7/2431	
3	5/2	-56/221	4	-7/2	-15/4862	
4	-5/2	-567/4862	4	-3/2	-567/4862	
4	-1/2	-15/4862	4	1/2	39/374	
4	3/2	105/442	5	-9/2	48/221	
5	-7/2	21/221	5	-5/2	0	
5	-3/2	-21/221	5	-1/2	-48/221	
5	1/2	-33/221	6	-11/2	11/221	
6	-9/2	35/221	6	-7/2	56/221	
6	-5/2	56/221	6	-3/2	35/221	
6	-1/2	11/221				

J_1=6			J_2=6			J_3=0
M_1	M_2	$C(J_1J_2J_3;M_1M_2)$	M_1	M_2	$C(J_1J_2J_3;M_1M_2)$	
-6	6	1/13	-5	5	-1/13	
-4	4	1/13	-3	3	-1/13	
-2	2	1/13	-1	1	-1/13	
0	0	1/13	1	-1	-1/13	
2	-2	1/13	3	-3	-1/13	
4	-4	1/13	5	-5	-1/13	
6	-6	1/13				

Tabla A.II.1(cont.).- *Coeficientes de Clebsch-Gordan.*

$J_1=6$	$J_2=6$	$J_3=1$

M_1	M_2	$C(J_1J_2J_3;M_1M_2)$	M_1	M_2	$C(J_1J_2J_3;M_1M_2)$
-6	6	-18/91	-5	5	25/182
-5	6	-3/91	-4	4	-8/91
-4	5	11/182	-3	3	9/182
-3	4	-15/182	-2	2	-2/91
-2	3	9/91	-1	1	1/182
-1	2	-10/91	0	0	0
0	1	3/26	1	-1	-1/182
1	0	-3/26	2	-2	2/91
2	-1	10/91	3	-3	-9/182
3	-2	-9/91	4	-4	8/91
4	-3	15/182	5	-5	-25/182
5	-4	-11/182	6	-6	18/91
6	-5	3/91			

$J_1=6$	$J_2=6$	$J_3=2$

M_1	M_2	$C(J_1J_2J_3;M_1M_2)$	M_1	M_2	$C(J_1J_2J_3;M_1M_2)$
-6	6	22/91	-5	5	-11/182
-5	6	11/91	-4	4	2/1001
-4	5	-27/182	-4	6	2/91
-3	3	25/2002	-3	4	35/286
-3	5	-5/91	-2	2	-50/1001
-2	3	-75/1001	-2	4	90/1001
-1	1	13/154	-1	2	30/1001
-1	3	-120/1001	0	0	-14/143
0	1	-1/286	0	2	20/143
1	-1	13/154	1	0	-1/286
1	1	-21/143	2	-2	-50/1001
2	-1	30/1001	2	0	20/143
3	-3	25/2002	3	-2	-75/1001
3	-1	-120/1001	4	-4	2/1001
4	-3	35/286	4	-2	90/1001
5	-5	-11/182	5	-4	-27/182
5	-3	-5/91	6	-6	22/91
6	-5	11/91	6	-4	2/91

Tabla A.II.1(cont.).- *Coeficientes de Clebsch-Gordan.*

$J_1=6$			$J_2=6$			$J_3=3$
M_1	M_2	$C(J_1J_2J_3;M_1M_2)$	M_1	M_2	$C(J_1J_2J_3;M_1M_2)$	
-6	6	11/52	-5	5	0	
-5	6	-11/52	-4	4	9/143	
-4	5	3/26	-4	6	-5/52	
-3	3	-16/143	-3	4	-5/286	
-3	5	2/13	-3	6	-1/52	
-2	2	49/572	-2	3	-3/572	
-2	4	-81/572	-2	5	3/52	
-1	1	-4/143	-1	2	15/286	
-1	3	12/143	-1	4	-15/143	
0	0	0	0	1	-14/143	
0	2	-7/286	0	3	21/143	
1	-1	4/143	1	0	14/143	
1	1	0	1	2	-49/286	
2	-2	-49/572	2	-1	-15/286	
2	0	7/286	2	1	49/286	
3	-3	16/143	3	-2	3/572	
3	-1	-12/143	3	0	-21/143	
4	-4	-9/143	4	-3	5/286	
4	-2	81/572	4	-1	15/143	
5	-5	0	5	-4	-3/26	
5	-3	-2/13	5	-2	-3/52	
6	-6	11/52	6	-5	11/52	
6	-4	5/52	6	-3	1/52	

Tabla A.II.1(cont.).- *Coeficientes de Clebsch-Gordan.*

J_1=6			J_2=6			J_3=4
M_1	M_2	$C(J_1J_2J_3;M_1M_2)$	M_1	M_2	$C(J_1J_2J_3;M_1M_2)$	
-6	6	891/6188	-5	5	99/1547	
-5	6	1485/6188	-4	4	-2304/17017	
-4	5	-45/3094	-4	6	1215/6188	
-3	3	729/17017	-3	4	-189/4862	
-3	5	-216/1547	-3	6	81/884	
-2	2	11/6188	-2	3	585/5236	
-2	4	1587/68068	-2	5	-147/884	
-2	6	9/442	-1	1	-1024/17017	
-1	2	-2809/34034	-1	3	144/17017	
-1	4	375/2431	-1	5	-15/221	
0	0	252/2431	0	1	30/2431	
0	2	-33/442	0	3	-189/2431	
0	4	315/2431	1	-1	-1024/17017	
1	0	30/2431	1	1	280/2431	
1	2	49/4862	1	3	-441/2431	
2	-2	11/6188	2	-1	-2809/34034	
2	0	-33/442	2	1	49/4862	
2	2	490/2431	3	-3	729/17017	
3	-2	585/5236	3	-1	144/17017	
3	0	-189/2431	3	1	-441/2431	
4	-4	-2304/17017	4	-3	-189/4862	
4	-2	1587/68068	4	-1	375/2431	
4	0	315/2431	5	-5	99/1547	
5	-4	-45/3094	5	-3	-216/1547	
5	-2	-147/884	5	-1	-15/221	
6	-6	891/6188	6	-5	1485/6188	
6	-4	1215/6188	6	-3	81/884	
6	-2	9/442				

Tabla A.II.1(cont.).- *Coeficientes de Clebsch-Gordan.*

J_1=6			J_2=6			J_3=5		
M_1	M_2	$C(J_1J_2J_3;M_1M_2)$	M_1	M_2	$C(J_1J_2J_3;M_1M_2)$	M_1	M_2	$C(J_1J_2J_3;M_1M_2)$
-6	6	-121/1547	-5	5	-1089/6188			
-5	6	-605/3094	-4	4	81/1547			
-4	5	-165/6188	-4	6	-55/221			
-3	3	121/6188	-3	4	841/6188			
-3	5	11/442	-3	6	-44/221			
-2	2	-13/119	-2	3	-135/3094			
-2	4	9/221	-2	5	33/221			
-2	6	-22/221	-1	1	100/1547			
-1	2	-12/1547	-1	3	-27/221			
-1	4	-15/884	-1	5	165/884			
-1	6	-11/442	0	0	0			
0	1	20/221	0	2	14/221			
0	3	-21/884	0	4	-35/221			
0	5	77/884	1	-1	-100/1547			
1	0	-20/221	1	1	0			
1	2	49/442	1	3	49/884			
1	4	-147/884	2	-2	13/119			
2	-1	12/1547	2	0	-14/221			
2	1	-49/442	2	2	0			
2	3	49/221	3	-3	-121/6188			
3	-2	135/3094	3	-1	27/221			
3	0	21/884	3	1	-49/884			
3	2	-49/221	4	-4	-81/1547			
4	-3	-841/6188	4	-2	-9/221			
4	-1	15/884	4	0	35/221			
4	1	147/884	5	-5	1089/6188			
5	-4	165/6188	5	-3	-11/442			
5	-2	-33/221	5	-1	-165/884			
5	0	-77/884	6	-6	-121/1547			
6	-5	605/3094	6	-4	55/221			
6	-3	44/221	6	-2	22/221			
6	-1	11/ 442						

Tabla A.II.1(cont.).- *Coeficientes de Clebsch-Gordan.*

$J_1=6$		$J_2=6$	$J_3=6$		
M_1	M_2	$C(J_1J_2J_3;M_1M_2)$	M_1	M_2	$C(J_1J_2J_3;M_1M_2)$
-6	6	11/323	-5	5	275/1292
-5	6	77/646	-4	4	16/3553
-4	5	189/1292	-4	6	70/323
-3	3	-1849/14212	-3	4	-875/14212
-3	5	7/323	-3	6	84/323
-2	2	11/323	-2	3	-189/7106
-2	4	-504/3553	-2	5	-7/323
-2	6	70/323	-1	1	100/3553
-1	2	420/3553	-1	3	189/7106
-1	4	-875/14212	-1	5	-189/1292
-1	6	77/646	0	0	-400/3553
0	1	-100/3553	0	2	11/323
0	3	1849/14212	0	4	16/3553
0	5	-275/1292	0	6	11/323
1	-1	100/3553	1	0	-100/3553
1	1	-420/3553	1	2	-189/7106
1	3	875/14212	1	4	189/1292
1	5	-77/646	2	-2	11/323
2	-1	420/3553	2	0	11/323
2	1	-189/7106	2	2	-504/3553
2	3	-7/323	2	4	70/323
3	-3	-1849/14212	3	-2	-189/7106
3	-1	189/7106	3	0	1849/14212
3	1	875/14212	3	2	-7/323
3	3	-84/323	4	-4	16/3553
4	-3	-875/14212	4	-2	-504/3553
4	-1	-875/14212	4	0	16/3553
4	1	189/1292	4	2	70/323
5	-5	275/1292	5	-4	189/1292
5	-3	7/323	5	-2	-7/323
5	-1	-189/1292	5	0	-275/1292
5	1	-77/646	6	-6	11/323
6	-5	77/646	6	-4	70/323
6	-3	84/323	6	-2	70/323
6	-1	77/646	6	0	11/323

Tabla A.II.1(cont.).- *Coeficientes de Clebsch-Gordan.*

J_1=6		J_2=13/2	J_3=13/2		
M_1	M_2	$C(J_1J_2J_3;M_1M_2)$	M_1	M_2	$C(J_1J_2J_3;M_1M_2)$
-6	13/2	77/3230	-5	11/2	4158/20995
-5	13/2	154/1615	-4	9/2	91/3230
-4	11/2	3703/20995	-4	13/2	63/323
-3	7/2	-5887/46189	-3	9/2	-112/4199
-3	11/2	210/4199	-3	13/2	84/323
-2	5/2	315/92378	-2	7/2	-3024/46189
-2	9/2	-560/4199	-2	11/2	-21/4199
-2	13/2	77/323	-1	3/2	3500/46189
-1	5/2	4725/46189	-1	7/2	168/46189
-1	9/2	-119/1235	-1	11/2	-2464/20995
-1	13/2	231/1615	0	1/2	-4000/46189
0	3/2	-125/92378	0	5/2	6845/92378
0	7/2	51529/461890	0	9/2	-11/41990
0	11/2	-9251/41990	0	13/2	143/3230
1	-1/2	0	1	1/2	-3500/46189
1	3/2	-4725/46189	1	5/2	-168/46189
1	7/2	119/1235	1	9/2	2464/20995
1	11/2	-231/1615	2	-3/2	8575/92378
2	-1/2	8575/92378	2	1/2	315/92378
2	3/2	-3024/46189	2	5/2	-560/4199
2	7/2	-21/4199	2	9/2	77/323
3	-5/2	-3430/46189	3	-3/2	0
3	-1/2	3430/46189	3	1/2	5887/46189
3	3/2	112/4199	3	5/2	-210/4199
3	7/2	-84/323	4	-7/2	-9261/461890
4	-5/2	-5488/46189	4	-3/2	-5488/46189
4	-1/2	-9261/461890	4	1/2	91/3230
4	3/2	3703/20995	4	5/2	63/323
5	-9/2	3773/20995	5	-7/2	1372/20995
5	-5/2	0	5	-3/2	-1372/20995
5	-1/2	-3773/20995	5	1/2	-4158/20995
5	3/2	-154/1615	6	-11/2	3773/41990
6	-9/2	3773/20995	6	-7/2	1029/4199
6	-5/2	1029/4199	6	-3/2	3773/20995
6	-1/2	3773/41990	6	1/2	77/3230

Tabla A.II.1(cont.).- *Coeficientes de Clebsch-Gordan.*

J_1=6			J_2=15/2			J_3=15/2
M_1	M_2	$C(J_1J_2J_3;M_1M_2)$	M_1	M_2	$C(J_1J_2J_3;M_1M_2)$	
-6	13/2	84/1615	-6	15/2	52/4199	
-5	11/2	324/1615	-5	13/2	256/1615	
-5	15/2	20/323	-4	9/2	66/20995	
-4	11/2	154/1615	-4	13/2	66/323	
-4	15/2	50/323	-3	7/2	-528/4199	
-3	9/2	-308/4199	-3	11/2	0	
-3	13/2	36/323	-3	15/2	80/323	
-2	5/2	60/4199	-2	7/2	-308/12597	
-2	9/2	-1540/12597	-2	11/2	-28/323	
-2	13/2	4/969	-2	15/2	260/969	
-1	3/2	250/4199	-1	5/2	1400/12597	
-1	7/2	154/4199	-1	9/2	-896/62985	
-1	11/2	-686/4845	-1	13/2	-104/1615	
-1	15/2	182/969	0	1/2	-375/4199	
0	3/2	-125/12597	0	5/2	135/4199	
0	7/2	2523/20995	0	9/2	3481/62985	
0	11/2	-39/1615	0	13/2	-351/1615	
0	15/2	65/969	1	-1/2	0	
1	1/2	-250/4199	1	3/2	-1400/12597	
1	5/2	-154/4199	1	7/2	896/62985	
1	9/2	686/4845	1	11/2	104/1615	
1	13/2	-182/969	2	-3/2	400/4199	
2	-1/2	400/4199	2	1/2	60/4199	
2	3/2	-308/12597	2	5/2	-1540/12597	
2	7/2	-28/323	2	9/2	4/969	
2	11/2	260/969	3	-5/2	-240/4199	
3	-3/2	0	3	-1/2	240/4199	
3	1/2	528/4199	3	3/2	308/4199	
3	5/2	0	3	7/2	-36/323	
3	9/2	-80/323	4	-7/2	-792/20995	
4	-5/2	-504/4199	4	-3/2	-504/4199	
4	-1/2	-792/20995	4	1/2	66/20995	
4	3/2	154/1615	4	5/2	66/323	
4	7/2	50/323	5	-9/2	3072/20995	
5	-7/2	1008/20995	5	-5/2	0	
5	-3/2	-1008/20995	5	-1/2	-3072/20995	
5	1/2	-324/1615	5	3/2	-256/1615	
5	5/2	-20/323	6	-11/2	192/1615	
6	-9/2	4032/20995	6	-7/2	1008/4199	
6	-5/2	1008/4199	6	-3/2	4032/20995	
6	-1/2	192/1615	6	1/2	84/1615	
6	3/2	4/323				

UNIVERSIDAD DE GRANADA
7 MAYO 1991
COMISION DE DOCTORADO

UNIVERSIDAD DE GRANADA
7 JUNIO 1991
COMISION DE CULTURA

APENDICE III

REGLAS DE SLATER-CONDON

En este apéndice se describen las reglas de Slater-Condon, que permiten calcular elementos de matriz de operadores entre funciones de onda determinantales. Para cualquier detalle sobre la deducción de dichas reglas puede consultarse el libro de Condon y Shortley [Co 57], aunque aquí se ha adoptado la notación que aparece en el libro de Avery [Av 75].

Sea $|A>$ un determinante de Slater en el que participan diversos estados monoelectrónicos:

$$|A> = |a_1, a_2, \ldots, a_i, \ldots, a_N> \qquad \text{(A.III.1)}$$

donde los a_i representan conjuntos de números cuánticos que definen cada uno de los estados. Supongamos que $|A_{i\to p}>$ representa el mismo determinante en el que se ha sustituido el estado a_i por el a_p:

$$|A_{i\to p}> = |a_1, a_2, \ldots, a_p, \ldots, a_N> \qquad \text{(A.III.2)}$$

De la misma forma, $|A^{j\to q}_{i\to p}>$ representará el determinante en que se obtiene de $|A>$ al sustituir los estados a_i y a_j por a_p y a_q respectivamente.

Según las reglas de Slater-Condon, los elementos de matriz entre dichos determinantes de Slater para operadores de los tipos $\mathcal{F}$ y $\mathcal{G}$ [ver ecuaciones (II.5.4) y (II.5.5)] vienen dados por las siguientes expresiones:

$$<A|\mathcal{F}|A> = \sum_{i=1}^{N} <a_i(1)|\ell(1)|a_i(1)> \qquad \text{(A.III.3)}$$

$$<A|\mathcal{G}|A> = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N} [<a_i(1)\ a_j(2)|g(1,2)|a_i(1)\ a_j(2)> - <a_i(1)\ a_j(2)|g(1,2)|a_j(2)\ a_i(1)>] \qquad \text{(A.III.4)}$$

$$<A|\mathcal{F}|A_{i\to p}> = <a_i(1)|\ell(1)|a_p(1)> \qquad \text{(A.III.5)}$$

$$\langle A|\mathcal{G}|A_{i\to p}\rangle = \sum_{s=1}^{N} \left[\langle a_i(1)\ a_s(2)|g(1,2)|a_p(1)\ a_s(2)\rangle - \langle a_i(1)\ a_s(2)|g(1,2)|a_s(1)\ a_p(2)\rangle\right] \qquad \text{(A.III.6)}$$

$$\langle A|\mathcal{F}|A_{i\to p}^{j\to q}\rangle = 0 \qquad \text{(A.III.7)}$$

$$\langle A|\mathcal{G}|A_{i\to p}^{j\to q}\rangle = \langle a_i(1)\ a_j(2)|g(1,2)|a_p(1)\ a_q(2)\rangle - \langle a_i(1)\ a_j(2)|g(1,2)|a_q(1)\ a_p(2)\rangle \qquad \text{(A.III.8)}$$

Cuando los determinantes difieren en más de dos estados los elementos de matriz, tanto de los operadores de tipo $\mathcal{F}$ como del tipo $\mathcal{G}$, son nulos.

Por último, puede ocurrir que los estados comunes a los determinantes de Slater no estén situados en las mismas posiciones o, dicho con otras palabras, estén en filas diferentes del determinante; en este caso el elemento de matriz hay que multiplicarlo por +1 ó -1 según sea par o impar, respectivamente, el número de intercambios que es necesario realizar entre dichos estados en uno de los determinantes para conseguir colocarlos en las mismas posiciones.

APENDICE IV

PROGRAMAS DE ORDENADOR

A.IV.1.- PROGRAMA SALC

El programa SALC, construido en lenguaje TURBO BASIC [Mo 88, Ce 88], se ha utilizado para obtener funciones adaptadas en simetría, se basa en el método descrito en el capítulo IV. Los datos se le introducen mediante ficheros cuyos nombres son pedidos por el programa durante su ejecución. Así en primer lugar pregunta por el fichero que contiene la información acerca de la geometría del conjunto de puntos espaciales utilizado; a continuación es necesario darle el nombre del fichero que contiene las componentes de los valores propios de la matriz de adyacencia correspondientes a la representación irreducible deseada y por último pregunta por el valor de L. Los coeficientes calculados por el programa se graban en un fichero llamado SALC.OUT. La estructura de los ficheros de datos pueden conocerse con solo ver la forma de las órdenes de lectura.

El listado del programa es el siguiente:

```
'programa salc para el cálculo de funciones adaptadas en simetría
'se va a preguntar por el nombre del fichero que contiene el
'número y las coordenadas de los puntos
PRINT "ESCRIBA EL NOMBRE DEL FICHERO QUE CONTIENE EL NUMERO Y LAS"
PRINT "COORDENADAS DE LOS PUNTOS"
INPUT FICHERO1$
OPEN FICHERO1$ FOR INPUT AS #1
INPUT #1, GRUPO1$
'se va a preguntar por el nombre del fichero que contiene la
'dimensión de larepresentación y los coeficientes de las funciones
PRINT
PRINT "ESCRIBA EL NOMBRE DEL FICHERO QUE CONTIENE LA DIMENSION"
PRINT "DE LA REPRESENTACION Y LOS COEFICIENTES DE LAS FUNCIONES"
PRINT
INPUT FICHERO2$
OPEN FICHERO2$ FOR INPUT AS #2
INPUT #2, GRUPO2$
IF GRUPO1$<>GRUPO2$ THEN PRINT "SE HA EQUIVOCADO DE ARCHIVOS":END
INPUT #2, REPRES$
INPUT #2, ELE$
INPUT #1, N
'dimensionado de las coordenadas de los puntos
DIM COSTH(N),SINFI(N),COSFI(N),FI(N)
'lectura de las coordenadas
FOR I=1 TO N
        INPUT #1, COSTH(I), SINFI(I), COSFI(I)
NEXT I
CLOSE #1
'lectura de la dimensión de la representación
```

UNIVERSIDAD DE GRANADA
7 MAYO 1991
COMISION DE DOCTORADO

```
INPUT #2, DIMREP
'dimensionado de los coeficientes
DIM C(DIMREP,N)
'lectura de los coeficientes
FOR I=1 TO DIMREP
        FOR J=1 TO N
                INPUT #2, C(I,J)
        NEXT J
NEXT I
'pregunta por el valor de l
PRINT
PRINT "INTRODUZCA UN VALOR DE L ";ELE$
INPUT L
I=2*L   'parámetro para dimensionar las matrices de a continuación
DIM YM(I,N), YR(I,N), YI(I,N), AR(DIMREP,I), AI(DIMREP,I)
DIM CO(L,L), PL(L,N)
'cálculo de los coeficientes que aparecen en el polinomio
'de Legendre
FOR M=0 TO L
        FOR J=0 TO INT((L-M)/2)
                K=L-2*J-M
                CO(M,K)=1
                FOR I=0 TO 2*L-2*J-1
                        N1=2*L-2*J-I
                        D1=J-I: IF D1<1 THEN D1=1
                        D2=L-J-I: IF D2<1 THEN D2=1
                        D3=L-2*J-M-I: IF D3<1 THEN D3=1
                        CO(M,K)=CO(M,K)*N1/(D1*D2*D3)
                NEXT I
                CO(M,K)=CO(M,K)*(-1)^(J+M)/2^L
        NEXT J
NEXT M
'obtención de los polinomios asociados de Legendre en cada
'punto siendo m un número no negativo
FOR I=1 TO N
        X=COSTH(I)
        FOR M=0 TO L
                FOR J=0 TO L-M
                        PL(M,I)=PL(M,I)+CO(M,J)*X^J
                NEXT J
                PL(M,I)=PL(M,I)*(1-X^2)^(M/2)
        NEXT M
NEXT I
'obtención del módulo de los armónicos esféricos en cada punto
'para valores de m positivos
PI=3.141592654  'número pi
FOR K=1 TO N
        FOR M=0 TO L
                CF=1
                FOR I=0 TO L+M-1
                        N1=L-M-I: IF N1<1 THEN N1=1
                        CF=CF*N1/(L+M-I)
                NEXT I
                YM(L+M,K)=PL(M,K)*SQR(CF*(2*L+1)/(4*PI))
        NEXT M
NEXT K
```

```
'cálculo del módulo de los armónicos esféricos con m<0
FOR I=1 TO N
        FOR M=1 TO L
                YM(L-M,I)=YM(L+M,I)*(-1)^(M)
        NEXT M
NEXT I
'cálculo del ángulo fi de cada punto
FOR I=1 TO N
        IF COSFI(I)<>0 THEN TNFI(I)=SINFI(I)/COSFI(I)
             ELSE FI(I)=PI*SINFI(I)/2
        IF COSFI(I)<>0 THEN FI(I)=ATN(TNFI(I))
        IF COSFI(I)<0 THEN FI(I)=FI(I)+PI
NEXT I
'cálculo de las partes real e imaginaria de los arm. esféricos
FOR I=1 TO N
        FOR M=-L TO L
                YR(L+M,I)=YM(L+M,I)*COS(FI(I)*M)
                YI(L+M,I)=YM(L+M,I)*SIN(M*FI(I))
        NEXT M
NEXT I
'cálculo de los coeficientes de los armónicos esféricos
OPEN "SLAC.OUT" FOR OUTPUT AS #3  'fichero de salida con las
'soluciones
PRINT #3, "-------------------------------------------------"
PRINT #3,
PRINT #3, "   CLAS DE ARM. ESF. DE LA REPRESENTACION ";REPRES$;  "
PRINT #3,
PRINT #3, "              DEL GRUPO ";GRUPO2$;" PARA l=";L
PRINT #3,
PRINT #3, "-------------------------------------------------"
PRINT #3,
FOR J=1 TO DIMREP
        FOR M=-L TO L
                FOR I=1 TO N
                        AR(J,L+M)=AR(J,L+M)+C(J,I)*YR(L+M,I)
                        AI(J,L+M)=AI(J,L+M)-C(J,I)*YI(L+M,I)
                NEXT I
                AR(J,L+M)=AR(J,L+M)*SQR(4*PI/(2*L+1))
                AI(J,L+M)=AI(J,L+M)*SQR(4*PI/(2*L+1))
                IF ABS(AR(J,L+M))<10^(-6) THEN AR(J,L+M)=0
                IF ABS(AI(J,L+M))<10^(-6) THEN AI(J,L+M)=0
        NEXT M
        'normalización  de los coeficicientes y salida
        SUMA=0
        FOR M=-L TO L
                SUMA=SUMA +AR(J,L+M)^2+AI(J,L+M)^2
        NEXT M
        IF SUMA<10^(-6) THEN PRINT #3, "COEFICIENTES NULOS":END
        PRINT #3,
        PRINT #3,
        PRINT #3, "                  ********* FUNCION";J;" *********"
        PRINT #3,
FOR M=-L TO L
  AR(J,L+M)=AR(J,L+M)/SQR(SUMA)
  AI(J,L+M)=AI(J,L+M)/SQR(SUMA)
  PRINT #3,
```

```
            PRINT #3, "COEFICIENTE REAL  DE Y(";L;",";M;")="AR(J,L+M)
            PRINT #3, "COEFICIENTE IMAG. DE Y(";L;",";M;")="AI(J,L+M)
          NEXT M
NEXT J
END
```

A.IV.2.- PROGRAMA JACOBI

Este programa se ha construido en lenguaje FORTRAN 77 [Mi 87,Bo 85], partiendo del algoritmo de Rutishauser [Wi 71], basado en el método de Jacobi [Ho 85,Ca 76] para la diagonalización de matrices reales simétricas. La ventaja que presenta sobre muchos de los programas encontrados en la bibliografía es la rapidez, siendo apropiado para matrices de dimensión elevada.

La dimensión y los elementos de la matriz a diagonalizar se introducen mediante un fichero; del mismo modo, los valores y componentes de los vectores propios se graban en otro fichero cuyo nombre es solicitado por el programa.

El listado es el siguiente:

```
      PROGRAM JACOBI
      IMPLICIT INTEGER (I-R), REAL (A-H,S-Z)
      DOUBLE PRECISION A(30,30),V(30,30),B(30),D(30),Z(30),SM,C,
     +TAU,ZETA,TRESH,T,H,G,S
      CHARACTER*11 FILEIN, FILEOUT
      PRINT *, 'ESCRIBA EL NOMBRE DEL FICHERO QUE CONTIENE'
      PRINT *, 'LA DIMENSION Y LOS ELEMENTOS DE MATRIZ'
      READ *, FILEIN
      OPEN(1,FILE=FILEIN)
      READ(1,*) N
      DO 5 J=1,N
5     READ(1,*) (A(I,J), I=1,J)
      DO 1 P=1,N
      B(P)=A(P,P)
      D(P)=B(P)
      Z(P)=0
      DO 1 Q=1,N
      V(P,Q)=0
      IF (P.EQ.Q) V(P,Q)=1.0
1     ROT=0
      DO 3 I=1,50
      SM=0
      N1=N-1
      DO 4 P=1,N1
      P1=P+1
      DO 4 Q=P1,N
4     SM=SM+DABS(A(P,Q))
```

```
      IF (SM.EQ.0) GOTO 7
      TRESH=0
      IF (I.LT.4) TRESH=0.2*SM/(FLOAT(N)*FLOAT(N))
      DO 2 P=1,N1
      P1=P+1
      P2=P-1
      DO 2 Q=P1,N
      G=100*DABS(A(P,Q))
      IF (I.LE.4) GOTO 8
      IF (G.EQ.0) GOTO 6
8     IF (DABS(A(P,Q)).LE.TRESH) GOTO 2
      H=D(Q)-D(P)
      IF (DABS(H).EQ.DABS(H)+G) GOTO 9
      ZETA=0.5*H/A(P,Q)
      T=1.0/(DABS(ZETA)+DSQRT(1.0+ZETA*ZETA))
      IF (ZETA.LT.0) T=-T
      GOTO 10
9     T=A(P,Q)/H
10    C=1.0/DSQRT(1.0+T*T)
      S=T*C
      TAU=S/(1.0+C)
      H=T*A(P,Q)
      Z(P)=Z(P)-H
      Z(Q)=Z(Q)+H
      D(P)=D(P)-H
      D(Q)=D(Q)+H
      A(P,Q)=0
      Q1=Q+1
      Q2=Q-1
      IF (P.EQ.1) GOTO 17
      DO 11 J=1,P2
      G=A(J,P)
      H=A(J,Q)
      A(J,P)=G-S*(H+G*TAU)
11    A(J,Q)=H+S*(G-H*TAU)
17    IF (Q.EQ.P1) GOTO 18
      DO 12 J=P1,Q2
      G=A(P,J)
      H=A(J,Q)
      A(P,J)=G-S*(H+G*TAU)
12    A(J,Q)=H+S*(G-H*TAU)
18    IF (Q.EQ.N) GOTO 19
      DO 13 J=Q1,N
      G=A(P,J)
      H=A(Q,J)
      A(P,J)=G-S*(H+G*TAU)
13    A(Q,J)=H+S*(G-H*TAU)
19    DO 14 J=1,N
      G=V(J,P)
      H=V(J,Q)
      V(J,P)=G-S*(H+G*TAU)
14    V(J,Q)=H+S*(G-H*TAU)
      ROT=ROT+1
      GOTO 2
6     A(P,Q)=0
2     CONTINUE
```

```
      DO 16 P=1,N
      B(P)=B(P)+Z(P)
      D(P)=B(P)
16    Z(P)=0
3     CONTINUE
7     PRINT *,'ESCRIBA EL NOMBRE DEL FICHERO DE SALIDA DE DATOS'
      READ *, FILEOUT
      OPEN(2,FILE=FILEOUT)
      WRITE(2,100)
      WRITE(2,101) (J,D(J),J=1,N)
      DO 20 J=1,N
      WRITE(2,102) J
20    WRITE(2,103) (I,V(I,J),I=1,N)
100   FORMAT(1X,75('*'),//,T32,'VALORES PROPIOS',//)
101   FORMAT(T30,'VALOR PROPIO ',I2,' ='F13.8)
102   FORMAT(//,T32,'VECTOR PROPIO ',I2,/)
103   FORMAT(T32,'V(',I2,')=',F13.8)
      STOP
      END
```

A.IV.3.- PROGRAMA CG

Este programa calcula de forma analítica los coeficientes de Clebsch-Gordan, $C(J_1J_2J_3;M_1M_2)$, tanto para valores enteros como semienteros de los parámetros J_1, J_2, J_3, M_1 y M_2; el algoritmo se ha construido tomando como base la ecuación (A.II.1). Los valores de J_1, J_2 y J_3, para los cuales se desea calcular los coeficientes, los lee el programa de un fichero llamado MOMENTOS, también necesita un fichero, llamado PRIMOS, que es generado por el programa que lleva el mismo nombre (ver A.IV.5) y que contiene los números primos necesarios para efectuar simplificaciones en las fracciones, ya que el programa no calcula las factoriales que aparecen en la ecuación (A.II.1), sino que almacena todos los factores que aparecen y no efectúa su multiplicación hasta que no ha eliminado todos los factores comunes que aparecen en los numeradores y denominadores de las distintas fracciones. Los resultados obtenidos, de los cuales debe tomarse la raiz cuadrada de la parte positiva, se almacenan en forma de tabla en un fichero llamado FILEOUT.CG. Es fácil modificar las ordenes de lectura para realizar cálculos individuales de estos coeficientes.

```
      PROGRAM CG
C DEFINICION DE LAS VARIABLES
      IMPLICIT INTEGER (A-Z)
      INTEGER*4 N(3),D(2),NUME(6,20),DENO(5,30),NUMERA,DENOMINA,
```

```
     +MUNUME(10,2,30),MUDENO(10,4,30),AR(300),AB(300),M1(300),M2(300)
        DIMENSION NU(6),DE(5),PRI(200),MUNU(20,2),MUDE(20,4),NUM(20),
     +MU(20),JO1(100),JO2(100),JO3(100)
C LECTURA DE LOS NUMEROS PRIMOS
        OPEN(1,FILE='PRIMOS')
        READ(1,*) NUPRI
        READ(1,'(10I8,/)')(PRI(I),I=1,NUPRI)
        CLOSE(1)
        OPEN(3,FILE='MOMENTOS')
        READ(3,*) MOS
        READ(3,*)(JO1(I),JO2(I),JO3(I),I=1,MOS)
        CLOSE(3)
C CREACION DEL ARCHIVO DE RESULTADOS
        OPEN(2,FILE='FILEOUT.CG')
C INTRODUCCION DE VALORES MAXIMOS Y MINIMOS DE LAS J'S
        DO 1 Z=1,MOS
        J1D=JO1(Z)
        J2D=JO2(Z)
        J3D=JO3(Z)
        T=0
        DO 60 M1D=-J1D,J1D,2
        DO 60 M2D=-J2D,J2D,2
        M3D=M1D+M2D
        IF(M3D.LT.0.OR.ABS(M3D).GT.J3D) GOTO 60
C CALCULO DE LOS FACTORES DE LA RAIZ
        NU(1)=(J1D+J2D-J3D)/2
        NU(2)=(J2D+J3D-J1D)/2
        NU(3)=(J3D+J1D-J2D)/2
        NU(4)=(J3D+M3D)/2
        NU(5)=(J3D-M3D)/2
        DE(1)=(J1D+J2D+J3D+2)/2
        DE(2)=(J1D-M1D)/2
        DE(3)=(J1D+M1D)/2
        DE(4)=(J2D-M2D)/2
        DE(5)=(J2D+M2D)/2
        DO 2 I=1,5
        IF(NU(I).EQ.0) NU(I)=1
        IF(DE(I).EQ.0) DE(I)=1
        DO 4 J=1,NU(I)
4       NUME(I,J)=J
        DO 6 J=1,DE(I)
6       DENO(I,J)=J
2       CONTINUE
        NU(6)=1
        NUME(6,1)=J3D+1
C SIMPLIFICACION DE FACTORES
        DO 8 I=1,6
        DO 8 J=1,5
        DO 8 K=1,NU(I)
        DO 8 L=1,DE(J)
        IF(NUME(I,K).EQ.1.OR.DENO(J,L).EQ.1) GOTO 8
      CALL SIMPLE(NUME(I,K),DENO(J,L),PRI,NUPRI,NUME(I,K),DENO(J,L))
8       CONTINUE
C CALCULO DE LOS VALORES EXTREMOS DE MU
        MAXI=MIN0((J2D+J3D-J1D)/2,(J3D+M3D)/2)
        MINI=MAX0((M3D+J2D-J1D)/2,0)
```

```
      NUTER=MAXI-MINI+1
C CALCULO DE LOS FACTORES DE LOS TERMINOS
      DO 16 I=1,NUTER
      MU(I)=MINI+I-1
      MUNU(I,1)=((J2D+J3D+M1D)/2)-MU(I)
      MUNU(I,2)=MU(I)+(J1D-M1D)/2
      MUDE(I,1)=MU(I)
      MUDE(I,2)=((J2D+J3D-J1D)/2)-MU(I)
      MUDE(I,3)=((J3D+M3D)/2)-MU(I)
      MUDE(I,4)=MU(I)+(J1D-J2D-M3D)/2
      DO 18 J=1,2
      IF(MUNU(I,J).EQ.0) MUNU(I,J)=1
      DO 18 K=1,MUNU(I,J)
      MUNUME(I,J,K)=K
18    CONTINUE
      DO 16 J=1,4
      IF(MUDE(I,J).EQ.0) MUDE(I,J)=1
      DO 16 K=1,MUDE(I,J)
      MUDENO(I,J,K)=K
16    CONTINUE
C SIMPLIFICACION DE LAS FRACCIONES
      DO 20 I=1,NUTER
      DO 20 J=1,2
      DO 20 L=1,MUNU(I,J)
      DO 20 K=1,4
      DO 20 M=1,MUDE(I,K)
      IF(MUDENO(I,K,M).EQ.1.OR.MUNUME(I,J,L).EQ.1) GOTO 20
      CALL SIMPLE(MUNUME(I,J,L),MUDENO(I,K,M),PRI,NUPRI,MUNUME(I,J,L),
     +MUDENO(I,K,M))
20    CONTINUE
C SUMA DE LAS FRACCIONES
      NUMERA=0
      DO 22 I=1,NUTER
      NUM(I)=(-1)**(MU(I)+(J2D+M2D)/2)
      DO 24 J=1,2
      DO 24 K=1,MUNU(I,J)
24    NUM(I)=NUM(I)*MUNUME(I,J,K)
      DO 26 L=1,NUTER
      DO 26 M=1,4
      DO 26 R=1,MUDE(L,M)
      IF(I.EQ.L) GOTO 26
      NUM(I)=NUM(I)*MUDENO(L,M,R)
26    CONTINUE
      NUMERA=NUMERA+NUM(I)
22    CONTINUE
      SIGNO=1
      IF(NUMERA.LT.0) SIGNO=-1
C SIMPLIFICACION
      DO 28 I=1,NUTER
      DO 28 J=1,4
      DO 28 K=1,MUDE(I,J)
      CALL SIMPLE(NUMERA,MUDENO(I,J,K),PRI,NUPRI,NUMERA,MUDENO(I,J,K))
28    CONTINUE
C SIMPLIFICACION
      D(2)=1
      DO 90 I=1,NUTER
```

```
      DO 90 J=1,4
      DO 90 K=1,MUDE(I,J)
      DCUA=MUDENO(I,J,K)**2
      DO 92 L=1,6
      DO 92 M=1,NU(L)
      IF(DCUA.EQ.1.OR.NUME(L,M).EQ.1) GOTO 92
      CALL SIMPLE(NUME(L,M),DCUA,PRI,NUPRI,NUME(L,M),DCUA)
92    CONTINUE
      D(2)=D(2)*DCUA
90    CONTINUE
      N(1)=1
      DO 94 I=1,6
      DO 94 J=1,NU(I)
      N(1)=N(1)*NUME(I,J)
94    CONTINUE
      N(2)=ABS(NUMERA)
      N(3)=N(2)
      D(1)=1
      DO 96 I=1,5
      DO 96 J=1,DE(I)
      DO 98 K=2,3
      IF(N(K).EQ.1.OR.DENO(I,J).EQ.1) GOTO 98
      CALL SIMPLE(N(K),DENO(I,J),PRI,NUPRI,N(K),DENO(I,J))
98    CONTINUE
      D(1)=D(1)*DENO(I,J)
96    CONTINUE
      T=T+1
      M1(T)=M1D
      M2(T)=M2D
      IF(M1D.EQ.2*(M1D/2)) M1(T)=M1D/2
      IF(M2D.EQ.2*(M2D/2)) M2(T)=M2D/2
      AR(T)=SIGNO*N(1)*N(2)*N(3)
      AB(T)=D(1)*D(2)
60    CONTINUE
      IF(J1D.EQ.2*(J1D/2).AND.J2D.EQ.2*(J2D/2)) THEN
          CASO=1
          J1S=J1D/2
          J2S=J2D/2
          J3S=J3D/2
          WRITE(2,100) J1S,J2S,J3S
      END IF
      IF(J1D.EQ.2*(J1D/2).AND.J2D.NE.2*(J2D/2)) THEN
          CASO=2
          J1S=J1D/2
          WRITE(2,102) J1S,J2D,J3D
      END IF
      IF(J1D.NE.2*(J1D/2).AND.J2D.EQ.2*(J2D/2)) THEN
          CASO=3
          J2S=J2D/2
          WRITE(2,104) J1D,J2S,J3D
      END IF
      IF(J1D.NE.2*(J1D/2).AND.J2D.NE.2*(J2D/2)) THEN
          CASO=4
          J3S=J3D/2
          WRITE(2,106) J1D,J2D,J3S
      END IF
```

```
      WRITE(2,108)
      IF(CASO.EQ.1) WRITE(2,200)(M1(L),M2(L),AR(L),AB(L),L=1,T)
      IF(CASO.EQ.2) WRITE(2,202)(M1(L),M2(L),AR(L),AB(L),L=1,T)
      IF(CASO.EQ.3) WRITE(2,204)(M1(L),M2(L),AR(L),AB(L),L=1,T)
      IF(CASO.EQ.4) WRITE(2,206)(M1(L),M2(L),AR(L),AB(L),L=1,T)
1     CONTINUE
100   FORMAT(//,10X,'J1=',I3,12X,'J2=',I3,12X,'J3=',I3,/)
102   FORMAT(//,10X,'J1=',I3,12X,'J2=',I3,'/2',10X,'J3=',I3,'/2',/)
104   FORMAT(//,10X,'J1=',I3,'/2',10X,'J2=',I3,12X,'J3=',I3,'/2',/)
106   FORMAT(//,10X,'J1=',I3,'/2',10X,'J2=',I3,'/2',10X,'J3=',I3,/)
108   FORMAT(2(5X,'M1',6X,'M2',2X,'C(J1J2J3;M1M2)',2X))
200   FORMAT(2(4X,I3,5X,I3,I8,'/',I6,3X))
202   FORMAT(2(4X,I3,I6,'/2',I8,'/',I6,3X))
204   FORMAT(2(1X,I4,'/2',I8,I8,'/',I6,3X))
206   FORMAT(2(1X,I4,'/2',I6,'/2',I8,'/',I6,3X))
      STOP
      END
C SUBRUTINA SIMPLE PARA SIMPLIFICAR FRACCIONES
      SUBROUTINE SIMPLE(A,B,PRI,NUPRI,C,D)
      IMPLICIT INTEGER(A-Z)
      DIMENSION PRI(200)
      INTEGER*4 A,B,C,D
      DO 300 X=1,NUPRI
      INDICE=0
302   IF(PRI(X).GT.ABS(A).OR.PRI(X).GT.ABS(B)) GOTO 300
      IF(A.EQ.PRI(X)*(A/PRI(X)).AND.B.EQ.PRI(X)*(B/PRI(X))) THEN
          A=A/PRI(X)
          B=B/PRI(X)
          INDICE=1
      ELSE
          INDICE=0
      END IF
      IF(INDICE.EQ.1) GOTO 302
300   CONTINUE
      C=A
      D=B
      RETURN
      END
```

A.IV.4.- PROGRAMA FRACCION

Cualquier número real, x, se puede aproximar todo lo que se desee a un número racional r [Ap 82]; para encontrar dicho número racional se puede utilizar el método de las fracciones continuas [De 85], de tal forma que:

$$r = a_0 + \cfrac{b_1}{a_1 + \cfrac{b_2}{a_2 + \cfrac{b_3}{a_3 + \cfrac{b_4}{a_4 + \cfrac{b_5}{a_5 + \cfrac{\quad}{\cdots\cdots\; a_{n-1} + \cfrac{b_n}{a_n}}}}}}}$$

donde los a_i y b_i son números enteros.

De esta forma, la diferencia |x-r| se puede hacer arbitrariamente pequeña aumentando el valor de n. Entre las aplicaciones del método de las fracciones continuas está el de encontrar la expresión fraccionaria de un número racional, y con tal fin se ha utilizado en este trabajo. Se ha elaborado un algoritmo que determina los coeficientes a_i y b_i para un r y n determinados; con dichos coeficientes determina la expresión fraccionaria de la fracción continua, calcula su valor y lo compara con r, de tal forma que podemos ir aumentando el número n hasta que la diferencia entre ambos sea tan pequeña como se quiera. Para que el programa sea aplicable hemos de conocer el mayor número posible de cifras decimales del número racional, por ello utiliza cifras de doble precisión, siendo la convergencia rápida.

```
      PROGRAM FRACCION
      INTEGER*4 A(0:30),C(-1:31),PR(1000),NUME,DENO
      REAL*8 X,XN,XD,B(0:30),DIF,FRAC,D
      CHARACTER*12 SINO,SINO1,SINO2
      OPEN (2,FILE='PRIMOS')
      READ(2,*) NUPRIMOS
      READ(2,'(10I8,/)')(PR(I), I=1,NUPRIMOS)
200   PRINT*,'INTRODUCE EL NUMERO'
      READ*,X
      PRINT*,'¿ES RAIZ CUADRADA? (S/N)'
```

```
      READ*,SINO2
      IF(SINO2.EQ.'S'.OR.SINO2.EQ.'s') X=X*X
      A(0)=INT(X)
      B(0)=X
1     PRINT*,'¿VALOR DEL INDICE n? (MENOR QUE 30)'
      READ*,N
      INDICADOR=0
      DO 2 I=1,N
      IF(INDICADOR.NE.0) GO TO 2
      DIF=B(I-1)-DFLOAT(A(I-1))
      IF(DABS(DIF).LT.1.D-15) INDICADOR=I-1
      IF(INDICADOR.NE.0.OR.DABS(DIF).LT.1.D-15) GOTO 2
      B(I)=1./DIF
      A(I)=INT(B(I))
2     CONTINUE
      IF(INDICADOR.EQ.0) INDICADOR=N
      IF(INDICADOR.EQ.0.AND.DABS(DIF).LT.1.D-15) N=0
      C(INDICADOR)=1
      C(INDICADOR-1)=A(INDICADOR)
      DO 4 I=INDICADOR-1,0,-1
      C(I-1)=C(I)*A(I)+C(I+1)
4     CONTINUE
      NUME=C(-1)
      DENO=C(0)
      DO 6 I=1,NUPRIM
      INDICE=0
      IF(PR(I).GT.NUME.OR.PR(I).GT.DENO) GOTO 6
8     XN=DFLOAT(NUME)/DFLOAT(PR(I))
      XD=DFLOAT(DENO)/DFLOAT(PR(I))
      IF(XN.EQ.DFLOAT(INT(XN)).AND.XD.EQ.DFLOAT(INT(XD))) THEN
          NUME=INT(XN)
          DENO=INT(XD)
          INDICE=1
      ELSE
          INDICE=0
      END IF
      IF(INDICE.EQ.1) GOTO 8
6     CONTINUE
      WRITE(*,100) NUME,DENO
      FRAC=DFLOAT(NUME)/DFLOAT(DENO)
      WRITE(*,101) 'VALOR DE LA FRACCION=',FRAC
      D=X-FRAC
      WRITE(*,102) 'DIFERENCIA=',D
      PRINT*,'¿DESEAS HACER OTRO AJUSTE? (S/N)'
      READ*, SINO
      IF(SINO.EQ.'S'.OR.SINO.EQ.'s') GO TO 1
      PRINT*,'¿OTRO NUMERO? (S/N)'
      READ*, SINO1
      IF (SINO1.EQ.'S'.OR.SINO1.EQ.'s') GO TO 200
100   FORMAT(5X,I10,'/',I10)
101   FORMAT(/,5X,A23,D20.10)
102   FORMAT(/,A14,D15.10)
      STOP
      END
```

A.IV.5.- PROGRAMA PRIMOS

A la hora de realizar cálculos analíticos surje la necesidad de disponer de tablas de números primos. El programa cuyo listado se presenta a continuación crea un fichero llamado PRIMOS.OUT, el cual contiene todos los números primos hasta un valor deseado.

```
      PROGRAM PRIMOS
      INTEGER P(2000)
      PRINT*,'ESTE PROGRAMA CALCULA TODOS LOS NUMEROS PRIMOS'
     ,
      PRINT*,'
      PRINT*,'HASTA UN NUMERO DESEADO, ESTOS SE GRABAN EN UN'
     ,
      PRINT*,'
      PRINT*,'FICHERO LLAMADO PRIMOS.OUT'
     ,
      PRINT*,'
     ,
      PRINT*,'
      PRINT*,'INTRODUZCA EL NUMERO DESEADO'
      READ*,M
      N=1
      P(1)=2
      DO 10 I=3,M,2
      K=0
      DO 20 J=1,N
      Z=FLOAT(I)/FLOAT(P(J))
      IF(Z.EQ.FLOAT(INT(Z))) K=1
20    CONTINUE
      IF(K.EQ.0) THEN
              N=N+1
              P(N)=I
      ENDIF
10    CONTINUE
      OPEN(1,FILE='PRIMOS.OUT')
      WRITE(1,100)(P(I),I=1,N)
100   FORMAT(10I8,/)
      END
```

A.IV.6.- PROGRAMA ECUALIN

Está basado en el algoritmo de Gauss [Al 86] para la resolución numérica de sistemas de ecuaciones lineales. Los coeficientes de las ecuaciones las lee de un fichero de datos.

```
REM PROGRAMA ECUALIN
     PRINT "NOMBRE DEL FICHERO DE DATOS"
     INPUT FI$
     OPEN FI$ FOR INPUT AS #1
     OPEN "ECUAFICH.OUT" FOR OUTPUT AS #2
     INPUT #1, N
```

```
DIM A#(N,N+1)
FOR I=1 TO N
   FOR J=1 TO N+1
            INPUT #1, A#(I,J)
   NEXT J
NEXT I
FOR K=1 TO N-1
   FOR I=K+1 TO N
            M#=A#(I,K)/A#(K,K)
            FOR J=K TO N+1
                     A#(I,J)=A#(I,J)-M#*A#(K,J)
            NEXT J
         NEXT I
      NEXT K
      FOR K=N TO 1 STEP -1
         S#=0
         IF K+1>N THEN GOTO 240
         FOR J=K+1 TO N
                  S#=S#+A#(K,J)*X#(J)
         NEXT J
240      X#(K)=(A#(K,N+1)-S#)/A#(K,K)
      NEXT K
      FOR I=1 TO N
         PRINT #2, "X(";I;")=";X#(I)
      NEXT I
      END
```

A.IV.7.- PROGRAMA CAMPO

Este programa se ha elaborado para la comprobación numérica de los resultados analíticos obtenidos en los desdoblamientos producidos por el campo cristalino icosaédrico en un determinado nivel caracterizado por un valor de J entero o semientero, cuyo valor es solicitado por el programa. Con este valor de J calcula la matriz del operador del campo cristalino, $\mathcal{V}$, usando un algoritmo basado en la ecuación (II.8.15), para ello utiliza la subrutina CLEBSCH, que calcula los coeficientes de Clebsch-Gordan. Una vez obtenida la matriz de $\mathcal{V}$ la diagonaliza, mediante la subrutina JACOBI, para obtener los desdoblamientos y las componentes de los vectores propios. Sin embargo, esta subrutina no calcula dichas componentes de la forma en que sería más deseable, que es aquella en la cual el coeficiente de la función |JM> es igual en valor absoluto al de |J -M>. Para que nos proporcione los coeficientes de esta forma se introduce una pequeña perturbación que tiene la misión de romper ligeramente la simetría icosaédrica; hay que tener en cuenta que la perturbación

ha de ser lo suficientemente pequeña como para no afectar demasiado a los valores de los coeficientes.

```
      PROGRAM CAMPO
      REAL*8 A6(0:6),CG1,V(40,40),CG2,JOTA,D(40),K,EME,
     +EMEP,A(40,40),JJ,PER
C LECTURA DE DATOS
      PRINT*,'DAR EL VALOR DE J Y DE LA PERTURBACION'
      READ*,JOTA,PER
      PRINT*,'DAR EL ELEMENTO DE MATRIZ REDUCIDO'
      READ*,K
      N=INT(2*JOTA+1.)
C CALCULO DE LOS COEFICIENTES DEL CAMPO CRISTALINO
      A6(0)=1
      A6(2)=-DSQRT(21.)/2.
      A6(4)=-DSQRT(7./2.)*PER
      A6(6)=DSQRT(105./11.)/2.
C CALCULO DE LA MATRIZ DEL CAMPO CRISTALINO
      DO 3 EME=-JOTA,JOTA
      DO 4 EMEP=EME,JOTA
      MU=INT(EMEP-EME)
      JJ=6.
      CALL CLEBSCH(JOTA,JJ,JOTA,EME,DFLOAT(MU),CG1)
      I=INT(EMEP+JOTA+1.)
      J=INT(EME+JOTA+1.)
      A(I,J)=K*A6(MU)*CG1
      A(J,I)=A(I,J)
4     CONTINUE
3     CONTINUE
      OPEN(2,FILE='FILEOUT')
      CALL JACOBI(N,A,D,V)
      WRITE(2,15)(I,D(I),I=1,N)
      DO 25 J=1,N
      WRITE(2,30) J
25    WRITE(2,35) (I,V(I,J),I=1,N)
10    FORMAT(///,20X,'X=',F10.7,5X,/)
15    FORMAT(15X,'VALOR PROPIO(',I2,')=',D30.15)
30    FORMAT(//,20X,'VECTOR PROPIO  ',I3,/)
35    FORMAT(20X,'V(',I2,')=',D30.20)
      STOP
      END
```

UNIVERSIDAD DE GRANADA
7 MAYO 1991
COMISION DE [illegible] O

A.IV.8.- PROGRAMA SPINOR

Se ha elaborado para el cálculo de los elementos de las matrices $\mathcal{H}_{SO}(^{2S+1}\Gamma,L)$, utilizando un algoritmo basado en la ecuación (VII.5.9). Los datos los lee de un fichero creado para tal fin, éste contiene los valores de L, S y de los coeficientes

$B(\Gamma L)_{\lambda M_L}$. Una vez obtenidos los elementos de la matriz, crea un fichero llamado SPINOR.OUT, que puede ser leido por el programa JACOBI con el fin de efectuar la diagonalización de la matriz.

```
      PROGRAM SPINOR
      IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
      REAL*8 B(1:5,-10:10),XX(40,40),MS,MSP,L,ML,MLP,J
      CHARACTER *12  FILEIN
      PRINT*,'ESCRIBA EL NOMBRE DEL FICHERO DE DATOS'
      READ*,FILEIN
      OPEN(1,FILE=FILEIN)
      READ(1,*)L,S,LANMAX,NUM
      READ(1,*)(LAN,ML,B(LAN,ML),I=1,NUM)
      CLOSE(1)
      OPEN(2,FILE='SPINOR.OUT')
      DO 2 LANP=1,LANMAX
      DO 2 LAN=1,LANP
      DO 2 MS=-S,S
      DO 2 MSP=-S,S
      X1=0.0
      DO 3 ML=-L,L
      MLP=ML+MS-MSP
      X2=0.0
      DO 4 J=ABS(L-S),L+S
      CALL CLEBSCH(L,S,J,ML,MS,AXX)
      CALL CLEBSCH(L,S,J,MLP,MSP,BXX)
      X2=X2+AXX*BXX*(J*(J+1)-L*(L+1)-S*(S+1))
4     CONTINUE
      X1=X1+B(LAN,ML)*B(LANP,MLP)*X2
3     CONTINUE
      NN=INT(2.*S+1.)
      II=INT(S+MS+1.)+NN*(LAN-1)
      IJ=INT(S+MSP+1.)+NN*(LANP-1)
      XX(II,IJ)=X1
2     CONTINUE
      NNN=LANMAX*NN
      WRITE(2,10000) NNN
      WRITE(2,10001)((XX(I,J),I=1,J),J=1,NNN)
10000 FORMAT(I3)
10001 FORMAT(F20.15)
      END
```

A.IV.9.- PROGRAMA JOTAJOTA

Se ha elaborado para calcular los elementos de matriz $\langle lj_1m_1, j_2m_2|\mathcal{H}_E|lj_1m_1, j_2m_2\rangle$ tomando como base la ecuación (VII.6.12). El valor de l y los coeficientes de Condon-Shortley los lee de un fichero, mientras que los resultados obtenidos los

graba en un fichero llamado JOTAJOTA.OUT.

```
      PROGRAM JOTAJOTA
      DIMENSION F(0:6),C(0:6,-4:4,-4:4)
      CHARACTER*12 FILEIN
      PRINT*,'¿FICHERO CON COEFICIENTES DE CONDON-SHORTLEY?'
      READ*,FILEIN
      OPEN(2,FILE=FILEIN)
      READ(2,*) L
      XL=FLOAT(L)
      DO 2 I=L,0,-1
      DO 2 J=I,-I,-1
      DO 2 K=0,2*L,2
      READ(2,*) C(K,I,J)
      C(K,J,I)=C(K,I,J)*(-1)**(I-J)
      C(K,-I,-J)=C(K,I,J)
      C(K,-J,-I)=C(K,J,I)
2     CONTINUE
      OPEN(3,FILE='JOTAJOTA.OUT')
      WRITE(3,100)
      DO 6 I1=-1,1,2
      DO 6 I2=I1,1,2
      XJ1=XL+FLOAT(I1)*0.5
      XJ2=XL+FLOAT(I2)*0.5
      DO 6 XM1=XJ1,-XJ1-0.1,-1
      DO 6 XM2=XJ2,-XJ2-0.1,-1
      IF(INT(XJ1-0.5).EQ.L) THEN
         A1=SQRT(XL+XM1+0.5)
         B1=SQRT(XL-XM1+0.5)
      ELSE
         A1=-SQRT(XL-XM1+0.5)
         B1=SQRT(XL+XM1+0.5)
      END IF
      IF(INT(XJ2-0.5).EQ.L) THEN
         A2=SQRT(XL+XM2+0.5)
         B2=SQRT(XL-XM2+0.5)
      ELSE
         A2=-SQRT(XL-XM2+0.5)
         B2=SQRT(XL+XM2+0.5)
      END IF
      M1U=INT(XM1+0.5)
      M2U=INT(XM2+0.5)
      M1D=M1U-1
      M2D=M2U-1
      DO 4 K=0,2*L,2
      F(K)=(C(K,M1D,M1D)*C(K,M2D,M2D)-C(K,M1D,M2D)**2)*(A1*A2)**2
      F(K)=F(K)+C(K,M1D,M1D)*C(K,M2U,M2U)*(A1*B2)**2
      F(K)=F(K)+C(K,M1U,M1U)*C(K,M2D,M2D)*(B1*A2)**2
      F(K)=F(K)+(C(K,M1U,M1U)*C(K,M2U,M2U)-C(K,M1U,M2U)**2)*(B1*B2)**2
      F(K)=F(K)-2*A1*A2*B1*B2*C(K,M1D,M2D)*C(K,M2U,M1U)*(-1)**(M1U-M2U)
4     CONTINUE
      XRB=0.1
      XRC=0.1
      XRD=0.1
```

```
      IF(F(2).LT.0.) XRB=-0.1
      IF(F(4).LT.0.) XRC=-0.1
      IF(F(6).LT.0.) XRD=-0.1
      IA=INT(F(0)+0.1)
      IB=INT(F(2)+XRB)
      IC=INT(F(4)+XRC)
      ID=INT(F(6)+XRD)
      WRITE(3,110) XJ1,XM1,XJ2,XM2,IA,IB,IC,ID
6     CONTINUE
100   FORMAT(5X,'LOS RESULTADOS ESTAN MULTIPLICADOS POR (2L+1)^2',/,
     +5X,'J1',5X,'M1',5X,'J2',5X,'M2',6X,'F(0)',6X,'F(2)',6X,
     +'F(4)',6X,'F(6)',/)
110   FORMAT(4(3X,F4.1),4(3X,I7))
      STOP
      END
```

A.IV.10.- PROGRAMA CURVAS

Se ha elaborado con el fin de resolver de forma numérica determinantes seculares del operador $\mathcal{H}_E+\mathcal{V}$, en función de un parámetro que determina la intensidad relativa de ambas interacciones. Los resultados que proporciona se han utilizado para construir los digramas de correlación entre las aproximaciones del campo cristalino débil y fuerte. El programa lee los coeficientes de B y de Δ_I en el determinante secular de un fichero cuyo nombre es solicitado por el programa.

```
      PROGRAM CURVAS
      IMPLICIT INTEGER (I-R)
      REAL *8 HC(20,20), HE(20,20), DA(20),DB(20),AA(20,20),
     +AB(20,20)
      CHARACTER *12 FILEIN, FILEOUT
      PRINT*,'FICHERO DE DATOS'
      READ*,FILEIN
      OPEN(2,FILE=FILEIN)
      PRINT*,'FICHERO DE SALIDA'
      READ*,FILEOUT
      OPEN(3,FILE=FILEOUT)
      READ(2,*) N
      READ(2,*)((HC(I,J),HE(I,J),J=1,I),I=1,N)
      DO 2 X=0.,1.01,.1
      DO 4 I=1,N
      DO 4 J=1,I
      AA(I,J)=HC(I,J)*X+HE(I,J)
      AB(I,J)=HC(I,J)+HE(I,J)*X
      AA(J,I)=AA(I,J)
      AB(J,I)=AB(I,J)
```

```
4       CONTINUE
        CALL JACOBI(N,AA,DA)
        CALL JACOBI(N,AB,DB)
        WRITE(3,100) X
        WRITE(3,110)(DA(I),DB(I), I=1,N)
2       CONTINUE
100     FORMAT(/,20X,'X=',F6.3)
110     FORMAT(5X,F8.3,20X,F8.3)
        STOP
        END
```

A.IV.11.- SUBRUTINAS

La mayor parte de los programas anteriores necesitan de alguna de las subrutinas que se dan a continuación.

La subrutina CLEBSCH se ha utilizado para calcular de forma numérica coeficientes de Clebsch-Gordan, para elaborarla se ha hecho uso de la ecuación general (A.II.1). Admite valores de J1, J2, J3, M1 y M2 enteros o semienteros.

La subrutina JACOBI se ha construido siguiendo el mismo algoritmo que para el programa JACOBI.

```
C SUBRUTINA PARA EL CALCULO DE LOS COEFICIENTES DE CLEBSCH-GORDAN
        SUBROUTINE CLEBSCH (J1,J2,J3,M1,M2,CG)
        IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
        REAL*8  J1,J2,J3,M1,M2,M3,J12,J21,M3A
        M3=M1+M2
        J12=J1+J2
        J21=ABS(J1-J2)
        M3A=ABS(M3)
        IF(J3.LT.J21.OR.J3.GT.J12.OR.J3.LT.M3A.OR.ABS(M2).GT.J2) THEN
        CG=0.0
        GO TO 100
        END IF
        CO=SQRT(2.0*J3+1.)
        DO 102 IX=1,10
        IF(IX.EQ.1) IY=INT(J1+J2-J3)
        IF(IX.EQ.2) IY=INT(J2+J3-J1)
        IF(IX.EQ.3) IY=INT(J1+J3-J2)
        IF(IX.EQ.4) IY=INT(J3+M3)
        IF(IX.EQ.5) IY=INT(J3-M3)
        IF(IX.EQ.6) IY=INT(J1+J2+J3+1)
        IF(IX.EQ.7) IY=INT(J1-M1)
        IF(IX.EQ.8) IY=INT(J1+M1)
        IF(IX.EQ.9) IY=INT(J2-M2)
        IF(IX.EQ.10) IY=INT(J2+M2)
        CALL FACTORIAL (IY,FC)
```

```
      IF(IX.GT.5) THEN
      CO=CO/DSQRT(FC)
      ELSE
      CO=CO*DSQRT(FC)
      END IF
102   CONTINUE
      MAXIMO=MIN0(INT(J2+J3-J1),INT(J3+M3))
      MINIMO=MAX0(0,INT(J2+M3-J1))
      ASS=0.0
      DO 104 IX=MINIMO,MAXIMO
      TT=(-1.0)**(IX+INT(J2+M2))
      DO 106 K=1,6
      IF(K.EQ.1) IY=INT(J2+J3+M1)-IX
      IF(K.EQ.2) IY=INT(J1-M1)+IX
      IF(K.EQ.3) IY=IX
      IF(K.EQ.4) IY=INT(J2+J3-J1)-IX
      IF(K.EQ.5) IY=INT(J3+M3)-IX
      IF(K.EQ.6) IY=INT(J1-J2-M3)+IX
      CALL FACTORIAL (IY,FC)
      IF(K.LT.3) THEN
      TT=TT*FC
      ELSE
      TT=TT/FC
      END IF
106   CONTINUE
      ASS=ASS+TT
104   CONTINUE
      CG=CO*ASS
100   RETURN
      END

C SUBRUTINA PARA EL CALCULO DE FACTORIALES
      SUBROUTINE FACTORIAL (NUMERO,FC)
      IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
      FC=1.0
      IF(NUMERO.LE.0) GO TO 200
      DO 202 NA=1,NUMERO
      FC=FC*DFLOAT(NA)
202   CONTINUE
200   RETURN
      END


      SUBROUTINE JACOBI (N,A,D,V)
      IMPLICIT INTEGER (I-R), REAL*8 (A-H,S-Z)
      DIMENSION A(50,50),V(50,50),B(50),D(50),Z(50)
      DO 301 P=1,N
      B(P)=A(P,P)
      D(P)=B(P)
      Z(P)=0
      DO 301 Q=1,N
      V(P,Q)=0
      IF (P.EQ.Q) V(P,Q)=1.0
301   ROT=0
```

```
      DO 303 I=1,50
      SM=0
      N1=N-1
      DO 304 P=1,N1
      P1=P+1
      DO 304 Q=P1,N
304   SM=SM+DABS(A(P,Q))
      IF (SM.EQ.0) GOTO 307
      TRESH=0
      IF (I.LT.4) TRESH=0.2*SM/(FLOAT(N)*FLOAT(N))
      DO 302 P=1,N1
      P1=P+1
      P2=P-1
      DO 302 Q=P1,N
      G=100*DABS(A(P,Q))
      IF (I.LE.4) GOTO 308
      IF (G.EQ.0.0) GOTO 306
308   IF (DABS(A(P,Q)).LE.TRESH) GOTO 302
      H=D(Q)-D(P)
      IF (DABS(H).EQ.DABS(H)+G) GOTO 309
      ZETA=0.5*H/A(P,Q)
      T=1.0/(DABS(ZETA)+DSQRT(1.0+ZETA*ZETA))
      IF (ZETA.LT.0.0) T=-T
      GOTO 310
309   T=A(P,Q)/H
310   C=1.0/DSQRT(1.0+T*T)
      S=T*C
      TAU=S/(1.0+C)
      H=T*A(P,Q)
      Z(P)=Z(P)-H
      Z(Q)=Z(Q)+H
      D(P)=D(P)-H
      D(Q)=D(Q)+H
      A(P,Q)=0
      Q1=Q+1
      Q2=Q-1
      IF (P.EQ.1) GOTO 317
      DO 311 J=1,P2
      G=A(J,P)
      H=A(J,Q)
      A(J,P)=G-S*(H+G*TAU)
311   A(J,Q)=H+S*(G-H*TAU)
317   IF (Q.EQ.P1) GOTO 318
      DO 312 J=P1,Q2
      G=A(P,J)
      H=A(J,Q)
      A(P,J)=G-S*(H+G*TAU)
312   A(J,Q)=H+S*(G-H*TAU)
318   IF (Q.EQ.N) GOTO 319
      DO 313 J=Q1,N
      G=A(P,J)
      H=A(Q,J)
      A(P,J)=G-S*(H+G*TAU)
313   A(Q,J)=H+S*(G-H*TAU)
319   DO 314 J=1,N
      G=V(J,P)
```

```
            H=V(J,Q)
            V(J,P)=G-S*(H+G*TAU)
  314       V(J,Q)=H+S*(G-H*TAU)
            ROT=ROT+1
            GOTO 302
  306       A(P,Q)=0
  302       CONTINUE
            DO 316 P=1,N
            B(P)=B(P)+Z(P)
            D(P)=B(P)
  316       Z(P)=0
  303       CONTINUE
  307       RETURN
            END
```

CONCLUSIONES

En este trabajo se han obtenido una serie de resultados que se resumen en las siguientes conclusiones:

1.- Partiendo del estudio de las propiedades geométricas y topológicas de conjuntos de puntos distribuidos en el espacio, invariantes a las transformaciones de los grupos puntuales, se ha elaborado un procedimiento para obtener funciones adaptadas en simetría como combinaciones lineales de armónicos esféricos; lo que ha permitido establecer una conexión entre la teoría de grafos y la teoría de representaciones de los grupos de simetría, que pensamos puede ser fructífera. Tal procedimiento se caracteriza por su sencilla utilización ya que, al no ser necesario calcular transformadas de funciones por efecto de las operaciones de simetría, no se requiere disponer de las representaciones matriciales del grupo. Esto hace que sea especialmente adecuado en grupos de elevada simetría.

2.- Utilizando el método de obtención de funciones daptadas en simetría, se han obtenido tales funciones para el grupo I en cada una de sus representaciones irreducibles para los primeros valores del parámetro *l*. Funciones que han servido para calcular coeficientes de Clebsch-Gordan del grupo I.

3.- Así mismo, basándonos en dicho método, se ha construido un algoritmo que permite el cálculo numérico de funciones adaptadas en simetría para valores elevados de *l*.

4.- A partir del descenso en simetría desde los grupos K e I⊗S(n) hasta el I, y desde K' hasta I', así como de los productos directos de las representaciones irreducibles de los grupos I e I', se han clasificado de acuerdo con su simetría los niveles de energía de átomos sometidos a un campo cristalino de simetría icosaédrica.

5.- Partiendo de la aproximación del campo central y utilizando perturbaciones de primer orden, se han calculado las energías de los estados de la configuración f^1 para todos los valores relativos posibles de la interacción spin-órbita y del campo cristalino. Usando los coeficientes de Clebsch-Gordan, se han

acoplando las funciones obtenidas, lo que ha permitido determinar las autofunciones y energías correspondientes a la aproximación del campo fuerte de la configuración f^2.

6.- Se han calculado las energías y autofunciones de los niveles en la aproximación del campo débil en la configuración f^2 y, aprovechando los resultados obtenidos en el campo fuerte, se han establecido los diagramas de correlación entre ambas aproximaciones. Además, se ha tenido en cuenta el efecto de la interacción spin-órbita en los acoplamientos L-S y *jj*.

7.- Se han obtenido las energías y autofunciones de niveles en las restantes configuraciones f^n; para ello, en algunos casos ha sido posible aprovechar los resultados obtenidos en la configuración f^2 utilizando el teorema de Wigner y Eckart.

BIBLIOGRAFIA

Ab 50 Abragam A. y Pryce M. H. L., *Proc. Phys. Soc.* A63, 409 (1951), *Proc. Roy. Soc.*, 205, 135 (1951), 206, 173 (1951), 206, 164 (1951).

Al 86 Allen W., *Elementary Numerical Analysis*, Prentice-Hall (1986).

Al 57 Altmann S. L., *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 53, 343 (1957).

Al 63 Altmann S. L. y Bradley C. J., *Phil. Trans. Roy. Soc. London*, A225, 199 (1963)

Ap 82 Apostol T. M., *Análisis Matemático*, Reverté, Barcelona (1982).

Av 75 Avery J., *Teoría Cuántica de Atomos, Moléculas y Fotones*, Alhambra, Madrid (1975).

Ba 76 Balaban A. T., *Chemical Applications of Graph Theory*, Academic Press, Londres (1976).

Ba 85 Balasubramanian K., *Chem. Rev.*, 85, 599 (1985).

Ba 88 Balasubramanian K., *J. Comput. Chem.*, 9(3), 204 (1988); 9(4), 406 (1988).

Ba 62 Ballhausen C. J., *Introduction to Ligand Field Theory*, McGraw-Hill, New York (1962).

Be 29a Becquerel J., *Z. Physik*, 58, 205 (1929).

Be 65 Bellman R., *Introducción al Análisis Matricial*, Reverté, Barcelona (1965).

Be 75 Berestetskii V. B., Lifshitz E. M. y Pitaevski L. P., *Teoría Cuántica Relativista*, Reverté, Barcelona (1975).

Be 29b Bethe H., *Ann. Physik*, 3, 133 (1929).

Be 37 Bethe H. A. y Spedding F. H., *Phys. Rev.*, 52, 454 (1937).

Be 68 Bethe H. y Jackiw R. W., *Intermediate Quantum Mechanics*, Benjamin, New York (1968).

Bi 74 Birkoff G. y McLane S., *Algebra Moderna*, Vicens-Vives, Barcelona (1974).

Bl 52 Blatt J. M. y Weisskopt V., *Theoretical Nuclear Physics*,

Wile, New York (1952).

Bl 53 Bleaney B. y Stevens K. W. H., *Rept. Progr. Phys.*, 16, 108 (1953).

Bo 85 Borse G. J., *FORTRAN 77 and Numerical Methods for Engineers*, PWS Publishing Company, Boston (1985).

Bo 63 Boyle L. L. y Ozgo Z., *Int. J. Quantum Chem.* VII, 383 (1973).

Br 73 Brown F. J. y Forsyth J. B., *The Crystal Structure of Solids*, Crane Russak, New York (1973).

Br 29 Brunetti R. y Ollano Z., *Nuovo Cimento*, 6, 345 (1929).

Bu 89 Bunge A. V., Bunge C. F., Jaúregui R. y Cisneros G., *Computer Chem.*, 13(3), 201 (1989).

Bu 85 Bursikk L. A. y Peng J. L., *Nature*, 316, 50 (1985).

Ca 76 Carbó R. y Hernández A., *Introducción a la teoría de las matrices*, Alhambra, Madrid (1976).

Ce 88 Ceballos F. J., *TURBO BASIC, Guia del Programador*, Ra-Ma, Madrid (1988).

Ch 89 Chen J., *J. Chem. Educ.*, 66, 893 (1989).

Ci 89 Cisneros G., Jaúregui, Bunge C. F. y Bunge A. V., *Computer Chem.*, 13(3), 255 (1989).

Co 57 Condon E. U. y Shortley G. H., *The Theory of Atomic Spectra*, Cambridge University Press, Londres (1957).

Co 77 Cotton F. A., *Teoría de Grupos aplicada a la Química*, Limusa, México (1977).

Co 74 Cotton F. A. y Wilkinson G., *Química Inorgánica Avanzada*, Limusa, México (1974).

Co 88 Coxeter H. S. M., *Fundamentos de Geometría*, Limusa, México (1988).

Cu 60 Curl R. F. y Kilpatrick J. E., *Am. J. Phys.*, 28, 357 (1960).

DA 79 D'Amaro S., *Theoret. Chim. Acta*, 53, 319 (1979).

DA 81 D'Amataro S., Gimarc B. M. y Trinajstic N., *Croat. Chim. Acta*, 54, 1 (1981).

Da 81 Davidson R., *Theoret. Chim. Acta*, 58, 193 (1981).

De 85 Demidovich B. P. y Maron I. A., *Cálculo Numérico Fundamental*, Paraninfo, Madrid (1985).

Di 67 Dirac P. A. M., *Principios de Mecánica Cuántica*, Ariel, Barcelona (1967).

Ed 57 Edmons A. R., *Angular Momentum in Quantum Mechanics*, Princeton (1957).

Ed 52 Edmons A. R. y Flowers B. H., *Proc. Roy. Soc.*, A214, 151 (1952); A215, 120 (1952).

El 28 Elert W., *Z. Phys.*, 51, 6 (1928).

El 57 Elliott J. P., Judd B. R. y Runciman W. A., *Proc. Roy. Soc.*, A240, 509 (1957).

El 53a Elliot R. J. y Stevens K. W. H., *Proc. Roy. Soc.*, A218, 553 (1953).

El 53b Elliot R. J. y Stevens K. W. H., *Proc. Roy. Soc.*, A219, 387 (1953).

El 85 Elser V., *Phys. Rev.* B, 32, 4892 (1985).

Ey 44 Eyring M., Walter J. y Kimball G. E., *Quantum Chemistry*, John Wiley, New York (1944).

Fa 59 Fano U. y Racah G., *Irreducible Tensorial Sets*, Academic Press, New York (1959).

Fa 73 Farges J., Raoult B. y Torchet G., *J. Chem. Phys.*, 59, 3454 (1973).

Fe 85 Fernández M., López González J. J. y Arenas J., *Anales de Química*, 81, 311 (1985).

Fe 86 Fernández M., López González J. J. y Arenas J., *Monatshefte für Chemie*, 117, 985 (1986).

Fi 77 Fieck G., *Theor. Chim. Acta*, 44, 279 (1977).

Fi 78a Fieck G., *Theor. Chim. Acta*, 49, 187 (1978).

Fi 78b Fieck G., *Theor. Chim. Acta*, 49, 199 (1978).

Fl 51 Flowers B. H., *Proc. Roy. Soc.* A210, 497 (1951).

Fl 83 Flurry R. L., *Quantum Chemistry*, Prentice-Hall (1983).

Fl 80 Flurry R. L., *Symmetry Groups: Theory and Chemical Applications*, Prentice-Hall (1980).

Fo 30 Fock V., *Z. Phys.*, 61, 795 (1930).

Fo 72 Ford D. I., *J. Chem. Educ.*, 49, 336 (1972).

Fo 77 Fox K. y Krohn B. J., *J. Comput. Phys.*, 52, 386 (1977).

Fo 70 Fox K. y Ozier I., *J. Chem. Phys.*, 25, 5044 (1970).

Fr 82 Fraleih J. B., *A First Course of Abstract Algebra*, Addison-Wesley (1982).

Fr 58 Frank F. C. y Kasper J. S., *Acta Crystallogr.*, 11, 184 (1958); 12, 483 (1959).

Fr 29 Freed S. y Spedding F. H., *Nature*, 123, 525 (1929).

Fr 79 Freeman A. J., Desclaux J. P., *J. Magn. Magn. Mat.*, 12, 11 (1979).

Fr 86 Frick B. y Loewenhaupt M., *Z. Phys.* B, 63, 213, 231 (1986).

Ga 78 Galindo A. y Pascual P., *Mecánica Cuántica*, Alhambra, Madrid (1978).

Gr 71 Griffit J. S., *The Theory of Transition-Metal Ions*, Cambridge University Press, Londres (1971).

Gu 87 Guofan L. y Ellzey M. L., *J. Chem. Educ.*, 64, 771 (1987).

Gu 78 Gutierrez Rios E., *Química Inorgánica*, Reverté, Barcelona (1978).

Ha 62 Hamermesh M., *Group Theory and its Application to Physical Problems*, Addison-Weeley, California (1962).

Ha 28 Hartree D. R., *Proc. Cambridge Phil.*, 24, 89, 111 (1928).

Ha 86 Haymet A. D. J., *J. Am. Chem. Soc.*, 108, 319 (1986).

He 85 Heath J. R., O'Brien S. C., Zhang Q., Liu Y., Curl R. F. Kroto H. W., Tittel F. K. y Smaley R. E., *J. Am. Chem. Soc.*, 107, 7779 (1985).

He 61 Herzfeld C. M. y Goldberg H., *J. Chem. Phys.*, 34, 643 (1961).

Hi 85 Hilscher G., Wiesinger G., Gratz E., Weinberger P. y Grössinger, *Physica*, 130B, 1-568 (1985).

Ho 71 Hoare M. R. y Pal P., *Adv. Phys.*, 20, 161 (1971).

Ho 72 Hoare M. R. y Pal P., *Nature*, 230, 5 (1971); 236, 35 (1972).

Ho 85 Horn R. y Johnson C., *Matrix Analysis*, Cambridge University Press, Londres (1985).

Hu 64 Hutchings M. T., *Sol. State Phys.*, 16, 227 (1964).

Hy 75 Hyde K. E. J., *J. Chem. Educ.*, 52, 87 (1975).

In 31 Inglis D. R., *Phys. Rev.*, 38, 862 (1931).

In 91 *Investigación y Ciencia*, Febrero, 39 (1991).

Ja 89 Jaúregui R., Bunge C. F., Bunge A. V. y Cisneros G., *Computer Chem.*, 13(3), 223 (1989).

Ju 67 Judd B. R., *Phys. Rev.*, 162, 28 (1967).

Ju 56 Judd B. R., *Proc. Phys. Soc.* A, 69, 157 (1956).

Ju 55 Judd B. R., *Proc. Roy. Soc.*, A228, 120 (1955).

Ju 57 Judd B. R., *Proc. Roy. Soc.*, A241, 122 (1957).

Ka 86 Katz A. y Duneau M., *J. Physique*, 47, 181 (1986a).

Ki 86 Kim S. K., *J. Math. Phys.*, 27(1), 365 (1986).

Ki 81a Kim S. K., *Physica*, 105A, 577 (1981).

Ki 81b Kim S. K., *Physica*, 106A, 521 (1981).

Kl 47 Klinkenberg P. F. A., *Physica*, 21, 637 (1953).

Ki 87 Kiremire E. M. R., *J. Chem. Educ.*, 64, 951 (1987).

Kr 84 Kramer P. y Neri R., *Acta Crystalogr.* A, 40, 580 (1984).

Kr 85 Kroto H. W., Heath J. R., O'Brien S. C., Curl R. F. y

Smaley R. E., *Nature,* 318, 162 (1985).

Ky 37 Kynch G. J., *Trans. Faraday Soc.*, 33, 1402 (1937).

La 72 Landau L. D. y Lifshitz E. M., *Mecánica Cuántica no Relativista,* Reverté, Barcelona (1972).

La 47 Lange F. C. von der y Bethe H., *Phys. Rev.*, 71, 612 (1947).

Le 62 Lea R. R., Leask J. M. y Wolf W. P., *J. Phys. Chem. Solids,* 23, 1381 (1962).

Le 82 Leites L. A., Bukalov S. S., Kurbakova A. P., Kaganski M. M., Gaft Y. L., Kuznetsov N. T. y Zakharova I. A., *Spectrochimica Acta,* 38A(10), 1047 (1982).

Le 84 Levine D. y Steinhardt P. J., *Phys. Rev. Lett.*, 53, 2477 (1984).

Li 86 Li F. H. y Liu W., *Acta Crystalogr.* B, 42, 366 (1986).

Ma 62 Mackay A. C., *Acta Crystalogr.*, 15, 916 (1962).

Ma 82 Mackay A. L., *Physica* A, 114, 609 (1982).

Ma 52 Margenau M. y Murphy G. M., *Las Matemáticas de la Física y de la Química,* E.P.E.S.A., Madrid (1952).

Ma 89 Martínez E., López González J. J., Fernández M. y Cardenete A., *J. Chem. Educ.*, 66, 706 (1989).

Mc 77 McDaniel D. H., *J. Chem. Educ.*, 54, 147 (1977).

Mc 59 McClure D. S., *Solid State Phys.*, 9, 399 (1959).

Mc 60 McIntosh H. V., *J. Mol. Spectrosc.*, 5, 269 (1960).

Me 42 Meggers W. F., *Rev. Mod. Phys.*, 14, 96 (1942).

Me 56 Melvin M. A., *Rev. Mod. Phys.*, 28, 18 (1956).

Mi 87 *Microsoft FORTRAN Optimizing Compiler for the MS-DOS Operating System* (1987).

Mo 61 Moret-Bailly J., *Cah. Phys.*, 15, 237 (1961).

Mo 88 Mosher F. E. y Schneider D. I., *Using Turbo Basic,* McGraw-Hill (1988).

Mu 62 Muetterties E. L., Merrifield R. E., Miller H. C., Knoth

W. H. y Downing J. R., *J. Am. Chem. Soc.* 84, 2506 (1962).

No 89 Northy J. A., Xie J., Freedman L. y Doll J. D., *Z. Phys.* D, 13, 69 (1989).

Og 77 Ogawa T., *Z. Phys.* B, 28, 73 (1977).

Pa 05 Pacioli L., *De Divina Proportione,* Venecia (1505) (edición facsimil de 1987).

Pa 84 Paquete L. A., *Top. Curr. Chem.*, 119, 1 (1984).

Pa 83 Paquete L. A., Ternensky J., Balough D. W. y Kentagen G., *J. Am. Chem. Soc.*, 105, 5446 (1983).

Pa 65 Pauling L., *Uniones Químicas,* Kapelusz, Buenos Aires (1965).

Pe 74 Penrose R., *Bull. Inst. Math. Applic.*, 10, 226 (1974).

Pi 68 Pilar F. L., *Elementary Quantum Mechanics,* McGraw-Hill, New York (1968).

Po 78 Pontriaguin L. S., *Grupos Continuos,* Mir, Moscú (1978).

Pr 61 Prather J. L., *Atomic Energy Levels in Cristals,* N.B.S. Monograph No. 19 (1961).

Ra 42a Racah G., *Phys. Rev.*, 61, 186 (1942).

Ra 42b Racah G., *Phys. Rev.*, 62, 438 (1942).

Ra 43 Racah G., *Phys. Rev.*, 63, 367 (1943).

Ra 49 Racah G., *Phys. Rev.*, 76, 1352 (1949).

Ra 89 Raoult B., Farges J., De Ferandy M. F. y Torchet G., *Phyl. Mag.* B, 60(6), 881 (1989).

Ro 57 Rose M. E., *Elementary Theory of Angular Momentum,* John Wiley, New York (1957).

Ru 25 Russell H. N, y Saunders F. A., *Astrophys. J.*, 61, 38 (1925).

Sc 65 Schenkman E., *Group Theory,* Van Nostrand, Princeton (1965).

Sc 79 Schmitt D., *J. Phys.* F, 7, 1521 (1971); 9, 1745, 1759

(1979).

Sc 68 Schiff L., *Quantum Mechanics*, McGraw-Hill, Londres (1968).

Sc 70 Schweinler H. C. y Wigner E. P., *J. Math. Phys.*, 11(5), 1693 (1970).

Sh 84 Shechman D., Blech I., Gratias D. y Cahan J. W., *Phys. Rev. Lett.*, 53(20), 1951 (1984).

Sl 29 Slater J. C., *Phys. Rev.*, 34, 1293 (1929).

Sl 60 Slater J. C., *Quantum Theory of Atomic Structure*, McGraw-Hill, New York (1960).

So 72 Sobel' Man I. I., *Introduction to the Theory of Atomic Spectra*, Pergamon Press, Oxford (1972).

So 86 Socolar J. E. S. y Steinhardt, *Phys. Rev.* B, 34, 617 (1986).

So 76 Solliard C., Buffat Ph. y Fals F., *J. Cryst. Growth*, 32, 123 (1976).

Sp 40 Spedding F. H., *Phys. Rev.*, 58, 255 (1940).

St 52 Stevens K. W. H., *Proc. Phys. Soc. (London)*, A65, 209 (1952).

Ta 54 Tanabe Y. y Sugano S., *J. Phys. Soc. Japan*, 9, 735 (1954).

Ta 56 Tanabe Y y Sugano S., *J. Phys. Soc. Japan*, 11, 865 (1956).

Th 26 Thomas L. H., *Nature*, 117, 514 (1926).

Ti 64 Tinkham M., *Group Theory and Quantum Mechanics*, McGraw-Hill (1964).

Vl 35 van Vleck J, H., *J. Chem. Phys.*, 3, 803 (1935).

Vo 82 Voevodin V. V., *Algebra Lineal*, Mir, Moscú (1982).

Wa 87 Walter U., *Phys. Rev.* B, 36(5), 2504 (1987).

We 88 Weiss F. D., Elkind J. L., O'Brien S. C., Curl R. F. y Smaley R. E., *J. Am. Chem. Soc.*, 110, 4464 (1988).

Wi 59 Wigner E., *Group Theory and its Applications to the Quantum Mechanics of Atomic Spectra*, Academic Press, New York (1959).

Wi 71 Wilkinson J. H. y Reinsch C., *Handbook for automatic computations*, vol II: *Linear Algebra*, Springer Verlag (1971).

Wy 66 Wybourne B. G., *J. Chem. Phys.*, 45, 1100 (1966).

Wu 86 Wu T. Y., *Quantum Mechanics*, World Science, Filadelfia (1986).

Wu 60 Wunderlich J. A. y Lipscomb W. N., *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 4427 (1960)

Zh 86 Zhang Q. L., O'Brien S. C., Heath J. R., Liu Y., Curl R. F., Kroto H. W. y Smaley R. E., *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 525 (1986).

Zh 85 Zhang Z., Ye H. Q. y Kuo K. H., *Phil. Mag.*, 52, L49 (1985).