

Tesis de Posgrado

R.P.E. y Endor en $(\text{Gd,Bi})_2 \text{Mg}_3 (\text{No}_3)_{12} \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$

Butti, Carlos Horacio

1973

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Físicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Butti, Carlos Horacio. (1973). R.P.E. y Endor en $(\text{Gd,Bi})_2 \text{Mg}_3 (\text{No}_3)_{12} \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1433_Butti.pdf

Cita tipo Chicago:

Butti, Carlos Horacio. "R.P.E. y Endor en $(\text{Gd,Bi})_2 \text{Mg}_3 (\text{No}_3)_{12} \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$ ". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1973.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1433_Butti.pdf

1033

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
DEPARTAMENTO DE FISICA

R. P. E. y ENOOR EN $(Gd, Bi)_2 Mg_3 (NO_3)_{12} \cdot 24 H_2O$
POR
CARLOS HORACIO BUTTI

TESIS
Presentada para optar al Título de Doctor en Física
Director: Dr. D. van Ormondt

Buenos Aires, Julio 1973

EPR y ENDOR en $(\text{Bi, Gd})_2 \text{Mg}_3 (\text{NO}_3)_{12} \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$

Contenido

Resumen

Capítulo I. Introducción

- 1.1 Paramagnetismo. Generalidades.
- 1.2 Fenómeno de resonancia magnética. Descripción clásica
- 1.3 Descripción cuántica
- 1.4 ENDOR (Electron Nuclear Double Resonance)

Capítulo II. Teoría

- 2.1 El hamiltoniano de spin
- 2.2 Términos de orden superior en el hamiltoniano de spin
- 2.3 Predicción de las frecuencias ENDOR $c//H$, $c \perp H$

Capítulo III. El cristal de $\text{Bi}_2 \text{Mg}_3 (\text{NO}_3)_{12} \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$

- 3.1 La estructura cristalina de los Nitratos dobles
- 3.2 El crecimiento de los monocristales
- 3.3. El montaje de los cristales
- 3.4 Gadolinio

Capítulo IV. Instrumentación

- 4.1 El espectrómetro de resonancia paramagnética electrónica
- 4.2 La cavidad resonante
- 4.3 El equipo ENDOR

Rec 100 1433

1433

4.4 Sistema de enfriado

4.5 Equipo auxiliar

4.6 Calibración del campo magnético

Capítulo V. Experimental

5.1 Espectro de RPE del Gd^{+++} 155, 157, c//H.

5.2 Signo de B_2^0

5.3 ENDOR c//H.

5.4 ENDOR c \perp H

5.5 Orientación del cristal respecto del campo magnético

Capítulo VI. Mecanismos que producen el desdoblamiento del nivel fundamental a campo cero

6.1 Mecanismos de perturbación de segundo orden

6.1.a Mecanismo relativista

6.1.b Mecanismo Lulek

6.1.c Mecanismo Pryce

6.2 Mecanismo de perturbación de tercer orden

6.2.a Mecanismo spin-spin

6.3 Mecanismo de perturbación de cuarto orden

6.3.a Mecanismo Hutchison-Judd-Pope

6.3b. Mecanismo Judd.

Capítulo VII. Evaluación de los mecanismos que producen el desdoblamiento del nivel fundamental a campo cero

Capítulo VIII. Discusión

| | |
|---------------|--|
| Apéndice I | Programa de cuadrados mínimos |
| Apéndice II | Probabilidad de transición para las líneas ENDOR en los casos $c \perp H$, $c //$ radio frecuencia y $c \perp H$, $c \perp$ radio frecuencia |
| Apéndice III | Propiedades del campo cristalino |
| Apéndice IV | Programa para calcular la intensidad de las transiciones $M_s = \pm 1$ |
| Apéndice V | Elementos de matriz de diferentes operadores en el hamiltoniano de spin. |
| Apéndice VI | Interacción cuadrupolar eléctrica |
| Apéndice VII | Elementos de matriz de la interacción spin-spin |
| Apéndice VIII | Elementos de matriz de la interacción spin-órbita y campo cristalino |

Resumen: Este trabajo está relacionado con las medidas de los parámetros del hamiltoniano de spin para el caso del $^{155}\text{Cd}^{+++}$ y $^{157}\text{Cd}^{+++}$ en $\text{Bi}_2\text{Mg}_3(\text{NO}_3)_{12} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$. Con tal fin fueron usadas técnicas de resonancia paramagnética electrónica y ENDOR (Electron Nuclear double resonance).

Fue utilizado un hamiltoniano generalizado incluyendo términos Zeeman/interacción hiperfina de orden superior. Este hamiltoniano fue diagonalizado por medio de un programa de computadora.

La separación espectroscópica de campo cero fue calculada teóricamente y comparada con el valor experimental.

P R O L O G O

En el Capítulo 1 se hace una introducción sobre los orígenes del paramagnetismo y se describe la técnica de resonancia paramagnética electrónica mediante argumentos de la mecánica clásica y la mecánica cuántica. Posteriormente se presenta la técnica de doble resonancia electrónica-nuclear (ENDOR) mostrando la precisión que se obtiene mediante su empleo.

En el capítulo 2 se describe el hamiltoniano de spin utilizado para la interpretación del espectro ENDOR del Gadolinio 155, 157 en $\text{Bi}_2\text{Mg}_3(\text{NO}_3)_{12} \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$. También figuran los procedimientos seguidos en la predicción de las distintas transiciones.

En el capítulo 3 figuran las características de los monocristales de dobles nitratos, método de obtención y detalles en la preparación del cristal a ser montado en la cavidad resonante.

En el capítulo 4 se describen las características del espectrómetro utilizado con su dispositivo para trabajar a temperaturas de Helio líquido. También se describe el método de calibración del campo magnético.

En el capítulo 5 se presentan los valores de las frecuencias medidas y los parámetros del hamiltoniano hallados.

En el capítulo 6 se tratan diferentes mecanismos de perturbación que contribuyen al desdoblamiento del nivel fundamental del Gd^{3+} en campo cero.

En el capítulo 7 se calculan numéricamente los mecanismos de perturbación. Este cálculo se hizo utilizando el valor del gradiente del campo cristalino medido a través de la constante de interacción cuadrupolar eléctrica, siendo los valores:

$$Q'_{155} = 24,90533 \pm 0,0004 \text{ MHz}$$

$$Q'_{157} = 26,53028 \pm 0,0007 \text{ MHz}$$

| | | |
|----------|--------------------------|--------------------------|
| $12 B_2$ | experimental | teórico |
| | $0,1482 \text{ cm}^{-1}$ | $0,1326 \text{ cm}^{-1}$ |

Se comprobó que el mecanismo Relativista propuesto por Wybourne 1966(2) produce la máxima contribución en el caso del Gd^{3+} en $Bi_2Mg_3(NO_3)_{12} \cdot 24 H_2O$.

Otro mecanismo que da contribución al desdoblamiento del nivel fundamental en campo cero es el propuesto por Blume y Orbach; sin embargo este mecanismo no fue calculado ya que ha sido mostrado por P.Schlottman Phys. stat. sol. b 52 k 107, 1972 queda un valor despreciable. Con respecto al hamiltoniano de spin, éste se construyó utilizando el método de descomposición tensorial propuesto por Buckmaster y Chatterjee (Journal of Magnetic Resonance Vol. 5 N° 1 August 1971). Este método predice la existencia de términos del tipo $H^r S^s I^t$, llamados de orden superior. Estos términos deben transformarse de acuerdo a la simetría del cristal.

El ajuste de los parámetros del hamiltoniano de spin se hizo por medio de un programa de computadora que utiliza un método de cuadrados mínimos. Si bien son muchos los términos de orden superior agregados al hamiltoniano de spin, solamente dieron contribución apreciable los siguientes:

$$F_2^2 (S_2^0 I_2^0 - S_2^1 I_2^{-1} - S_2^{-1} I_2^1 + S_2^2 I_2^{-2} + S_2^{-2} I_2^2)$$

$$F_2^0 (S_3^0 I_1^0 - \frac{2}{3} (S_3^1 I_1^{-1} + S_3^{-1} I_1^1))$$

siendo los valores experimentales:

| | Isótopo 155 | Isótopo 157 |
|---------|---------------------------------|---------------------------------|
| F_2^2 | $-2,966 \pm 0,01 \text{ KH}_2$ | $-0,253 \pm 0,01 \text{ KH}_2$ |
| F_2^0 | $-3,1407 \pm 0,02 \text{ KH}_2$ | $-0,3438 \pm 0,03 \text{ KH}_2$ |

El primero de los términos precedentes puede provenir de la descomposición de un tensor $T_0^0(SI)$ presente en el ión libre, mientras que el segundo término sólo lo podemos formar por la descomposición de los tensores del campo cristalino que a la vez contribuirán a F_2^2 . De acuerdo a los valores hallados para F_2^2 y F_2^0 podemos concluir:

que el campo cristalino es también poco efectivo para formar un término F_2^2 y éste proviene de mecanismos propios del ión libre.

Este trabajo fué realizado en el Laboratorio de Resonancia Paramagnética Electrónica de la facultad de Ciencias de Delft, Holanda durante el periodo 1970-1973 habiendo obtenido una beca del Ministerio de Educación de dicho país.

Agradecimientos: Quiero expresar mi agradecimiento al Prof. Dr. B. Blaisse por su permanente interés y apoyo a mi trabajo, al Prof. Dr. F. Westerkamp, por numerosas discusiones mantenidas durante su permanencia en Holanda, y muy especialmente al Dr. D. van Ormondt con quien trabajé en forma directa recibiendo su constante ayuda que hizo posible concluir este trabajo.

CAPITULO I. Introducción

1.1. Paramagnetismo General

Consideremos un conjunto de partículas cada una teniendo un momento angular $j \hbar$ y supondremos que no interactúan entre ellas, lo cual es una simplificación. El operador del momento magnético de una partícula lo indicaremos con la letra $\vec{\mu}$

Entonces de acuerdo con el teorema de Wigner-Eckhart de la mecánica cuántica tendremos

$$\begin{aligned}\vec{\mu} &= \text{const. } \vec{J} \hbar \\ \vec{\mu} &= -g(|e|\hbar/2mc)\vec{J} \\ \vec{\mu} &= g\beta\vec{J}\end{aligned}$$

donde $\beta = e \hbar/2mc$, es el magnetón de Bohr; g es el factor de separación espectroscópica y γ es la relación (ratio) giromagnético. En estas definiciones las constantes físicas se toman positivas e introducimos el signo menos explícitamente en el momento magnético del electrón.

La energía potencial de un dipolo en presencia de un campo magnético es:

$$E_i = -\vec{\mu}_i \cdot \vec{H}_0 \quad (2)$$

y la probabilidad de que un dipolo del conjunto a temperatura T tenga

una energía potencial E_i es, de acuerdo con la distribución de Boltzmann.

$$P_i = \text{const. exp. } (-E_i/kT)$$

tomando $\vec{H}_0 = H_0 \vec{k}$, tenemos la energía magnética como

$$E_i = -\vec{\mu}_i \cdot \vec{H}_0 = g\beta H_0 J_{zi} = g\beta H_0 m_i$$

donde m_i es el número cuántico magnético ($m_i = -J, -J+1, \dots, J$)

luego

$$P_i = \frac{\exp(-g\beta H_0 m_i/kT)}{\sum_{m_i=-J}^J \exp(-g\beta H_0 m_i/kT)}$$

Nuestros experimentos observan propiedades macroscópicas de la materia, en particular la magnetización, la cual está definida como el momento magnético por unidad de volumen.

$$\vec{M} = (1/v) \sum_i \vec{\mu}_i$$

en particular la componente z de la magnetización vendrá dada por:

$$M_z = (1/v) \sum_i \mu_{zi} = \frac{N \sum_{m_i=-J}^J -g\beta m_i \exp(-g\beta H_0 m_i/kT)}{\sum_{m_i=-J}^J \exp(-g\beta H_0 m_i/kT)}$$

donde N es el número de paramagnetos por unidad de volumen.

En la aproximación de altas temperaturas ($g\beta H_0/kT \ll 1$), podremos expandir la exponencial

$$g\beta H_0/k \approx 1/k$$

se encuentra que H_0 es del orden de 10^4 Gauss

Si ahora tomamos más términos en la expansión obtenemos que la magnetización es proporcional a la función en Brillouin $B_J(x)$

$$\bar{M}_z = NgJ\beta B_J(x)$$

donde $x = gJ\beta H_0/kT$

y

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \coth \frac{(2J+1)x}{2J} - \frac{1}{2J} \coth \frac{x}{2J}$$

para $x \ll 1$

$$M_z = NJ(J+1)g^2\beta^2 H_0^2 / 3kT.$$

La susceptibilidad magnética está definida por

$$\vec{M}_z = \chi \vec{H}_0$$

La susceptibilidad estática de Curie

$$\chi_0 = Ng^2\beta^2 J(J+1) / 3kT \quad \beta H_0/kT \ll 1$$

Si ahora consideramos solamente el momento debido al spin (éste es el caso corriente debido al 'quenching' del momento orbital), este momento será $2\sqrt{s(s+1)}\beta$. Para un conjunto de electrones no apareados escribiremos:

$$\mu_s = 2\sqrt{S(S+1)}\beta$$

donde $S = \sum_i s_i$

En este caso $J = S$ y $g = 2$, la ecuación 2 será

$$\chi_o = \frac{N\mu_s^2}{3kT} \quad (1.1.3)$$

la cual es la bien conocida ecuación de Langevin. Notemos la dependencia con la temperatura de esta susceptibilidad, de acuerdo con nuestra hipótesis. Observemos también que la susceptibilidad para este caso es 10^2 a 10^3 veces mayor y de signo contrario que para el caso de susceptibilidad diamagnética.

La ecuación 1.1.3 es frecuentemente usada para interpretar datos sobre mediciones de susceptibilidades magnéticas en términos del número de electrones no apareados presentes.

Las especies que presentan paramagnetismo estable están muy bien confinadas a los casos de elementos de transición, aunque no exclusivamente.

Todas las especies que contienen un número impar de electrones son paramagnéticas, pero se encuentra paramagnetismo también en especies que contienen un número par de electrones.

Se usa la regla de Hund para determinar la naturaleza del estado atómico

de una dada configuración electrónica.

- 1) Asignar el máximo valor de S consistente con 'el principio de Pauli'
- 2) Asignar el máximo valor de L consistente con S
- 3) $J = L-S$ para capas llenas / hasta la mitad y $J = L + S$ para capas más llenas que la mitad

Esta regla es muy útil ya que la especificación de la estructura atómica, es lo más importante en la iniciación de casi todos los problemas de estructura química.

A pesar de que la regla de Hund fue originalmente formulada basándose en datos experimentales, ella puede ahora ser justificada por medio de los modelos atómicos de la mecánica cuántica .

Un paramagnetismo similar está asociado con el momento nuclear permanente. En este caso escribimos

$$M_z = \frac{N \sum_{m_i=-I}^{m_i=I} g_N \beta_N m_i \exp(g_N \beta_N H_0 m_i / kT)}{\sum_{m_i=-I}^{m_i=I} \exp(g_N \beta_N H_0 m_i / kT)} \quad 1.1.(4)$$

Ya que los momentos nucleares son mucho más pequeños que los electrónicos , podremos inmediatamente expandir las exponenciales en la eq. 1.1.4

$$M_z = \frac{N \sum_{m_i=-I}^{m_i=I} g_N \beta_N m_i (1 + g_N \beta_N H_0 m_i / kT)}{\sum_{m_i=-I}^{m_i=I} (1 + g_N \beta_N H_0 m_i / kT)}$$

$$= \frac{N g_N^2 \beta_N^2 H_0^2 \sum_{m_i=-I}^{m_i=I} m_i^2}{kT \sum_{m_i=-I}^{m_i=I} 1}$$

Los términos lineales en m no contribuirán en las sumas ya que están extendidas para todos los valores $-I \dots I$. Usando

$$\sum_{m_i=-I}^{m_i=I} m_i = 2I+1 \dots y \dots \sum_{m_i=-I}^{m_i=I} m_i^2 = \frac{1}{3} I(I+1)(2I+1)$$

obtenemos

$$M_z = \frac{(I+1)N\mu^2}{3I kT}$$

El paramagnetismo nuclear es muy pequeño. Por ejemplo es del orden de 10^{-10} para protones en agua a temperatura ambiente y esta completamente enmascarado por el diamagnetismo electrónico, que es del orden de 10^{-6} . Debido a la dependencia inversa con la temperatura, el paramagnetismo nuclear puede ser observado a bajas temperaturas. Esto fue hecho por ejemplo en hidrógeno sólido cerca del cero absoluto,

1.2 El fenómeno de resonancia magnética.

Los fundamentos del fenómeno de resonancia magnética pueden ser adecuadamente descriptos en mecánica clásica como también por medio de la me-

cánica cuántica.

a) Descripción clásica.

Consideramos el efectos de un campo magnético sobre un dado momento magnético de una muestra

Cuando un momento magnético es puesto en un campo magnético uniforme, se ejerce sobre el una cupla, que tiende a alinearlo perpendicularmente al campo.

$$\vec{L} = \vec{\mu} \times \vec{H}.$$

Por la ley de Newton esta cupla produce una aceleración angular

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \vec{\mu} \times \vec{H}.$$

Tomando H en la dirección Z, esto es equivalente a las tres operaciones siguientes

$$\frac{d\mu_x}{dt} = \gamma\mu_y H \quad 1.1.5$$

$$\frac{d\mu_y}{dt} = -\gamma\mu_x H \quad 1.1.6$$

$$\frac{d\mu_z}{dt} = 0 \quad 1.1.7$$

De estas ecuaciones podemos ver que μ_z es constante. Si llamamos α al ángulo que μ hace con el eje Z tendremos

$$\mu_z = \mu \cos \alpha$$

Operando con las otras dos ecuaciones encontramos la bien conocida solución

$$\begin{aligned}\mu_x &= A \cos \gamma H t + B \sin \gamma H t \\ \mu_y &= C \cos \gamma H t + D \sin \gamma H t\end{aligned}\tag{1.1.8}$$

Las constantes A, E, C y D no pueden ser tomadas arbitrariamente. Poniendo la solución 1.1.8 en 1.1.5 encontramos

$$-\gamma H A \sin \gamma H t + \gamma H B \cos \gamma H t = \gamma H C \cos \gamma H t + \gamma H D \sin \gamma H t$$

ó

$$(B-C) \cos \gamma H t = (A+D) \sin \gamma H t.$$

Eligiendo una fase arbitraria

$$\begin{aligned}\mu_x &= \text{const.} \cos \gamma H t \\ \mu_y &= -\text{const.} \sin \gamma H t\end{aligned}$$

para evaluar la constante, tenemos

$$\begin{aligned}\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2 &= \mu^2 \\ \text{const.} &= \mu \sin \alpha.\end{aligned}$$

Las soluciones son:

$$\begin{aligned}\mu_x &= \mu \sin \alpha \cos \gamma H t \\ \mu_y &= -\mu \sin \alpha \sin \gamma H t \\ \mu_z &= \mu \cos \alpha.\end{aligned}$$

Estas ecuaciones describen un movimiento circular alrededor del eje Z de velocidad angular $\omega = -\gamma H$.

Es costumbre en resonancia magnética designar el campo magnético externo en la dirección Z por H_0

luego, $\omega_0 = -\gamma H_0$.

Es conveniente tomar un sistema de referencia rotante con velocidad ω .

La transformación de coordenadas viene dada por la siguiente expresión:

$$\left(\frac{d\vec{\mu}}{dt}\right) = \frac{d\vec{\mu}}{dt} + \vec{\omega} \times \vec{\mu}$$

reemplazando ,

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = -\gamma H_0 \times \vec{\mu} + \vec{\mu} \times \vec{\omega} = -\gamma \left(H_0 + \frac{\omega}{\gamma} \right) \times \vec{\mu}$$

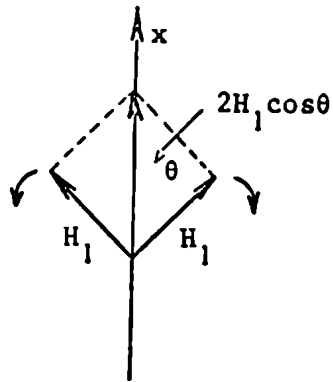
En el sistema rotante aparece como si el momento magnético estuviera en presencia de un campo magnético efectivo

$$H_0 + \frac{\omega}{\gamma}$$

cuando $\omega = \omega_0 = -\gamma H_0$, el campo efectivo es cero y en este sistema el momento magnético es un vector constante.

Ahora consideremos el efecto de un campo adicional pequeño oscilante en el plano x-y, el cual podremos suponer arbitrariamente a lo largo del

eje x . Es conveniente pensar que este campo oscilante es el resultante de dos campos circularmente polarizados girando en sentidos opuestos, ver figura 1.1.2 .

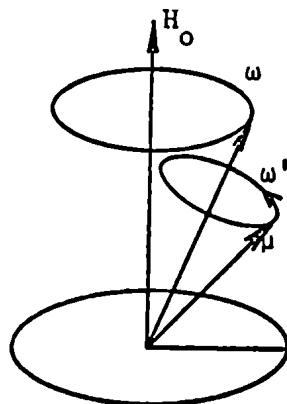


1.1.2

En el sistema de referencia que rota a la misma velocidad angular que H_1 , el campo efectivo $H_e = H_0 + H_1 + \frac{\omega}{\gamma}$ es obviamente constante y la ecuación de movimiento para μ puede ser escrita :

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = -\gamma H_e \times \vec{\mu}$$

Esta ecuación es de la misma forma que la encontrada previamente y concluimos que μ precece alrededor de H_e el cual está a la vez prececiendo alrededor del campo H_0 .



Si suponemos que al tiempo $t = 0$, $\vec{\mu}$ está en la dirección de H_0 , encontraremos en un tiempo posterior que

$$\frac{\mu_z}{|\mu|} = \cos\alpha = 1 - 2\sin^2\theta \sin^2\frac{1}{2}\omega t$$

donde θ es el ángulo que el campo magnético efectivo \vec{H}_e forma con H_0 y ω' es la frecuencia de precesión de $\vec{\mu}$ alrededor de \vec{H}_e .

Operando

$$\sin^2\theta = \left(\frac{|H_1|^2}{|H_e|^2} \right) = \frac{H_1^2}{H_1^2 + \left(H_0 + \frac{\omega}{\gamma} \right)^2}$$

y

$$\omega' = -\gamma H_e = -\gamma \left| H_1^2 + \left(H_0 + \frac{\omega}{\gamma} \right)^2 \right|^{\frac{1}{2}}$$

luego, la orientación de $\vec{\mu}$ respecto de H_0 está dada por

$$\cos\alpha = 1 - \frac{2H_1^2}{H_1^2 + \left(H_0 + \frac{\omega}{\gamma} \right)^2} \sin^2 \left\{ \frac{t}{2} \left| (\gamma H_1)^2 + (\gamma H_0 + \omega)^2 \right|^{\frac{1}{2}} \right\}$$

Clásicamente, el momento angular puede tomar cualquier orientación en el espacio y μ_z es simplemente $\mu \cos\alpha$.

Ya que el spin y el momento magnético están relacionados linealmente, se le pueden aplicar consideraciones similares.

Consideremos en particular el caso de spin $1/2$. Si $P_{1/2}$ y $P_{-1/2}$ son las probabilidades de que la componente z del spin valga $\frac{1}{2}$ y $-\frac{1}{2}$ respectivamente, tendremos:

$$\frac{1}{2} \cos \alpha = \frac{1}{2} P_{\frac{1}{2}} + \left(-\frac{1}{2}\right) P_{-\frac{1}{2}}$$

ya que $P_{\frac{1}{2}} + P_{-\frac{1}{2}} = 1$ podremos escribir

$$P_{-\frac{1}{2}} = \frac{1 - \cos \alpha}{2}$$

$$P_{-\frac{1}{2}} = \left| \frac{H_1^2}{H_1^2 + \left(H_0 + \frac{\omega}{\gamma}\right)^2} \right| \sin^2 \left\{ \frac{t}{2} \left| (\gamma H_1)^2 + (\gamma H_0 + \omega)^2 \right|^{\frac{1}{2}} \right\} \quad 1.1.7$$

Para el caso especial que la frecuencia de H_1 sea $\omega = -\gamma H_0$, (condición de resonancia) el campo efectivo será simplemente H_1 y $\theta = \frac{\pi}{2}$

En este caso la ecuación 1.1.7 se transforma en

$$P_{-\frac{1}{2}} = \sin^2 \frac{\gamma H_1 t}{2} = \frac{1}{2} (1 - \cos \gamma H_1 t)$$

El sistema puede ser interpretado como oscilando entre los valores de spin $\frac{1}{2}$ y $-\frac{1}{2}$

Hemos despreciado hasta ahora la otra componente del campo oscilante debido a que ella rota en sentido contrario y tiende a alejarse de las condiciones de resonancia.

En una escala macroscópica, la magnetización se comporta de la misma manera que los momentos individuales, siempre que cada momento esté sujeto al mismo campo magnético.

1.3 La descripción cuántica de un spin en un campo magnético estático .

La descripción cuántica de un spin en un campo magnético estático da la energía en términos del número cuántico m , el cual es un autovalor de la componente de spin

$$E_m = -\gamma \hbar H_0 m.$$

La correspondiente autofunción de la ecuación de Schrödinger, independiente del tiempo, puede escribirse como $U_{I,m}$. La solución dependiente del tiempo, solución particular para este valor será

$$\psi_{I,m}(t) = U_{I,m} e^{-(i/\hbar)E_m t}.$$

La solución más general será :

$$\psi(t) = \sum_{m_I=-I}^{m_I=I} C_m U_{I,m} e^{-(i/\hbar)E_m t} \quad 1.1.8$$

donde C_m 's son constantes complejas. Podremos ahora computar el valor esperado de cualquier observable

En particular para la componente x del momento magnético, este valor será

$$\langle \mu_x(t) \rangle = \int \psi^*(t) \mu_x \psi(t) d\tau.$$

Usando el hecho que $\mu_x = \gamma \hbar I_x$ y que $\psi(t)$ está dado por la ecuación 1.1.8 encontramos :

$$\langle \mu_x(t) \rangle = \sum_{mm'} \gamma \hbar C_m^* C_m \langle m' | I_x | m \rangle e^{(i/\hbar)(E_{m'} - E_m)t} \quad 1.1.9$$

donde $\langle m' | I_x | m \rangle \equiv \int U_{I,m'}^* I_x U_{I,m} dT$

que es un elemento de matriz independiente del tiempo.

Para estos operadores se aplican ecuaciones similares a la 1.1.9. Observemos que el valor esperado será en general dependiente del tiempo, con una serie de términos de oscilador armónico, con las frecuencias posibles

$$\frac{E_{m'} - E_m}{\hbar}$$

que son las que corresponden a frecuencias de absorción o emisión entre estados m y m' . Ya que los elementos de matriz $\langle m' | I_x | m \rangle$ son nulos a menos

que $m_l = m_l \hbar$ vemos que todos los términos de la ecuación 1.1.9 tienen una frecuencia angular γH_0 ó $-\gamma H_0$.

El valor esperado $\langle \mu_x(t) \rangle$ tiene entonces la frecuencia de precesión clásica.

ENDOR: (Doble resonancia electrónica nuclear).

Una técnica muy ingeniosa desarrollada por Feher (1) nos permite medir con una gran precisión, la constante de estructura hiperfina, la relación giromagnética γ , así como pequeños términos que aparecen en el hamiltoniano de spin.

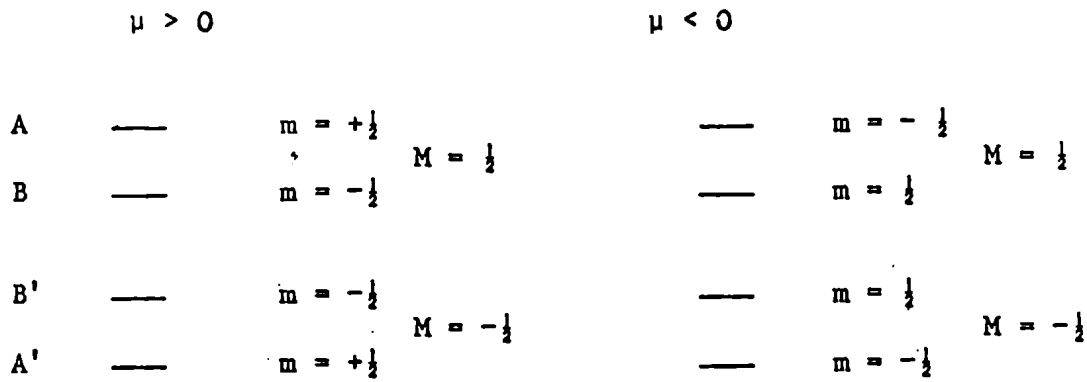
La mejor manera de ilustrar este método es por medio de un caso simple $I = \frac{1}{2}$, $J = \frac{1}{2}$

Tomemos el siguiente hamiltoniano:

$$\mathcal{H} = a \vec{I} \cdot \vec{J} + \beta \vec{H} (\vec{L} + 2\vec{S}) - \gamma \beta_N \vec{H} \cdot \vec{I}$$

donde 'a' es la constante de estructura hiperfina que viene dada por la expresión $a = \frac{16}{3} \pi \gamma \beta \beta_N |\psi(0)|^2$, considerando el núcleo como un dipolo puntual. $\psi(0)$ es la función de onda electrónica en la posición del núcleo.

Los niveles de energía están representados en la siguiente figura



En la aproximación de campos magnéticos grandes los niveles de energía vienen dados por la expresión:

$$W(M,m) = g\beta HM + aMm - \gamma\beta_N Hm$$

Experimentalmente podremos observar dos tipos de transiciones :

- a) $\Delta M = \pm 1, \Delta m = 0$
- b) $\Delta M = 0, \Delta m = \pm 1.$

Las primeras caen en la región de las microondas y con la misma aproximación tendremos

$$h\nu_e = g\beta H + am$$

donde ν_e es la frecuencia del klystron. Estas medidas nos permiten conocer el valor de γ y a

La segunda clase de transiciones están en la región de las radio frecuencias

y pueden ser detectadas aplicando la técnica ENDOR.

Si tomamos la diferencia de energía entre los niveles A y P (transición)
y A' P' (transición $h\nu_n$) obtenemos:

$$h(\nu_n - \nu'_n) = 2\gamma\beta_N H(m - m')$$

expresión
que nos permite medir γ nuclear. Notemos también que con la aproximación
de campos altos podremos medir también la constante de estructura hiperfina

$$h(\nu_n + \nu'_n) = a.$$

Veremos ahora la precisión que se obtiene con esta manera de medir ,

Con la técnica común de EPR tenemos un ancho de línea del orden 1 gauss y
suponemos que podremos medir $\frac{1}{3}$ del ancho de línea



La precisión será en este caso 0.1% .

Con la técnica ENDOR tendremos el mismo ancho de línea pero en frecuencia
de protones representará 4 KHz . Esto significa que la precisión es
0.001% , 1000 veces más precisión.

Esto se debe esencialmente al hecho que la resonancia nuclear tiene lugar
en el campo electrónico H_e , que es del orden 10^5 a 10^6 gauss, en
lugar del campo magnético externo que es del orden de 10^4 gauss.

Los pasos a seguir en esta técnica son los siguientes:

1) Fijamos nuestro campo magnético en el centro de una transición

$$\Delta m_S = \pm 1, \quad \Delta m_I = 0$$

2) Saturamos esta transición aumentando la potencia de microondas.

3) Barremos la radio frecuencia alrededor de la transición nuclear

$$\Delta m_S = 0, \quad \Delta m_I = \pm 1$$

Para calcular la intensidad de esta transición nuclear haremos la siguiente suposición.

- 1) La Población del nivel A igual a la población del nivel A' (línea saturada)
- 2) Equilibrio térmico entre B y A'
- 3) Número de electrones constante
- 4) Equilibrio térmico entre B' y A'

Estos puntos pueden representarse por el siguiente sistema de ecuaciones

$$\left\{ \begin{array}{l} A = A' \\ \frac{B}{B'} = \frac{1-\epsilon}{1+\epsilon} \\ A + B + A' + B' = N \\ B' = A' \end{array} \right. \quad \frac{N_1}{N_2} = e^{-\frac{\Delta E}{T}} \approx (1-\epsilon)$$

Siendo la solución

$$A = \frac{N}{4} (1 + \epsilon/2)$$

$$B = \frac{N}{4} (1 - 3/2\epsilon)$$

$$B' = \frac{N}{4} (1 + \epsilon/2)$$

$$A' = \frac{N}{4} (1 + \epsilon/2)$$

Sabemos que la intensidad de la línea es proporcional a la diferencia entre las poblaciones y esta diferencia es 2ϵ

Para el caso $S = 1/2$ y $I = 0$ las poblaciones de los niveles son:

$$A = \frac{N}{4} \left(1 + \frac{n}{n+1} \epsilon \right)$$

$$B = \frac{N}{4} \left(1 + \frac{n+2}{n+1} \epsilon \right)$$

manteniéndose la diferencia igual a 2ϵ .

Estas líneas no pueden ser vistas mediante la técnica común de resonancia nuclear ya que su intensidad es 1000 veces más chica y en muchos casos no aparecen resueltas.

CAPITULO II: Teoría

2.1. El hamiltoniano fenomenológico que hemos usado para la interpretación de las medidas efectuadas sobre el estado fundamental del Gd^{3+} fue:

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & g\beta\bar{H}\cdot\bar{S} + C_2^0 T_2^0 + C_4^0 T_4^0 + C_4^3 (T_4^3 - T_4^{-3}) + iD_4^3 (T_4^3 + T_4^{-3}) + C_6^0 T_6^0 + C_6^3 (T_6^3 - T_6^{-3}) + \\ & + iD_6^3 (T_6^3 + T_6^{-3}) + C_6^6 (T_6^6 + T_6^{-6}) + iD_6^6 (T_6^6 - T_6^{-6}) + g_N \beta_N \bar{H}\cdot\bar{I} + B(I_x S_x + S_y I_y) + \\ & + A I_z S_z + Q' (I_z^2 - \frac{1}{3} I(I+1)) + \end{aligned}$$

+ términos hiperfinos de orden superior (ver próximo párrafo),

donde g es el factor de separación, β es el magnetón de Bohr, H es el campo magnético exterior, \bar{S} es el momento angular de spin, C_j^i y D_j^i son los parámetros del campo cristalino y T_j^i son los operadores de momento angular.

$g\beta\bar{H}\cdot\bar{S}$. Representa la interacción entre los spins de los electrones 4f y el campo magnético externo (interacción Zeeman $\sim 10.000 \text{ MHz}$).

$C_j^i T_j^i$ y $D_j^i T_j^i$ Tiene en cuenta la interacción con las cargas eléctricas en el cristal (efecto Stark $\sim 120 \text{ MHz}$).

$g_N \beta_N \bar{H}\cdot\bar{I}$. Representa la interacción entre el spin nuclear y el campo magnético externo (Zeeman nuclear $\sim 0.1 \text{ MHz}$).

$Q' (I_2^2 - 1/3 I (I+1))$ Representa la interacción entre el momento cuadrupolar eléctrico del núcleo y el gradiente del campo cristalino. (Interacción cuadrupolar $\sim 25 \text{ MHz}$).

2.2 Términos de orden superior en el hamiltoniano de spin:

Los términos permitidos en un hamiltoniano de spin tienen la siguiente forma :

$H^r S^s I^t$, donde $r + s + t$ tendrá que ser un número par/para satisfacer la condición de invariancia temporal. También $s \leq 2S$ y $t \leq 2I$, debido a que operadores conteniendo potencias mayores dan elemento de matriz cero.

Los términos dominantes en el hamiltoniano de spin son aquellas con $r + s + t = 2$ exceptuando el caso $r = t = 0$.

En caso $r = s = 0$ aparece sólo en la interacción cuadrupolar.

En nuestro experimento, se encontró que es necesario incluir algunos términos particulares, ver ref. (19), (20), (21), estos términos fueron:

$$F_0^0 T_0^0 (S_2^{m_S}, I_2^{m_I}),$$

$$F_2^0 T_2^0 (S_2^{m_S}, I_2^{m_I}),$$

$$F_{\text{cub}}^0 T_{\text{cub}} (S_2^{m_S}, I_2^{m_I}),$$

$$G_2^0 T_2^0 (S_3^{m_S}, I_1^{m_I}),$$

$$G_{\text{cub}}^0 T_{\text{cub}} (S_3^{m_S}, I_1^{m_I}).$$

donde F_0^0 , F_2^0 , F_{cub}^0 , G_2^0 y G_{cub}^0 son constantes a determinar, y

$$T_0^o(S_2^{m_S}, I_2^{m_I}) = S_2^o I_2^o - S_2^1 I_2^{-1} - S_2^{-1} I_2^{+1} + S_2^2 I_2^{-2} + S_2^{-2} I_2^2,$$

$$T_2^o(S_2^{m_S}, I_2^{m_I}) = S_2^o I_2^o - \frac{1}{2} S_2^1 I_2^{-1} - \frac{1}{2} S_2^{-1} I_2^1 - S_2^2 I_2^{-2} - S_2^{-2} I_2^2,$$

$$T_{\text{cub}}(S_2^{m_S}, I_2^{m_I}) = S_2^o I_2^o + \frac{2}{3} (S_2^1 I_2^{-1} + S_2^{-1} I_2^1) + \frac{1}{6} (S_2^2 I_2^{-2} + S_2^{-2} I_2^2) + \\ + \frac{S_2^2 I_2^1 - S_2^{-2} I_2^{-1} + S_2^1 I_2^2 - S_2^{-1} I_2^{-1}}{3\sqrt{2}/5} \times \cos 3\alpha + \\ - i \frac{S_2^2 I_2^1 + S_2^{-2} I_2^{-1} + S_2^1 I_2^2 + S_2^{-1} I_2^{-1}}{3\sqrt{2}/5} \times \sin 3\alpha$$

(α = ángulo entre el campo magnético y el centro de la proyección de la 'bar-bell', ver apéndice III)

$$T_2^o(S_3^{m_S}, I_1^{m_I}) = S_3^o I_1^o - \frac{2}{3} (S_3^1 I_1^{-1} + S_3^{-1} I_1^1)$$

$$T_{\text{cub}}(S_3^{m_S}, I_1^{m_I}) = S_3^o I_1^o + \frac{6}{4} (S_3^1 I_1^{-1} + S_3^{-1} I_1^1) + \\ + \frac{\sqrt{10}}{4} (S_3^3 I_1^o - S_3^{-3} I_1^o + \sqrt{3}(S_3^2 I_1^1 - S_3^{-2} I_1^{-1})) \times \cos 3\alpha + \\ + i \frac{\sqrt{10}}{4} (S_3^3 I_1^o + S_3^{-3} I_1^o + \sqrt{3}(S_3^2 I_1^1 + S_3^{-2} I_1^{-1})) \times \sin 3\alpha.$$

Los elementos de matriz de estos operadores fueron calculados con las siguientes relaciones:

$$\langle m_I | I_1^o | m_I \rangle = m_I,$$

$$\langle m_S | S_2^o | m_S \rangle = 3m_S^2 - S(S+1),$$

$$\langle m_I | I_2^o | m_I \rangle = 3m_I^2 - I(I+1),$$

$$\langle m_S | S_3^o | m_S \rangle = (5m_S^2 - 3S(S+1) + 1) m_S,$$

y para $m_s \neq 0$

$$\langle m' | S_{\ell}^{m_s} | m \rangle = (-1)^{7/2-m'} \langle 7/2 || \ell || 7/2 \rangle \begin{pmatrix} 7/2 & \ell & 7/2 \\ -m' & m_s & m \end{pmatrix},$$

El mismo tipo de ecuaciones $I_1^{m_l}$ con $m_l \neq 0$

Los elementos de matriz reducidos se hallan aplicando esta ecuación a los elementos diagonales.

2.3 Predicción de las frecuencias ENDOR para el caso c//H.

Con el objeto de conocer el orden de magnitud de las frecuencias ENDOR fue usado un hamiltoniano reducido {

$$\mathcal{H} = Q' \left[I_z^2 - \frac{1}{3} I(I+1) \right] + S_z A I_z.$$

Este hamiltoniano nos da los siguientes niveles de energía

$$E_i = Q' \left\{ m_I^2 - \frac{5}{4} \right\} + A m_S m_I.$$

Usando ahora valores aproximados para $A_{155} = 12.5 \text{ MHz}$ y $Q' = 25 \text{ MHz}$ (referencia (22)). La figura 2.3.1 nos muestra el esquema de niveles.

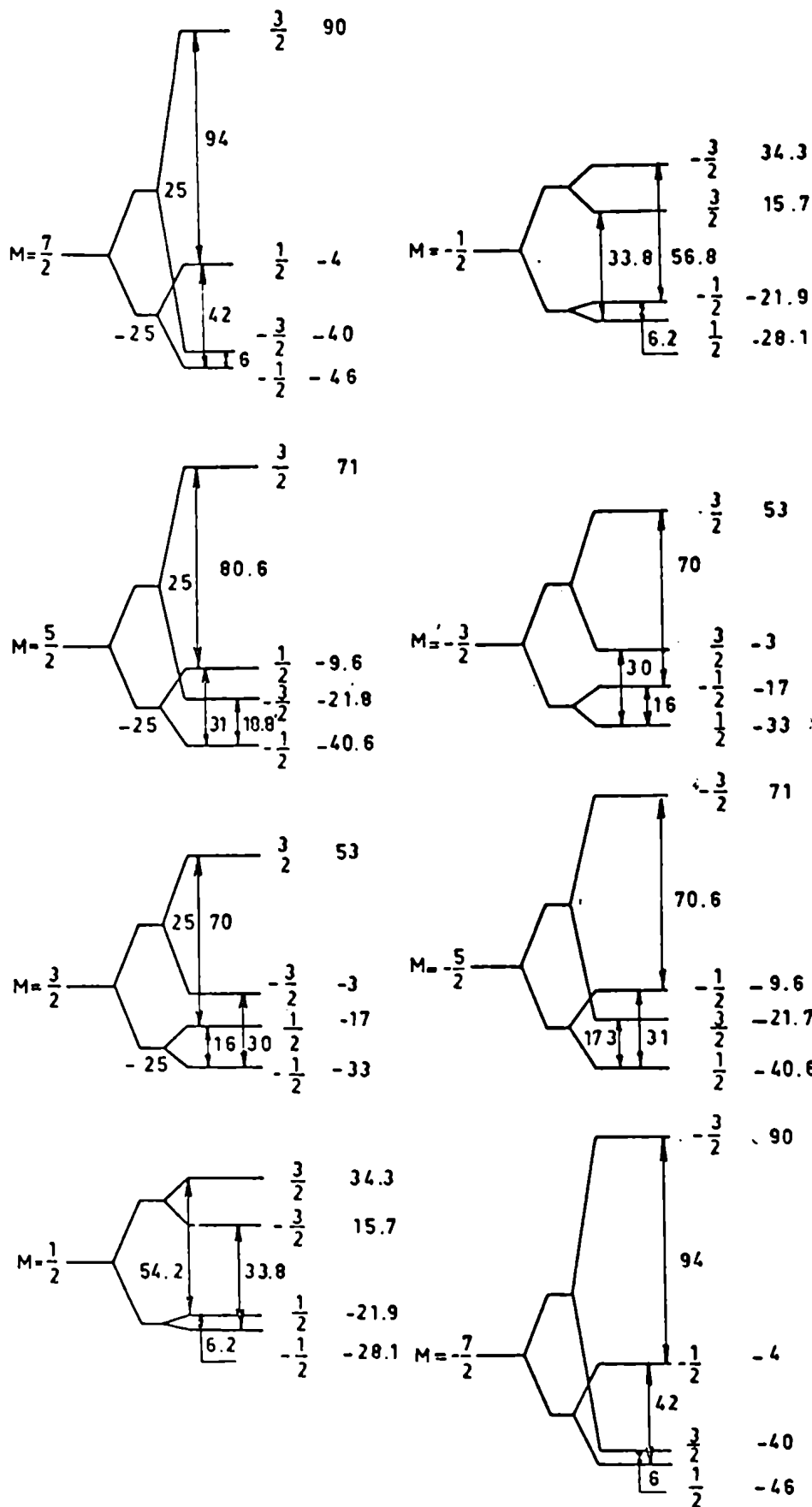
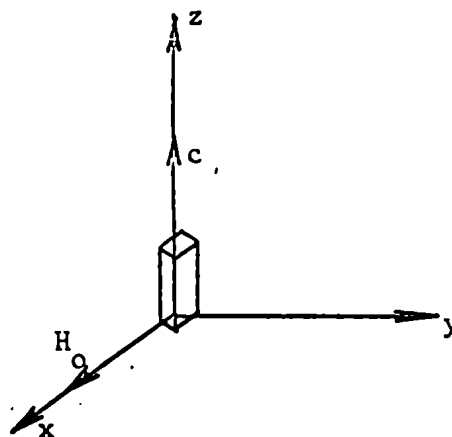


Fig. 2.3.1. Níveis de energia Gd^{155} c//H.

Predicción de las frecuencias ENDOR para el caso $C \perp H$. Tomamos el siguiente sistema de referencia

Si cuantificamos \bar{S} en la dirección de H_0 , e \bar{I} en la dirección del eje c, nuestro hamiltoniano se transforma en:

$$\mathcal{H} = Q' \left\{ I_z^2 - \frac{1}{3} I(I+1) \right\} + B' m_S \frac{(I_+ - I_-)}{2} + g_p \beta_p H \frac{(I_+ + I_-)}{2}$$



y los elementos de matriz de este hamiltoniano son:

| | | | | |
|----------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| | $ 3/2\rangle$ | $ 1/2\rangle$ | $ -1/2\rangle$ | $ -3/2\rangle$ |
| $ 3/2\rangle$ | Q' | $B' \frac{\sqrt{3}}{2}$ | | |
| $ 1/2\rangle$ | $B' \frac{\sqrt{3}}{2}$ | $-Q'$ | B' | |
| $ -1/2\rangle$ | | B' | $-Q'$ | $B' \frac{\sqrt{3}}{2}$ |
| $ -3/2\rangle$ | | | $B' \frac{\sqrt{3}}{2}$ | Q' |

$$B' = B m_S + g_p \beta_p H.$$

Esta matriz puede ser reducida usando el siguiente conjunto de autofunciones:

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \{ |3/2\rangle + |-3/2\rangle \} \quad \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |1/2\rangle + |-1/2\rangle \} \quad \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |3/2\rangle - |-3/2\rangle \} \quad \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |1/2\rangle - |-1/2\rangle \}$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \{ \langle 3/2 | + \langle -3/2 | \} \quad Q' \quad B' \frac{\sqrt{3}}{2}$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \{ \langle 1/2 | + \langle -1/2 | \} \quad B' \frac{\sqrt{3}}{2} \quad +B' - Q'$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \{ \langle 3/2 | - \langle -3/2 | \} \quad Q' \quad B' \frac{\sqrt{3}}{2}$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \{ \langle 1/2 | - \langle -1/2 | \} \quad B' \frac{\sqrt{3}}{2} \quad -B' - Q'$$

dando los siguientes autovalores

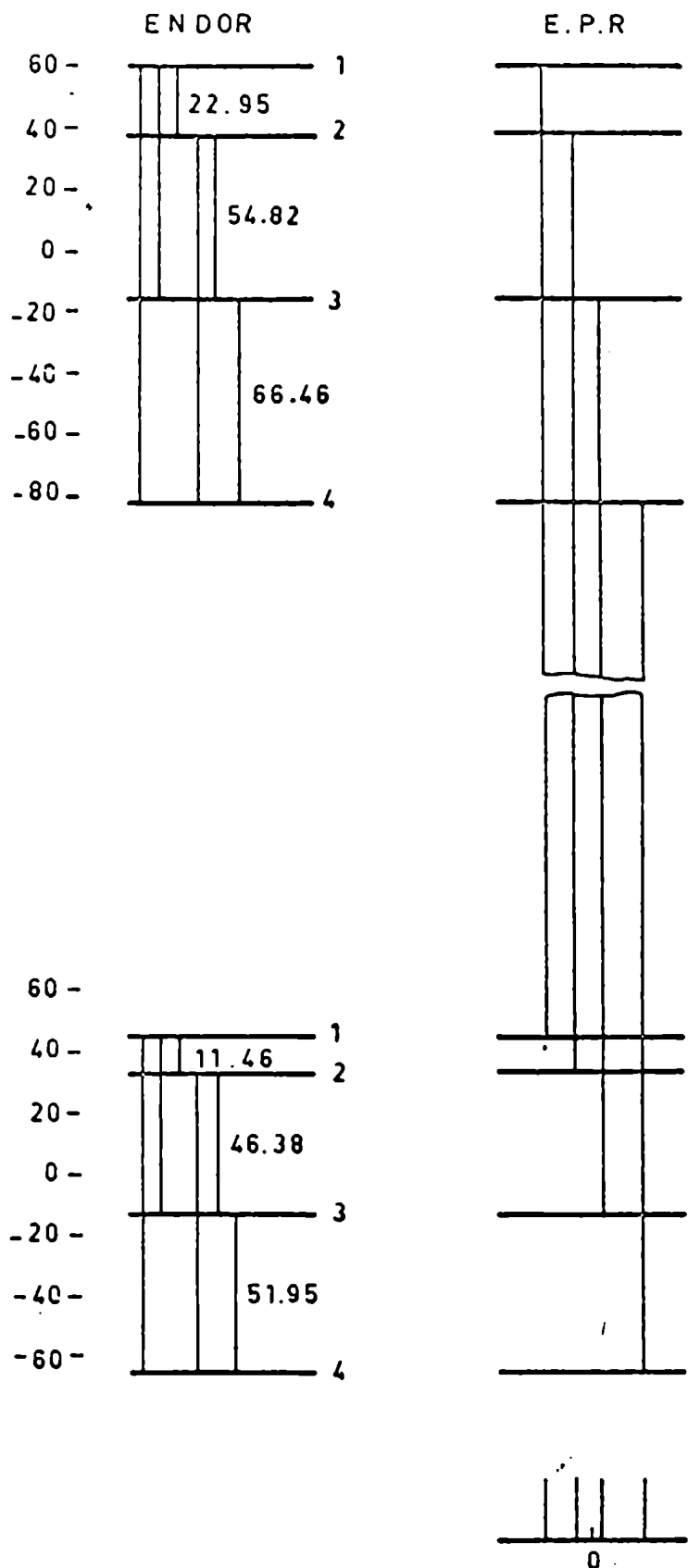
$$E_{1,2} = \frac{B' \pm \{B'^2 - 4(Q'B' - Q'^2 - B'^2 \frac{3}{4})\}^{\frac{1}{2}}}{2}$$

$$E_{3,4} = \frac{-B' \pm \{B'^2 - 4(-Q'B' - Q'^2 - B'^2 \frac{3}{4})\}^{\frac{1}{2}}}{2}$$

Las autofunciones son :

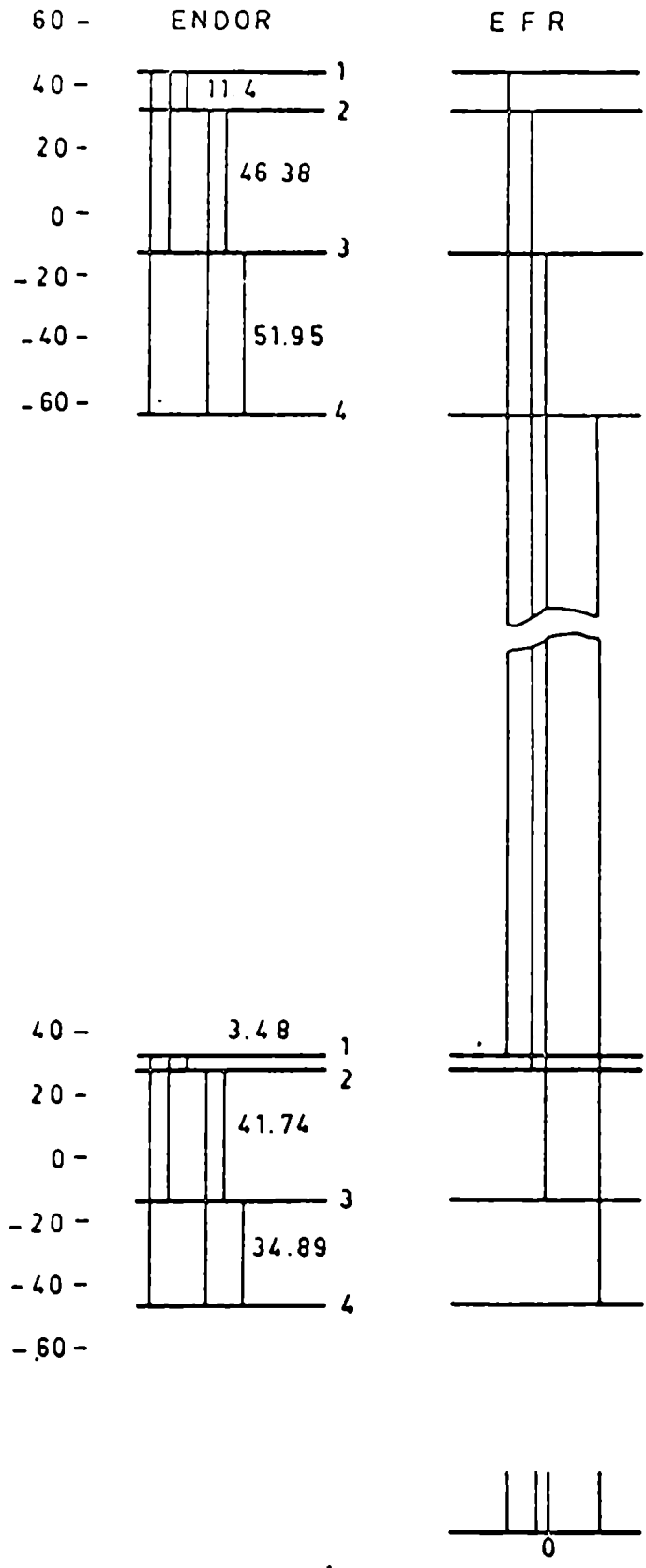
$$\begin{aligned} \psi_1 &= c_{11}|1\rangle + c_{13}|3\rangle & |1\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |3/2\rangle + |-3/2\rangle \} \\ \psi_2 &= c_{22}|2\rangle + c_{24}|4\rangle & |2\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |3/2\rangle - |-3/2\rangle \} \\ \psi_3 &= c_{31}|1\rangle + c_{33}|3\rangle & |3\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |1/2\rangle + |-1/2\rangle \} \\ \psi_4 &= c_{42}|2\rangle + c_{44}|4\rangle & |4\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |1/2\rangle - |-1/2\rangle \} \end{aligned}$$

Los coeficientes de mezcla fueron calculados así como la probabilidad de transición para el caso de la radio frecuencia paralela y perpendicular al eje c.



$\frac{7}{2} \rightarrow \frac{5}{2}$ (transición de campo alto)

Fig. 2.3.2. Niveles de energía del Gd 155 con C₂H. Están indicadas las transiciones más probables.



$$\frac{5}{2} \rightarrow \frac{3}{2}$$

Fig. 2.3.2.

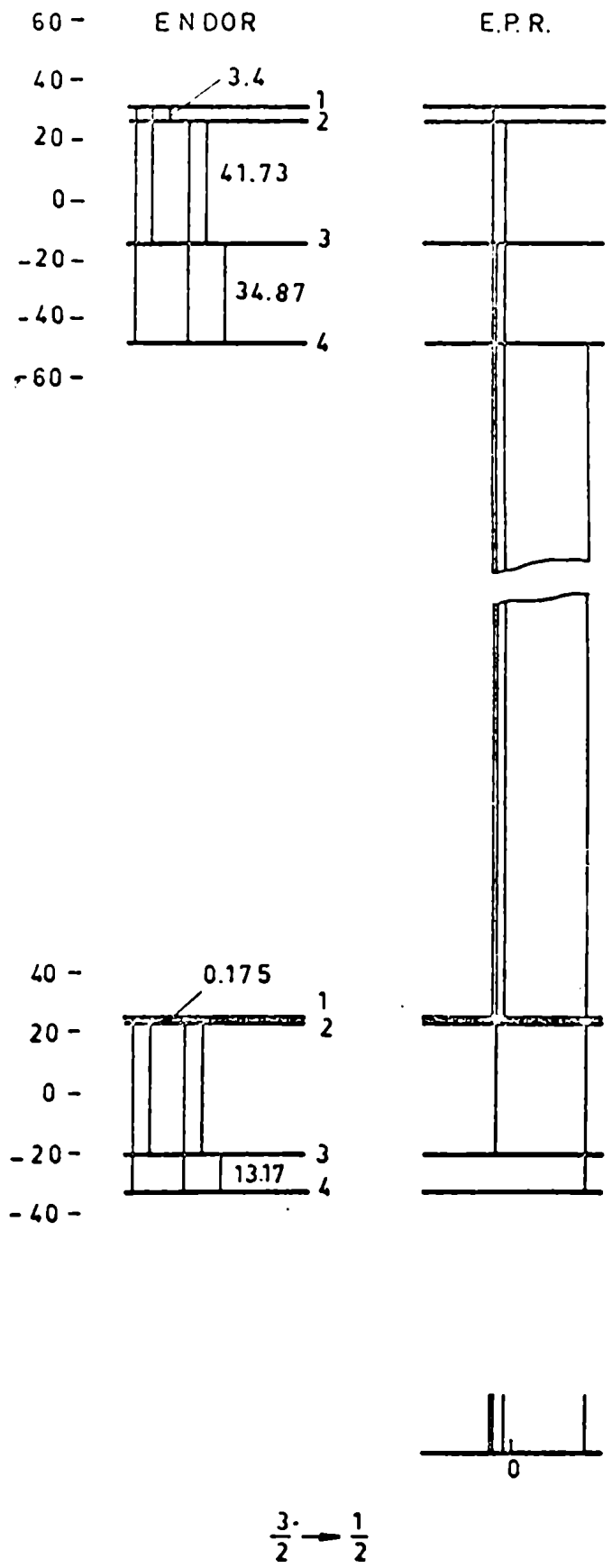


Fig. 2.3.2.

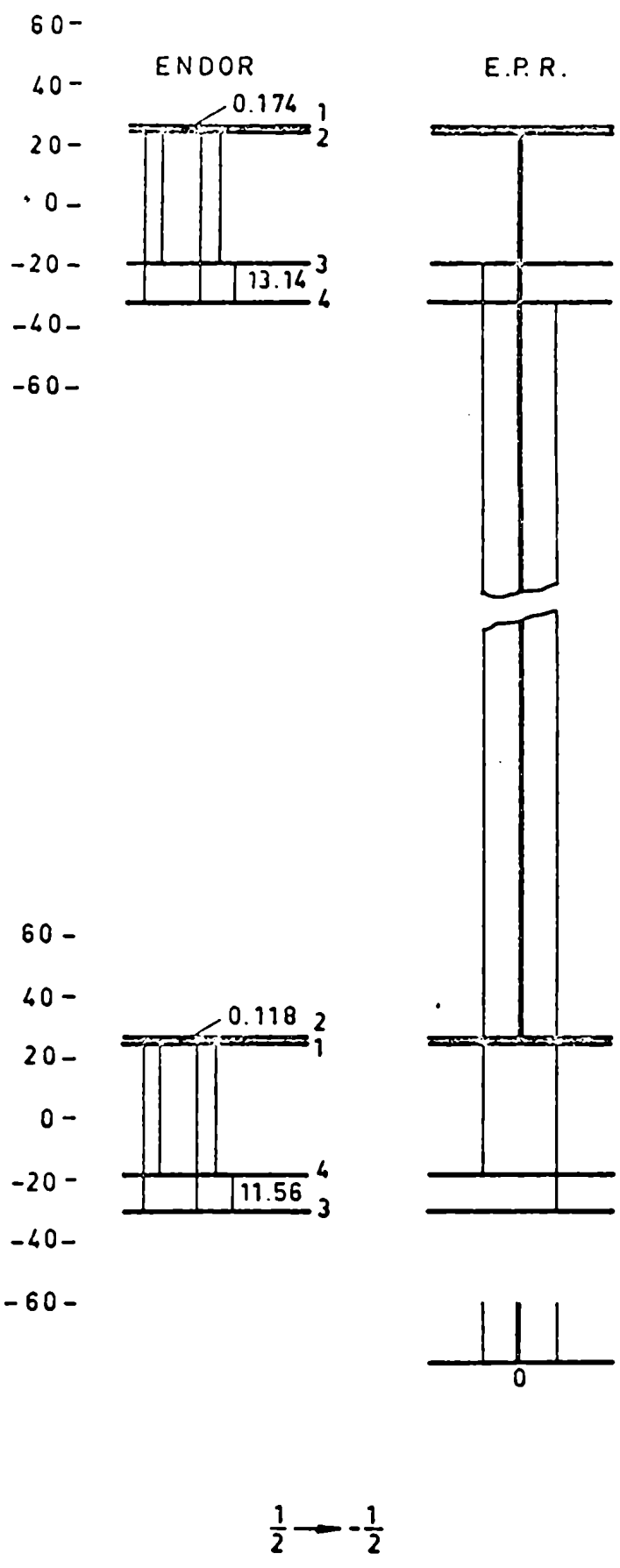


Fig. 2.3.2.

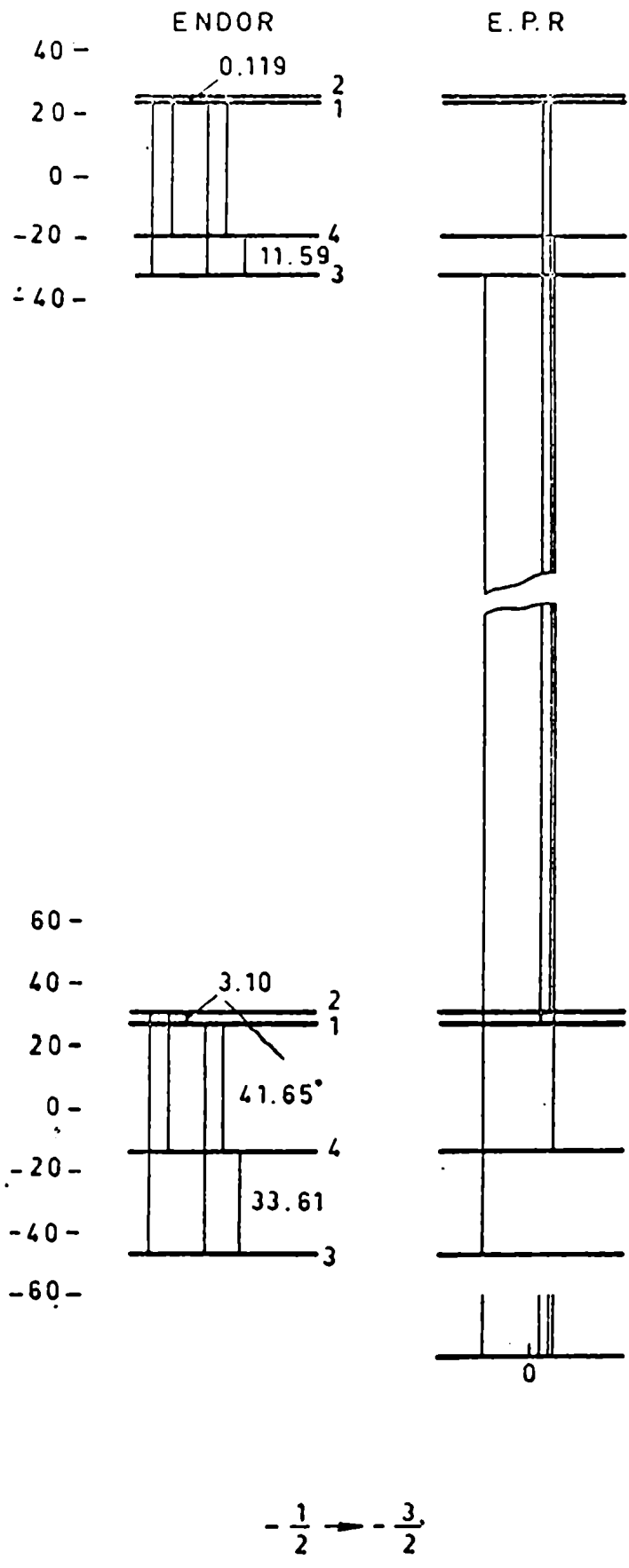


Fig. 2.3.2.

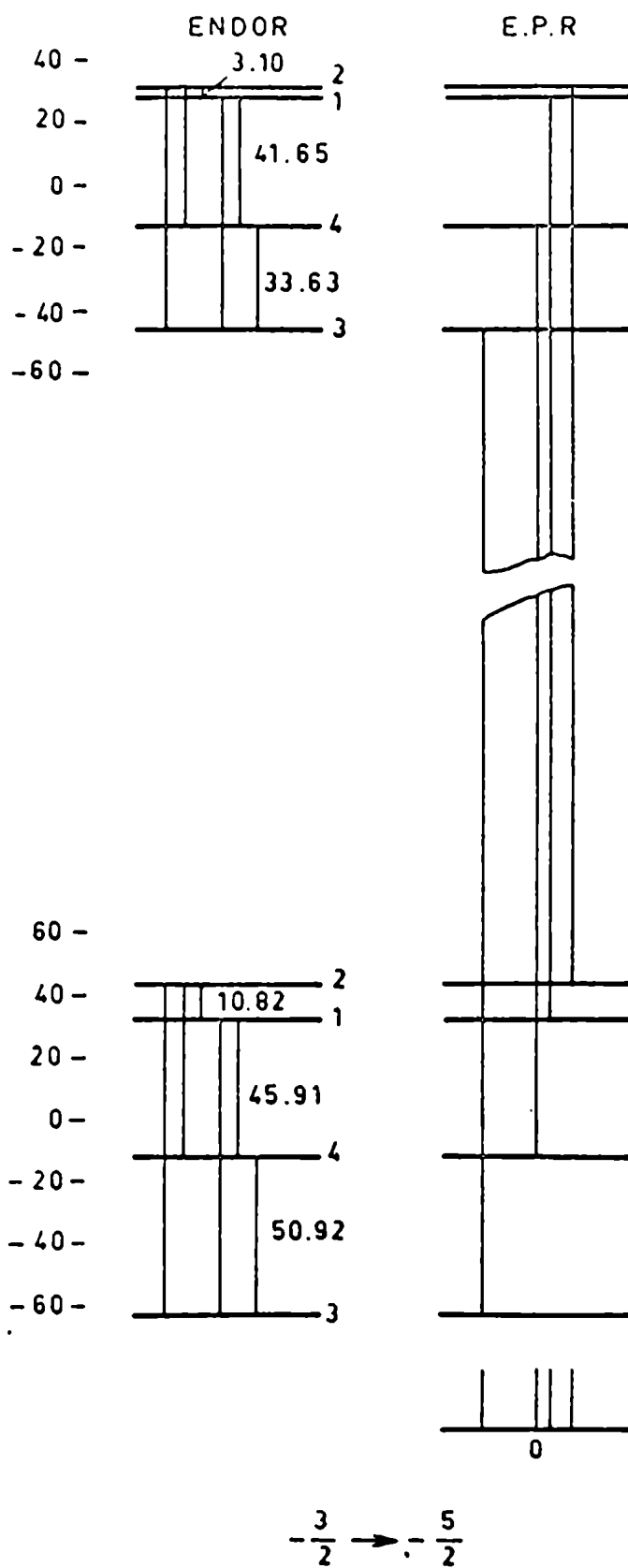


Fig. 2.3.2.

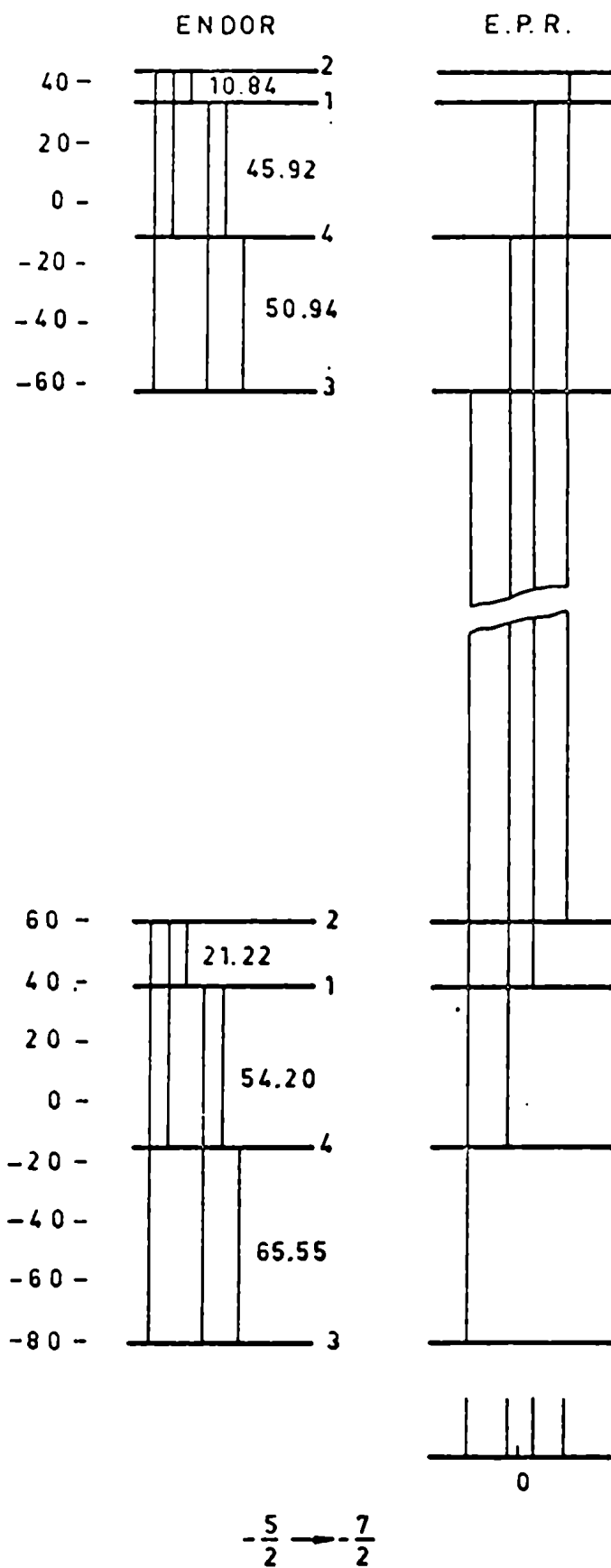


Fig. 2.3.2.

CAPITULO III: La estructura cristalina de los nitratos dobles.

3.1 El nitrato doble $\text{Bi}_2\text{Mg}_3(\text{NO}_3)_{12} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ tiene una simetría romboédrica y grupo espacial $R\bar{3}$. Los lados de la celda exagonal son $a = 11.004 \text{ \AA}$, $c = 24.592 \text{ \AA}$ (valores tomados en la sal de cerio) contiene tres fórmulas. A. Zalkin y colaboradores hicieron minuciosos estudios cristalográficos con rayos X (17). Estos estudios muestran que el ion trivalente del grupo de las tierras raras está rodeados por seis iones nitrato $(\text{NO}_3)^-$.

La simetría local en la posición del Bi es C_{3v} .

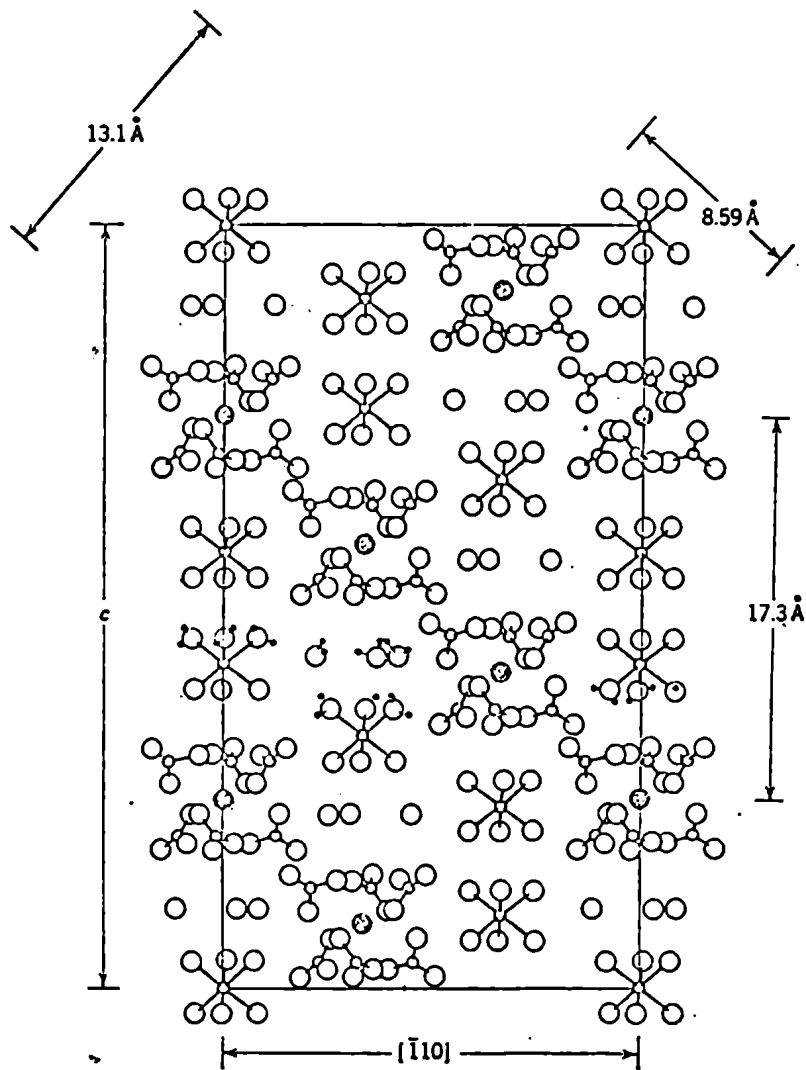


Fig. 3.1.1. Sección transversal del $\text{Ce}_2\text{Mg}_3(\text{NO}_3)_{12} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, que muestra la estructura cristalina en un plano conteniendo el eje c.

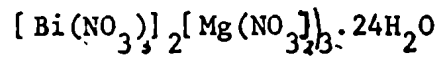
3.2 El crecimiento de los cristales .

Fue usado el método de evaporación.

Es necesario primero hacer una solución saturada.

Ejemplo: En el manual de Hodgman figuran los siguientes valores

| | |
|--|-----------|
| 1 mol $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ | 4.851 gr. |
| 1 mol $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 2.561 gr. |
| 1 mol $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 4.33 gr. |



Tendremos que colocar 2 moles de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ por cada 3 moles de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Luego el $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ deberá agregarse en una proporción tal que las líneas no sean afectadas por interacción spin-spin.

La proporción usada en este trabajo fue 1:1000 Gd/Bi.

Se coloca entonces la solución en un recipiente (ver fig. 3.2.1.)

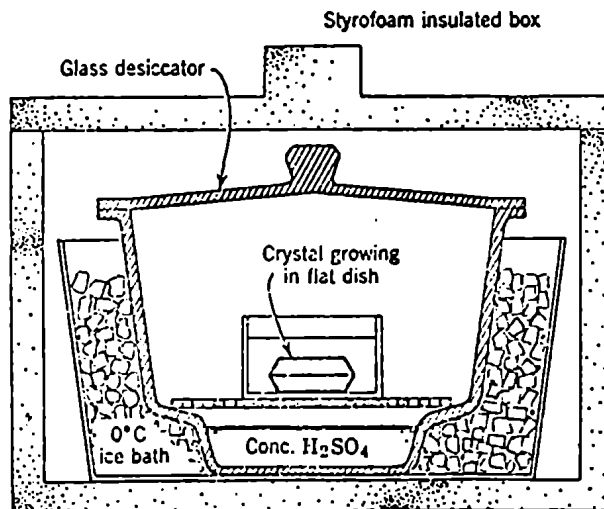


Fig. 3.2.1. Aparato para crecer cristales de dobles nitratos.

en el cual la temperatura se mantiene constante.

La evaporación de la solución tendrá que ser lenta.

En el caso que la evaporación sea rápida podrá colocarse un recipiente con agua cerca de la solución.

Al cabo de aproximadamente una semana se consiguen cristales de tamaño satisfactorio.

El hábito de crecimiento de estos cristales es en forma de una placa exagonal, como muestra la figura 3.2.2.

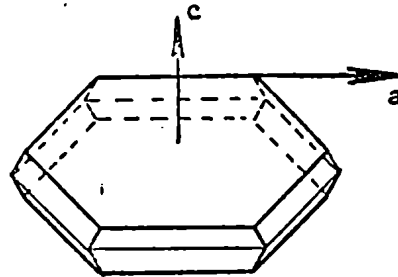
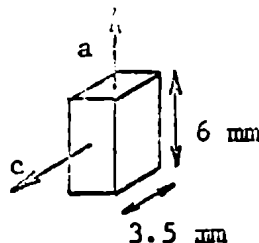


Fig. 3.2.2

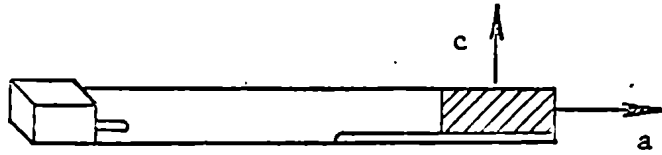
3.3 Montaje de la muestra.

Los monocristales de nitratos dobles tienen la propiedad de ser birrefringentes, hecho muy útil para los propósitos de orientación. Usando un microscopio de polarización puede determinarse una dirección paralela al eje c con un error del orden de 0.1 grado (dependiendo de la calidad del monocristal).

El cristal debe ser cortado y pulido hasta alcanzar las medidas adecuadas. En nuestro caso, éstos fueron



Luego el cristal fue pegado en una placa de cuarzo y ésta a la vez, a una barra de cuarzo, como indica la figura



Para evitar grandes diferencias en la dilatación entre las superficies pegadas, el cristal fue pegado en la dirección de máxima dilatación

| | | | |
|------------------------------------|------|------|----|
| expansión en la dirección C | 1,6% | 300° | 1° |
| expansión en una dirección \perp | 0,3% | 300° | 1° |

En el capítulo V se describirá una posterior orientación del cristal respecto del campo magnético.

3.4 Gadolinio

El Gadolinio es un elemento del grupo de las tierras raras con una estructura electrónica $4f^7 5d^1 6s^2$.

En condiciones normales encontramos la siguiente composición isotópica

| | Abundancia natural % | I | Unidades de magneton nucl. | Q barn |
|------------------------|-------------------------|-----|-------------------------------|--------|
| $^{64}\text{Gd}^{145}$ | | | | |
| $^{64}\text{Gd}^{146}$ | | | | |
| $^{64}\text{Gd}^{147}$ | | | | |
| Gd^{148} | | | | |
| Gd^{149} | | | | |
| Gd^{150} | | | | |
| Gd^{151} | | | | |
| Gd^{152} | 0.2 | | | |
| Gd^{153} | | 3/2 | | |
| Gd^{154} | 2.15 | | | |
| Gd^{155} | 14.73 | 3/2 | -0.27 | 1.3 |
| Gd^{156} | 20.47 | | | |
| Gd^{157} | 15.68 | 3/2 | -0.36 | 1.5 |
| Gd^{158} | 24.87 | | | |
| Gd^{159} | | 3/2 | | |
| Gd^{160} | 21.90 | | | |
| Gd^{161} | | | | |

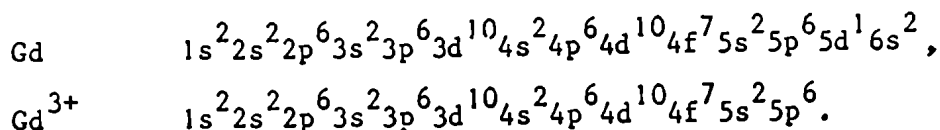
(Handbook of Chemistry and Physics. 51^a edición 1970-1971).

En nuestra muestra se cambió la abundancia isotópica natural y fueron estudiados dos tipos de muestras

| | | |
|----|-------|-------------------|
| 1° | 91,8% | Gd^{155} |
| 2° | 88,6% | Gd^{157} |

El estado fundamental del Gd^{3+} es $^8S_{7/2}$ y el estado excitado es un sexteto orbital que está a $3 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ del nivel fundamental (ver G.H. Dieke (18)).

La configuración electrónica total es:



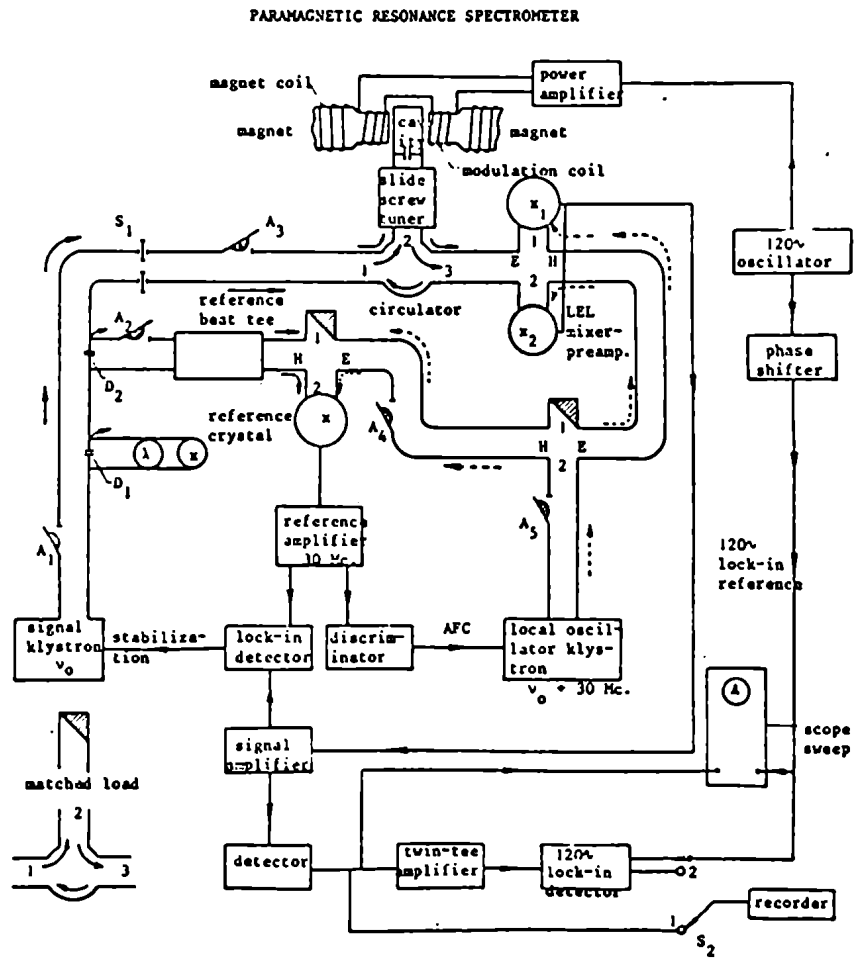
CAPITULO IV: Instrumentación

4.1. El espectrómetro de R.P.E.

El espectrómetro utilizado, ver figura 4.1.1., es un superheterodino modificado del diseño original de J.Hirschon y G. Fraenkel, (ref. 23). Consiste en una cavidad/^{en}modo TE 012, que trabaja por reflexión y un circulador. Operará en banda X (10 GHz) y frecuencia intermedia 30 MHz . También está incluido un control automático de frecuencia del oscilador local.

La frecuencia del klystron/^{de}'señal' está acoplada a la frecuencia de la cavidad.

La señal de salida puede ser presentada 1) en un osciloscopio, dando la absorción versus el campo magnético y 2) como una traza de la derivada de la señal en un registrador continuo



4.2 Cavidad resonante

La cavidad resonante utilizada fue una del tipo TE 012 ver figura 4.2.1

La muestra fue colocada en el centro de la cavidad, región en la cual ésta muestra un máximo de campo magnético de μ / mínimo de campo eléctrico. Con el objeto de ajustar la orientación del cristal con respecto al campo magnético exterior, el monocristal fue montado en un sistema rotante que puede ser operado desde afuera del dewar, (ver fig. 4.2.2.)

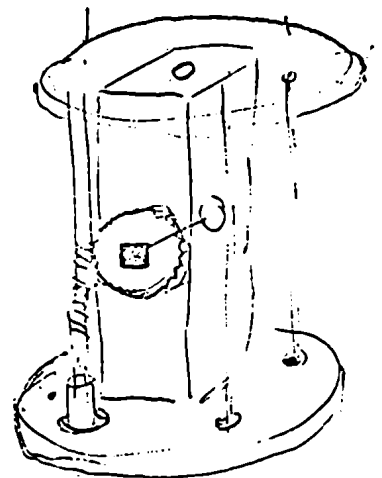


Fig. 4.2.1.

El factor Q de la cavidad resonante sin carga fue de ~ 4.000 .

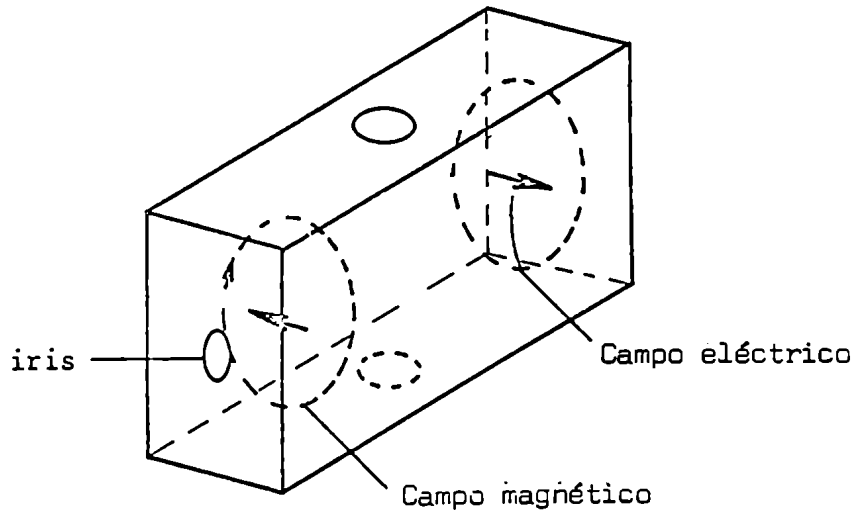


Fig. 4.2.2

La parte del espectrómetro que está sujeta a bajas temperaturas puede verse en figura 4.3.3.

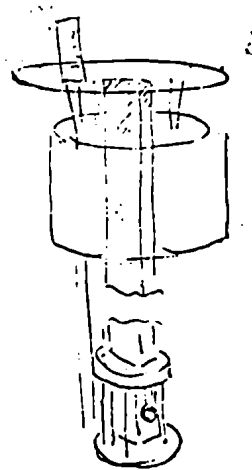


Fig. 4.2.3.

4.3. Espectrómetro ENDOR

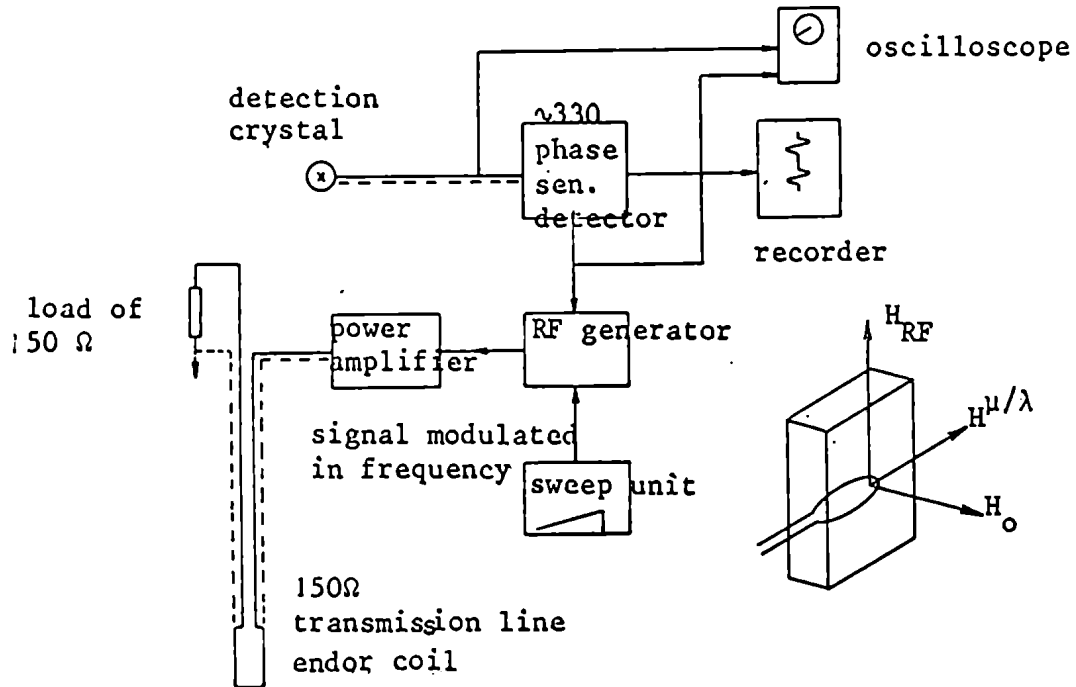


Fig. 4.3.1.

Amplificador de potencia: RF805 Amplifier RF Communications inc.

Alcance en frecuencia: 0.5-80 MHz
47 db Ganancia

Generador: Hewlett Packard 8601 A.

En la figura 4.3.1. vemos el diagrama en bloques del espectrómetro. En nuestro dispositivo experimental las bobinas estuvieron colocadas a dentro de la cavidad resonante, conectada a una línea de transmisión con una carga resistiva, en la cual era disipada la potencia.

La bobina de radio frecuencia estuvo colocada sobre un tubo de cuarzo de tal manera que el conductor no cortara líneas de campo magnético de la cavidad, ver figura 4.3.2.

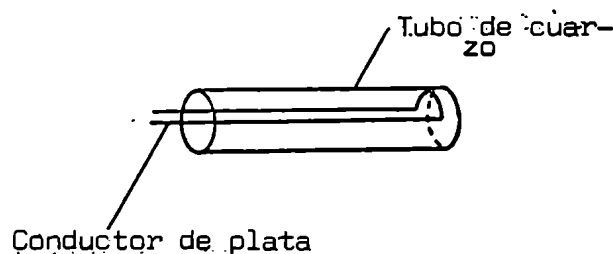


Fig. 4.3.2.

4.4 El sistema de enfriado .

Todas las medidas fueron efectuadas a temperaturas de 1.5° K. Para este fin se utilizó helio líquido, que posteriormente fue bombeado, reduciendo su presión de vapor.

Un capuchón alrededor de la cavidad evita que el He líquido entre en la cavidad resonante y en la guía de ondas, ver fig. 4.4.1.

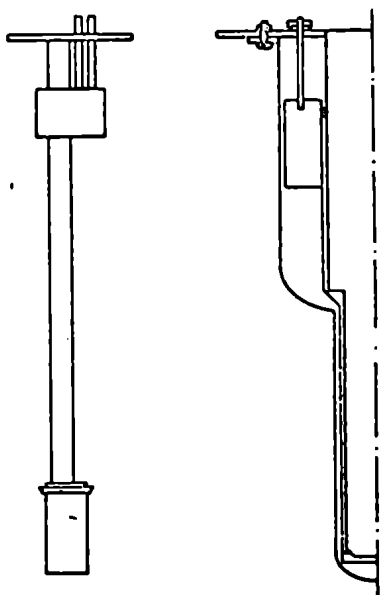


Fig. 4.4.1 .

Con el objeto de evitar rajaduras en el cristal, la parte interior del dewar fue mantenida a temperaturas no mayores de 77° K. Cuando el helio líquido se agotaba, la parte inferior del dewar se volvía a llenar con nitrógeno líquido, manteniéndose el cristal a 77° K hasta el próximo experimento.

4.4 Para la indicación del nivel del helio líquido en el dewar se empleó un puente con resistencias de carbón.

La corriente eléctrica en el puente fue relativamente alta y lo que se observaba era el cambio en la disipación de las resistencias cuando el helio líquido las mojaba. ($i = 10\text{mA}$, $R=56 \Omega$ temperatura ambiente, $R=400 \Omega$

temperatura He líquido).

Se usó también una resistencia de platino para medición de la temperatura en la zona de nitrógeno líquido. Esta resistencia fue colocada en la parte más baja de la cavidad. El valor de la resistencia fue de 50Ω temperatura ambiente y 10Ω a $77K$.

4.6 Calibración del Campo magnético

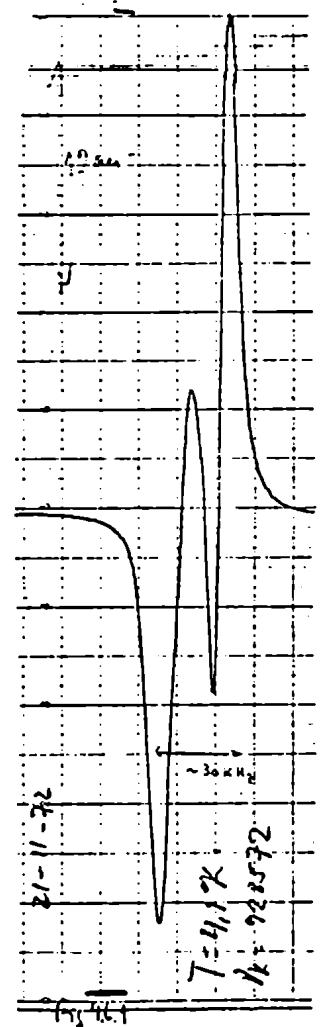
Para este fin se usó un segundo fluxímetro nuclear colocado en el mismo lugar que la muestra paramagnética a estudiar.

Posteriormente fue detectada ^{la}señal de DPPH como comprobación de un punto de la calibración.

El valor de g hallado para el DPPH fue 2.00298 a temperatura de $77^{\circ}K$. Este valor resulta ser $6 \text{ } \text{‰}$ más bajo que el valor de 2.0036 a temperatura ambiente.

Suponemos que nuestra calibración no fue del todo correcta, manera de explicar el bajo valor de g hallado.

A temperaturas de He líquido la señal DPPH se vuelve muy ancha (~ 30 gauss) mostrando estructura, hecho por el cual no se tomó este valor.



CAPITULO V - Experimental

5.1 Espectro de RPE del Gd.155, en $B_{12}M_{g3}(NO_3)_{12} \cdot 24 H_2O$, C//H.

Este espectro fue tomado con el campo magnético paralelo al eje trigonal del cristal a temperatura de 1.5°K (ver figura 5.1.1). Esto nos permite evaluar alguno de los parámetros del hamiltoniano (ver capítulo II). Fueron también incluidos términos de orden superior del tipo Zeeman, no lineales en m_s .

$$g'HS_z^3 + g''HS_z^5$$

Los valores hallados figuran a continuación y están dados en MH_z

| g/β | A | B | B_2^0 | B_4^0 | B_6^0 | $g'\beta$ | $g''\beta$ |
|---------------|-----------|----------|------------|--------------|----------------|--------------------------|------------------------|
| 2.78632 | 12.5 | 12 | 124.28 | 0.0524 | 0.001313 | 1.9×10^{-5} | -8.8×10^{-7} |
| ± 0.00008 | ± 0.1 | ± 19 | ± 0.01 | ± 0.0002 | ± 0.000008 | $\pm 1.6 \times 10^{-5}$ | $\pm 9 \times 10^{-7}$ |

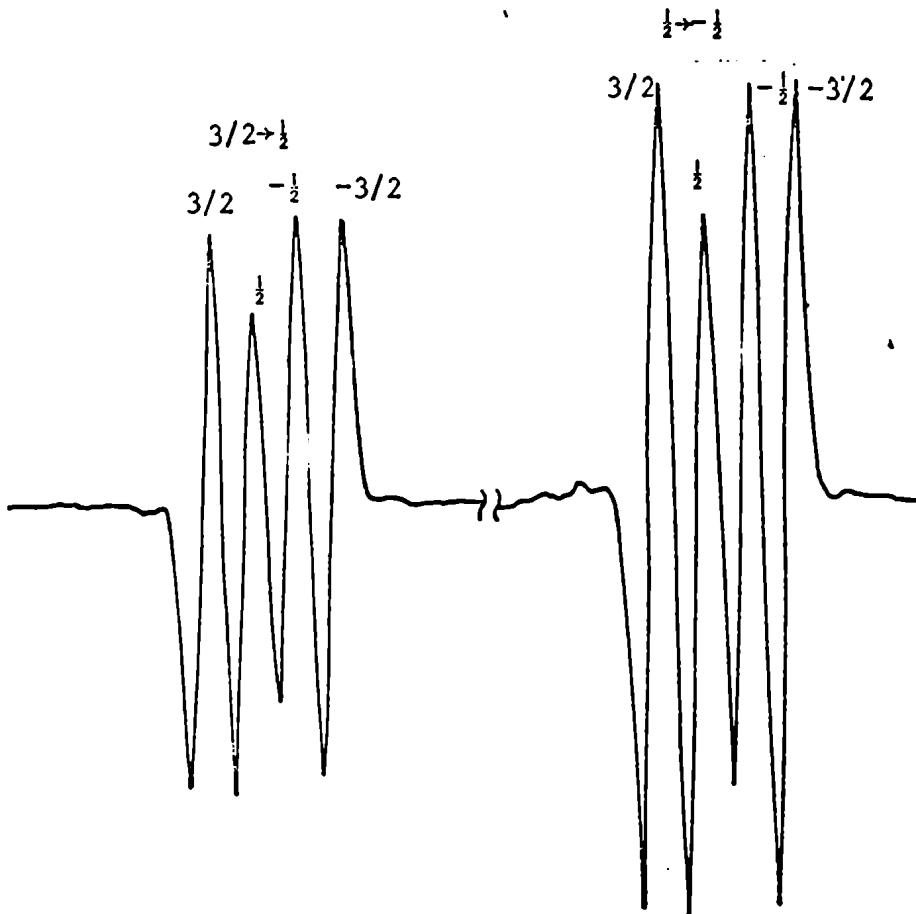


Fig 5.1.1. Grupos individuales de líneas en el espectro del Gd.155 c//H, T = 1,5° K.

Gd¹⁵⁵

| Transición | H (Oe) experimen- tal | frecuencia calculada (MHz) | Error (MHz) |
|--|-----------------------------|----------------------------------|----------------|
| $ 7/2, 3/2\rangle \rightarrow 5/2, 3/2\rangle$ | +2491.39 | +9265.763 | -.243 |
| $ 7/2, \frac{1}{2}\rangle \rightarrow 5/2, \frac{1}{2}\rangle$ | +2495.80 | +9265.521 | -.001 |
| $ 7/2, -\frac{1}{2}\rangle \rightarrow 5/2, -\frac{1}{2}\rangle$ | +2500.10 | +9264.945 | +.575 |
| $ 7/2, -3/2\rangle \rightarrow 5/2, -3/2\rangle$ | +2504.87 | +9265.676 | -.156 |
| $ 5/2, 3/2\rangle \rightarrow 3/2, 3/2\rangle$ | +2803.93 | +9265.866 | -.346 |
| $ 5/2, \frac{1}{2}\rangle \rightarrow 3/2, \frac{1}{2}\rangle$ | +2808.42 | +9265.840 | -.320 |
| $ 5/2, -\frac{1}{2}\rangle \rightarrow 3/2, -\frac{1}{2}\rangle$ | +2812.79 | +9265.475 | +.045 |
| $ 5/2, -3/2\rangle \rightarrow 3/2, -3/2\rangle$ | +2817.46 | +9265.952 | -.432 |
| $ 3/2, 3/2\rangle \rightarrow \frac{1}{2}, 3/2\rangle$ | +3056.45 | +9264.858 | +.662 |
| $ 3/2, \frac{1}{2}\rangle \rightarrow \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle$ | +3060.96 | +9264.913 | +.607 |
| $ 3/2, -\frac{1}{2}\rangle \rightarrow \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$ | +3065.40 | +9264.759 | +.761 |
| $ 3/2, -3/2\rangle \rightarrow \frac{1}{2}, -3/2\rangle$ | +3069.95 | +9264.921 | +.599 |
| $ \frac{1}{2}, 3/2\rangle \rightarrow -\frac{1}{2}, 3/2\rangle$ | +3318.71 | +9266.204 | -.684 |
| $ \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle \rightarrow -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle$ | +3323.27 | +9266.407 | -.887 |
| $ \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle \rightarrow -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$ | +3327.73 | +9266.334 | -.814 |
| $ \frac{1}{2}, -3/2\rangle \rightarrow -\frac{1}{2}, -3/2\rangle$ | +3332.33 | +9266.641 | -1.121 |
| $ -\frac{1}{2}, 3/2\rangle \rightarrow -3/2, 3/2\rangle$ | +3579.94 | +9264.726 | +.794 |
| $ -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle \rightarrow -3/2, \frac{1}{2}\rangle$ | +3584.54 | +9265.080 | +.440 |
| $ -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle \rightarrow -3/2, -\frac{1}{2}\rangle$ | +3588.91 | +9264.761 | +.759 |
| $ -\frac{1}{2}, -3/2\rangle \rightarrow -3/2, -3/2\rangle$ | +3593.44 | +9264.884 | +.636 |
| $ -3/2, 3/2\rangle \rightarrow -5/2, 3/2\rangle$ | +3832.68 | +9265.489 | +.031 |
| $ -3/2, \frac{1}{2}\rangle \rightarrow -5/2, \frac{1}{2}\rangle$ | +3837.41 | +9266.189 | -.669 |
| $ -3/2, -\frac{1}{2}\rangle \rightarrow -5/2, -\frac{1}{2}\rangle$ | +3841.68 | +9265.624 | -.104 |
| $ -3/2, -3/2\rangle \rightarrow -5/2, -3/2\rangle$ | +3846.24 | +9265.829 | -.309 |
| $ -5/2, 3/2\rangle \rightarrow -7/2, 3/2\rangle$ | +4145.35 | +9265.383 | +.137 |
| $ -5/2, \frac{1}{2}\rangle \rightarrow -7/2, \frac{1}{2}\rangle$ | +4150.02 | +9265.974 | -.454 |
| $ -5/2, -\frac{1}{2}\rangle \rightarrow -7/2, -\frac{1}{2}\rangle$ | +4154.23 | +9265.230 | +.290 |
| $ -5/2, -3/2\rangle \rightarrow -7/2, -3/2\rangle$ | +4158.74 | +9265.317 | +.203 |

$\nu_k = 9265.52 \text{ MHz}$

Correlaciones

| | | | | | | | | | |
|--------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|--|
| $g // \beta$ | +1.000000 | | | | | | | | |
| A | +0.014225 | +1.000000 | | | | | | | |
| B | -0.229185 | -0.062077 | +1.000000 | | | | | | |
| B_2^0 | -0.056411 | -0.015294 | +0.246149 | +1.000000 | | | | | |
| B_4^0 | -0.009667 | -0.002622 | +0.042180 | -0.271141 | +1.000000 | | | | |
| B_6^0 | -0.005354 | -0.001448 | +0.023317 | +0.005749 | -0.166488 | +1.000000 | | | |
| g' | -0.755671 | +0.000218 | -0.003494 | -0.000866 | -0.000138 | -0.000067 | +1.000000 | | |
| g'' | +0.652285 | +0.000973 | -0.015651 | -0.003848 | -0.000673 | -0.000381 | -0.974276 | +1.000000 | |

¹⁵⁷Gd. El mismo trabajo se hizo para el isotopo 157(Los resultados esta en MHz)

| $g_{//\beta}$ | A | B | B_2^O | B_4^O | B_6^O | $g'\beta$ | $g''\beta$ |
|---------------|------------|----------|------------|--------------|---------------|-----------|------------|
| 2.7866 | 16.54 | 20 | 124.05 | 0.0517 | 0.00132 | 3.7 | -1.5 |
| ± 0.0001 | ± 0.16 | ± 20 | ± 0.02 | ± 0.0002 | ± 0.00001 | ± 2.3 | ± 1.3 |

Correlaciones

| | | | | | | | |
|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| +1.000000 | | | | | | | |
| +0.014164 | +1.000000 | | | | | | |
| -0.229590 | -0.061708 | +1.000000 | | | | | |
| -0.056288 | -0.015155 | +0.245187 | +1.000000 | | | | |
| -0.009719 | -0.002615 | +0.042268 | -0.271229 | +1.000000 | | | |
| -0.005839 | -0.001563 | +0.025310 | +0.006215 | -0.166392 | +1.000000 | | |
| -0.755697 | +0.000190 | -0.003065 | -0.000760 | -0.000096 | -0.000037 | +1.000000 | |
| +0.652301 | +0.000989 | -0.015977 | -0.003910 | -0.000714 | -0.000446 | -0.974278 | +1.000000 |

Gd¹⁵⁷

| | H _{exp} (Oe) | frecuencia calculada (MHz) | error (MHz) |
|--|-----------------------|----------------------------------|----------------|
| $ 7/2, 3/2\rangle \rightarrow 5/2, 3/2\rangle$ | +2489.76 | +9269.074 | + .116 |
| $ 7/2, \frac{1}{2}\rangle \rightarrow 5/2, \frac{1}{2}\rangle$ | +2495.72 | +9269.022 | + .168 |
| $ 7/2, -\frac{1}{2}\rangle \rightarrow 5/2, -\frac{1}{2}\rangle$ | +2501.62 | +9268.785 | + .405 |
| $ 7/2, -3/2\rangle \rightarrow 5/2, -3/2\rangle$ | +2507.91 | +9269.617 | - .427 |
| $ 5/2, 3/2\rangle \rightarrow 3/2, 3/2\rangle$ | +2802.54 | +9270.020 | - .830 |
| $ 5/2, \frac{1}{2}\rangle \rightarrow 3/2, \frac{1}{2}\rangle$ | +2808.27 | +9269.373 | - .183 |
| $ 5/2, -\frac{1}{2}\rangle \rightarrow 3/2, -\frac{1}{2}\rangle$ | +2814.24 | +9269.365 | - .175 |
| $ 5/2, -3/2\rangle \rightarrow 3/2, 3/2\rangle$ | +2820.30 | +9269.576 | - .386 |
| $ 3/2, 3/2\rangle \rightarrow \frac{1}{2}, 3/2\rangle$ | +3054.84 | +9268.293 | + .897 |
| $ 3/2, \frac{1}{2}\rangle \rightarrow \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle$ | +3060.77 | +9268.243 | + .947 |
| $ 3/2, -\frac{1}{2}\rangle \rightarrow \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$ | +3066.63 | +9267.965 | +1.225 |
| $ 3/2, -3/2\rangle \rightarrow \frac{1}{2}, -3/2\rangle$ | +3072.73 | +9268.322 | + .868 |
| $ \frac{1}{2}, 3/2\rangle \rightarrow -\frac{1}{2}, 3/2\rangle$ | +3317.85 | +9270.588 | -1.398 |
| $ \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle \rightarrow -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle$ | +3323.80 | +9270.641 | -1.451 |
| $ \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle \rightarrow -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$ | +3329.63 | +9270.320 | -1.130 |
| $ \frac{1}{2}, -3/2\rangle \rightarrow -\frac{1}{2}, -3/2\rangle$ | +3335.64 | +9270.459 | -1.269 |
| $ -\frac{1}{2}, 3/2\rangle \rightarrow -3/2, 3/2\rangle$ | +3579.08 | +9268.301 | + .889 |
| $ -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle \rightarrow -3/2, \frac{1}{2}\rangle$ | +3584.99 | +9268.299 | + .891 |
| $ -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle \rightarrow -3/2, -\frac{1}{2}\rangle$ | +3590.84 | +9268.079 | +1.111 |
| $ -\frac{1}{2}, -3/2\rangle \rightarrow -3/2, -3/2\rangle$ | +3596.81 | +9268.145 | +1.045 |
| $ -3/2, 3/2\rangle \rightarrow -5/2, 3/2\rangle$ | +3831.73 | +9269.349 | - .159 |
| $ -3/2, \frac{1}{2}\rangle \rightarrow -5/2, \frac{1}{2}\rangle$ | +3837.67 | +9269.486 | - .296 |
| $ -3/2, -\frac{1}{2}\rangle \rightarrow -5/2, -\frac{1}{2}\rangle$ | +3843.55 | +9269.401 | - .211 |
| $ -3/2, -3/2\rangle \rightarrow -5/2, -3/2\rangle$ | +3849.73 | +9270.098 | - .908 |
| $ -5/2, 3/2\rangle \rightarrow -7/2, 3/2\rangle$ | +4144.14 | +9268.982 | + .208 |
| $ -5/2, \frac{1}{2}\rangle \rightarrow -7/2, \frac{1}{2}\rangle$ | +4150.19 | +9269.509 | - .319 |
| $ -5/2, -\frac{1}{2}\rangle \rightarrow -7/2, -\frac{1}{2}\rangle$ | +4155.93 | +9269.095 | + .095 |
| $ -5/2, -3/2\rangle \rightarrow -7/2, -3/2\rangle$ | +4161.78 | +9268.912 | + .278 |

$$\nu_k = 9269,19 \text{ MHz}$$

5.2 Signo de B_2^0

Con el objeto de determinar el signo de B_2^0 se compararon las intensidades de las líneas de alto y bajo campo magnético.

También se calcularon las intensidades relativas de estas líneas para distintas temperaturas con el objeto de verificar el valor experimental (ver apéndice IV).

| | Teórico | Experimental |
|------------------|---------|--------------|
| INT[-5/2 → -7/2] | 4.45 | 4.25 |
| INT [7/2 → 5/2] | | |

La tabla anterior nos indica que la línea de campo magnético alto es ~ 4 veces más intensa, de donde se deduce que el valor de B_2^0 es positivo. El valor calculado es para 1.6°K.

5.3 Mediciones ENDOR, c//H

En este espectro tenemos 24 (3x8) transiciones diferentes del tipo $\Delta M=0$, $\Delta m = 1$. Estas líneas fueron medidas saturando diferentes transiciones en RPE. El número total de transiciones posibles de medir es en principio 84, pero debido a que aparecen también en el espectro líneas debidas a los protones de los ligandos (interacción superhiperfina) muchas de estas líneas no fueron tenidas en cuenta.

Estas mediciones se repitieron muchas veces hasta conseguir un conjunto razonable de frecuencias/^{que} difieren de las calculadas en menos de 10 KHz. Estos valores figuran a continuación.

Gd¹⁵⁵

Esta figura ha sido
hecha para procesar
los datos

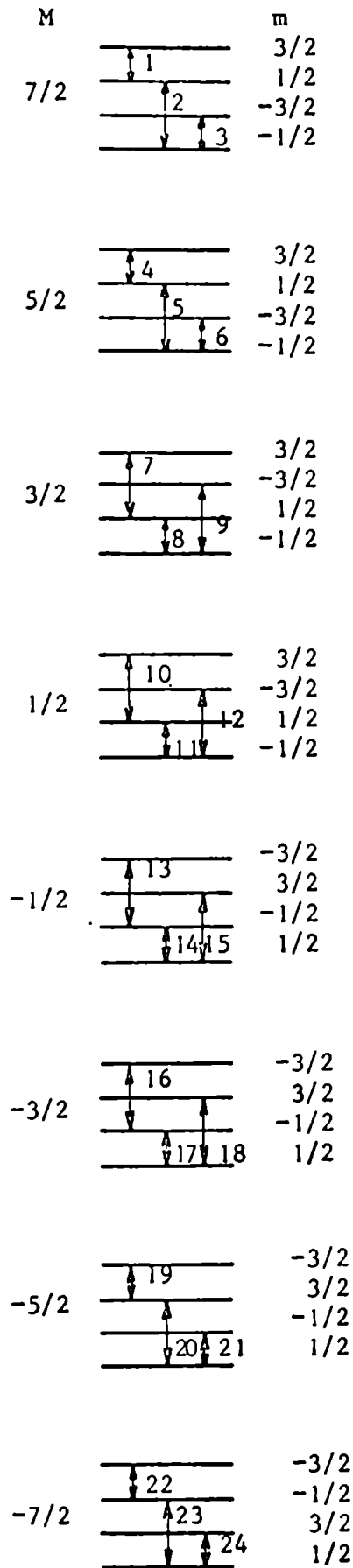


Fig. 5.3.2.

| Transición no. | H (Oe) | Frecuencias (MHz) | | Error (MHz) |
|-------------------|----------|-------------------|------------|-------------|
| | | Experimental | Calculadas | |
| 1 | +2494.70 | +93.608 | +93.603 | +0.004 |
| 1 | +2499.82 | +93.606 | +93.604 | +0.001 |
| 2 | +2499.82 | +44.253 | +44.247 | +0.006 |
| 2 | +2505.57 | +44.253 | +44.248 | +0.005 |
| 3 | +2505.57 | +5.113 | +5.111 | +0.002 |
| 3 | +2509.87 | +5.113 | +5.110 | +0.002 |
| 4 | +2494.70 | +81.344 | +81.337 | +0.007 |
| 4 | +2499.82 | +81.344 | +81.338 | +0.006 |
| 4 | +2807.22 | +81.402 | +81.397 | +0.005 |
| 4 | +2811.68 | +81.401 | +81.398 | +0.004 |
| 5 | +2499.82 | +31.644 | +31.639 | +0.005 |
| 5 | +2505.57 | +31.645 | +31.640 | +0.005 |
| 5 | +2811.68 | +31.693 | +31.692 | +0.002 |
| 5 | +2817.67 | +31.692 | +31.693 | -0.001 |
| 6 | +2505.57 | +18.057 | +18.060 | -0.004 |
| 6 | +2509.87 | +18.057 | +18.060 | -0.003 |
| 6 | +2817.67 | +18.019 | +18.014 | +0.005 |
| 6 | +2823.17 | +18.013 | +18.013 | -0.000 |
| 7 | +2807.22 | +69.038 | +69.031 | +0.007 |
| 7 | +2811.68 | +69.036 | +69.031 | +0.005 |
| 7 | +3059.08 | +69.082 | +69.077 | +0.005 |
| 7 | +3064.76 | +69.080 | +69.078 | +0.001 |
| 8 | +2817.67 | +30.851 | +30.846 | +0.005 |
| 8 | +2823.17 | +30.849 | +30.846 | +0.004 |
| 8 | +3071.08 | +30.815 | +30.805 | +0.010 |
| 8 | +3076.08 | +30.812 | +30.804 | +0.008 |

| Transición no. | H (O e) | Frecuencias (MHz) | | Error (MHz) |
|-------------------|----------|-------------------|------------|-------------|
| | | Experimental | Calculadas | |
| 9 | +2811.68 | +19.092 | +19.092 | +0.000 |
| 9 | +2817.67 | +19.092 | +19.093 | -0.001 |
| 9 | +3073.33 | +19.136 | +19.138 | -0.002 |
| 10 | +3059.08 | +56.612 | +56.613 | -0.001 |
| 10 | +3064.76 | +56.612 | +56.614 | -0.003 |
| 10 | +3321.86 | +56.654 | +56.660 | -0.006 |
| 10 | +3327.00 | +56.660 | +56.660 | -0.001 |
| 11 | +3071.08 | +43.525 | +43.519 | +0.006 |
| 11 | +3076.08 | +43.521 | +43.518 | +0.003 |
| 11 | +3334.16 | +43.482 | +43.474 | +0.008 |
| 11 | +3338.34 | +43.483 | +43.474 | +0.009 |
| 12 | +3073.33 | +6.548 | +6.549 | -0.000 |
| 12 | +3066.50 | +6.547 | +6.547 | -0.000 |
| 12 | +3327.00 | +6.591 | +6.593 | -0.001 |
| 12 | +3334.16 | +6.592 | +6.594 | -0.002 |
| 14 | +3327.00 | +44.097 | +44.102 | -0.005 |
| 15 | +3327.00 | +5.988 | +5.982 | +0.005 |
| 15 | +3334.16 | +5.986 | +5.981 | +0.004 |
| 15 | +3590.67 | +5.937 | +5.938 | -0.002 |
| 15 | +3597.27 | +5.943 | +5.937 | +0.006 |
| 16 | +3594.73 | +68.488 | +68.486 | +0.002 |
| 16 | +3599.36 | +68.487 | +68.485 | +0.001 |
| 16 | +3847.13 | +68.440 | +68.445 | -0.005 |
| 16 | +3852.34 | +68.440 | +68.444 | -0.004 |
| 17 | +3581.56 | +31.498 | +31.498 | +0.000 |
| 17 | +3587.57 | +31.492 | +31.499 | -0.007 |

| Transición | H (O ₂) | Frecuencias (MHz) | | Error (MHz) |
|------------|---------------------|-------------------|------------|-------------|
| no. | | Experimental | Calculadas | |
| 17 | +3835.60 | +31.524 | +31.536 | -.012 |
| 17 | +3841.12 | +31.521 | +31.537 | -.016 |
| 19 | +3847.13 | +80.766 | +80.777 | -.011 |
| 19 | +3852.34 | +80.767 | +80.776 | -.009 |
| 19 | +4159.61 | +80.717 | +80.728 | -.012 |
| 19 | +4164.02 | +80.714 | +80.728 | -.013 |
| 20 | +3841.12 | +30.989 | +30.985 | +.004 |
| 20 | +3847.13 | +30.983 | +30.984 | -.001 |
| 20 | +4153.36 | +30.939 | +30.939 | +.000 |
| 20 | +4159.61 | +30.938 | +30.938 | -.000 |
| 22 | +4159.61 | +92.918 | +92.922 | -.004 |
| 22 | +4164.02 | +92.911 | +92.922 | -.011 |
| 23 | +4153.36 | +43.457 | +43.440 | +.016 |
| 23 | +4159.61 | +43.445 | +43.439 | +.005 |
| 24 | +4147.93 | +6.049 | +6.043 | +.007 |
| 24 | +4153.36 | +6.054 | +6.043 | +.011 |

Histogram 2P/0.005

```

-10
-9
-8
-7
-6  x
-5  xxx
-4  xxx
-3  x
-2  xxxx
-1  xxxxxxxxxxxx
 0  xxxxxxxxxxxx
+1  xxxxxxxxxxxx
+2  xxxxxxxxxxxxxxxxxxxx
+3  xxxxxx
+4  xxx
+5
+6
+7  x
+8
    
```

Correlaciones

```

A      +1.000000
B      -.065670  +1.000000
Q'     -.088508  +.152383  +1.000000
μ      -.100828  +.903614  +.170644  +1.000000
F2o  +.196000  -.006827  +.050546  +.055362  +1.000000
F22  -.034227  -.007856  +.138379  +.017137  +.035391  +1.000000
    
```

| A MHz | B MHz | Q' MHz | μ KHz | F ₂ ^o KHz | F ₂ ² KHz |
|---------------------|------------------|----------------------|---------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| 12.5635 ± 0.0003 | 12.446 ± 0.08 | 24.90533 ± 0.0004 | 0.13061 ± 0.0004 | - 0.253 ± 0.01 | - 2.966 ± 0.01 |

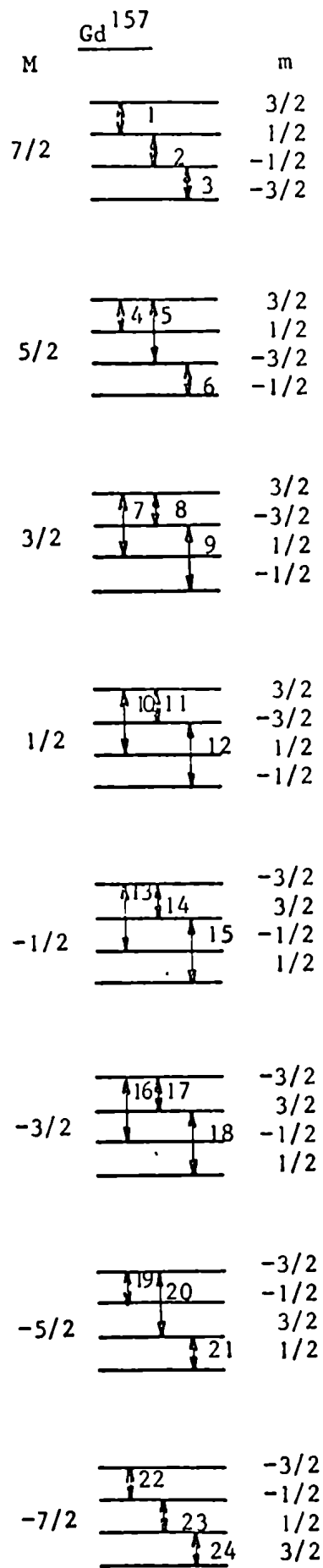


Fig. 5.3.3.

| Transición no. | H (Oe) | Frecuencias (MHz) | | Error (MHz) |
|-------------------|----------|-------------------|------------|-------------|
| | | Experimental | Calculadas | |
| 1 | +2490.24 | +110.605 | +110.592 | + .013 |
| 1 | +2496.15 | +110.606 | +110.593 | + .012 |
| 2 | +2496.15 | +58.062 | +58.064 | - .001 |
| 2 | +2502.03 | +58.064 | +58.065 | - .001 |
| 3 | +2502.03 | +5.532 | +5.533 | - .001 |
| 3 | +2507.99 | +5.529 | +5.534 | - .005 |
| 4 | +2490.24 | +94.406 | +94.392 | + .014 |
| 4 | +2496.15 | +94.408 | +94.394 | + .014 |
| 4 | +2802.92 | +94.483 | +94.477 | + .005 |
| 4 | +2808.80 | +94.484 | +94.479 | + .005 |
| 5 | +2496.15 | +41.496 | +41.488 | + .007 |
| 5 | +2502.03 | +41.498 | +41.490 | + .008 |
| 5 | +2808.80 | +41.564 | +41.562 | + .002 |
| 5 | +2814.67 | +41.565 | +41.563 | + .002 |
| 7 | +2802.92 | +78.185 | +78.182 | + .003 |
| 7 | +2808.80 | +78.186 | +78.184 | + .003 |
| 7 | +3055.46 | +78.250 | +78.249 | + .001 |
| 7 | +3061.40 | +78.252 | +78.250 | + .001 |
| 8 | +2808.80 | +25.008 | +25.007 | + .001 |
| 8 | +2814.67 | +25.010 | +25.009 | + .001 |
| 8 | +3061.40 | +25.067 | +25.069 | - .002 |
| 8 | +3067.91 | +25.068 | +25.071 | - .003 |
| 9 | +2814.67 | +28.171 | +28.169 | + .002 |
| 9 | +2820.70 | +28.173 | +28.167 | + .005 |
| 9 | +3067.91 | +28.120 | +28.111 | + .008 |
| 9 | +3073.19 | +28.120 | +28.110 | + .010 |

| Transición no. | H (Oe) | Frecuencias (MHz) | | Error (MHz) |
|-------------------|----------|-------------------|------------|-------------|
| | | Experimental | Calculadas | |
| 10 | +3055.46 | +61.854 | +61.859 | -.006 |
| 10 | +3061.40 | +61.854 | +61.861 | -.006 |
| 10 | +3317.86 | +61.921 | +61.925 | -.003 |
| 10 | +3323.64 | +61.922 | +61.926 | -.004 |
| 11 | +3061.40 | +8.533 | +8.536 | -.003 |
| 11 | +3067.91 | +8.535 | +8.537 | -.002 |
| 11 | +3323.59 | +8.597 | +8.599 | -.002 |
| 11 | +3339.58 | +8.598 | +8.601 | -.003 |
| 12 | +3067.91 | +44.793 | +44.788 | +0.005 |
| 12 | +3073.19 | +44.793 | +44.787 | +0.006 |
| 12 | +3329.49 | +44.734 | +44.726 | +0.007 |
| 12 | +3335.50 | +44.733 | +44.725 | +0.008 |
| 13 | +3329.42 | +61.265 | +61.262 | +0.003 |
| 13 | +3335.39 | +61.265 | +61.261 | +0.005 |
| 14 | +3323.59 | +7.916 | +7.908 | +0.008 |
| 14 | +3329.58 | +7.914 | +7.907 | +0.007 |
| 14 | +3584.94 | +7.852 | +7.848 | +0.004 |
| 15 | +3317.65 | +45.435 | +45.445 | -.011 |
| 15 | +3323.64 | +45.437 | +45.447 | -.010 |
| 15 | +3578.95 | +45.501 | +45.505 | -.004 |
| 15 | +3584.85 | +45.502 | +45.507 | -.005 |
| 16 | +3590.65 | +77.590 | +77.590 | -.000 |
| 16 | +3596.66 | +77.589 | +77.589 | -.001 |
| 16 | +3843.65 | +77.533 | +77.533 | -.001 |
| 16 | +3849.15 | +77.530 | +77.532 | -.003 |
| 17 | +3584.82 | +24.326 | +24.324 | +0.002 |

| Transición no. | H (Oe) | Frecuencias (MHz) | | Error (MHz) |
|-------------------|----------|-------------------|------------|-------------|
| | | Experimental | Calculadas | |
| 17 | +3590.67 | +24.325 | +24.323 | +0.002 |
| 17 | +3837.43 | +24.268 | +24.269 | -0.002 |
| 17 | +3843.72 | +24.267 | +24.268 | -0.002 |
| 18 | +3578.88 | +28.936 | +28.943 | -0.007 |
| 18 | +3584.82 | +28.937 | +28.944 | -0.007 |
| 18 | +3830.92 | +28.993 | +28.995 | -0.002 |
| 18 | +3837.57 | +28.997 | +28.996 | +0.001 |
| 19 | +3843.68 | +93.764 | +93.770 | -0.006 |
| 19 | +3849.22 | +93.761 | +93.769 | -0.008 |
| 19 | +4155.87 | +93.693 | +93.704 | -0.011 |
| 19 | +4161.70 | +93.692 | +93.703 | -0.011 |
| 20 | +3837.48 | +40.708 | +40.708 | +0.000 |
| 20 | +3843.70 | +40.707 | +40.706 | +0.000 |
| 20 | +4150.12 | +40.642 | +40.646 | -0.004 |
| 20 | +4155.71 | +40.641 | +40.645 | -0.004 |
| 21 | +3830.92 | +12.353 | +12.355 | -0.003 |
| 21 | +3837.50 | +12.356 | +12.357 | -0.001 |
| 21 | +4144.01 | +12.417 | +12.413 | +0.003 |
| 21 | +4150.14 | +12.419 | +12.414 | +0.005 |
| 22 | +4155.80 | +109.773 | +109.781 | -0.008 |
| 22 | +4161.63 | +109.772 | +109.780 | -0.009 |
| 23 | +4150.12 | +57.029 | +57.039 | -0.011 |
| 23 | +4155.66 | +57.027 | +57.038 | -0.011 |
| 24 | +4143.99 | +4.306 | +4.297 | +0.010 |
| 24 | +4150.00 | +4.306 | +4.296 | +0.010 |

Histograma 2P/0.005

```

-5
-4
-3
-2  xxxxxxxxxx
-1  xxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxx
 0  xxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxx
+1  xxxxxxxxxxxxxxxxxxxxxx
+2  xxxxxxxxxx
+3  xxx
+4
+5
    
```

Correlaciones

| | | | | | | |
|---------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| A | +1.000000 | | | | | |
| B | +0.087155 | +1.000000 | | | | |
| Q' | -0.078569 | -0.067728 | +1.000000 | | | |
| μ | +0.253667 | -0.066824 | +0.035261 | +1.000000 | | |
| F_2^0 | -0.042195 | -0.084786 | +0.242759 | +0.039133 | +1.000000 | |
| F_2^2 | +0.101662 | +0.917020 | -0.101483 | -0.066860 | -0.079028 | +1.000000 |

Parámetros

| A (MHz) | B (MHz) | Q' (MHz) | μ (KHz) | F_2^0 (KHz) | F_2^2 (KHz) |
|----------------|-------------|----------------|----------------|---------------|---------------|
| 16.4924 | 16.1952 | 26.53028 | 0.16997 | -0.3438 | -3.1407 |
| <u>+0.0005</u> | <u>+0.1</u> | <u>+0.0007</u> | <u>+0.0008</u> | <u>+0.03</u> | <u>+0.02</u> |

5.4 ENDOR C \perp H.

Esta orientación fue usada con el objeto de hallar un valor de la componente perpendicular de la interacción hiperfina B. En la figura 5.4.1. se muestra el espectro del Gadolinio 155 con \perp H

El hamiltoniano utilizado fue:

$$\begin{aligned}
 H = & g\beta\vec{H}\cdot\vec{S} + g_N\beta_N\vec{H}\cdot\vec{I} + A I_z S_z + B(S_x I_x + S_y I_y) + C_2^0 T_2^0 + C_4^0 T_4^0 + \\
 & + C_6^0 T_6^0 + C_4^3 \{(T_4^3 - T_4^{-3})\cos 3\alpha - i(T_4^3 + T_4^{-3})\sin 3\alpha\} + \\
 & + C_6^3 \{(T_6^3 - T_6^{-3})\cos 3\alpha - i(T_6^3 + T_6^{-3})\sin 3\alpha\} + D_6^3 \{(T_6^3 - T_6^{-3})\sin 3\alpha + \\
 & + i(T_6^3 + T_6^{-3})\cos \alpha\} + C_6^6 (T_6^6 + T_6^{-6}) + iD_6^6 (T_6^6 - T_6^{-6}) + Q \{I_z^2 - \frac{1}{3} I(I+1)\} + \\
 & + F_2^0 \{S_3^0 I_1^0 - \frac{\sqrt{2}}{3} (S_3^1 I_1^1 - S_3^1 T_1^1)\} + F_2^2 \{S_2^0 I_2^0 - (S_2^1 I_2^{-1} + S_2^{-1} I_2^1)\} + \\
 & + \frac{(S_2^2 I_2^{-2} + S_2^{-2} I_2^2)}{2} + G_{\text{cub}} \{6S_2^0 I_2^0 + 4(S_2^1 I_2^{-1} + S_2^{-1} I_2^1) + S_2^2 I_2^{-2}\} + \\
 & + \frac{10}{\sqrt{2}} (S_2^2 I_2^1 - S_2^{-2} I_2^{-1} + S_2^1 I_2^2 - S_2^{-1} I_2^{-2}) \cos 3\alpha - i \sin 3\alpha \frac{10}{\sqrt{2}} (S_2^2 I_2^1 + \\
 & + S_2^{-2} I_2^{-1} + S_2^1 I_2^2 + S_2^{-1} I_2^{-2}) \}
 \end{aligned}$$

Dando los siguientes valores finales:

Gd¹⁵⁵:

$$F_2^2 = -2.966 \pm 0.01 \text{ KH}_z$$

$$F_2^0 = -0.25 \pm 0.01 \text{ KH}_z$$

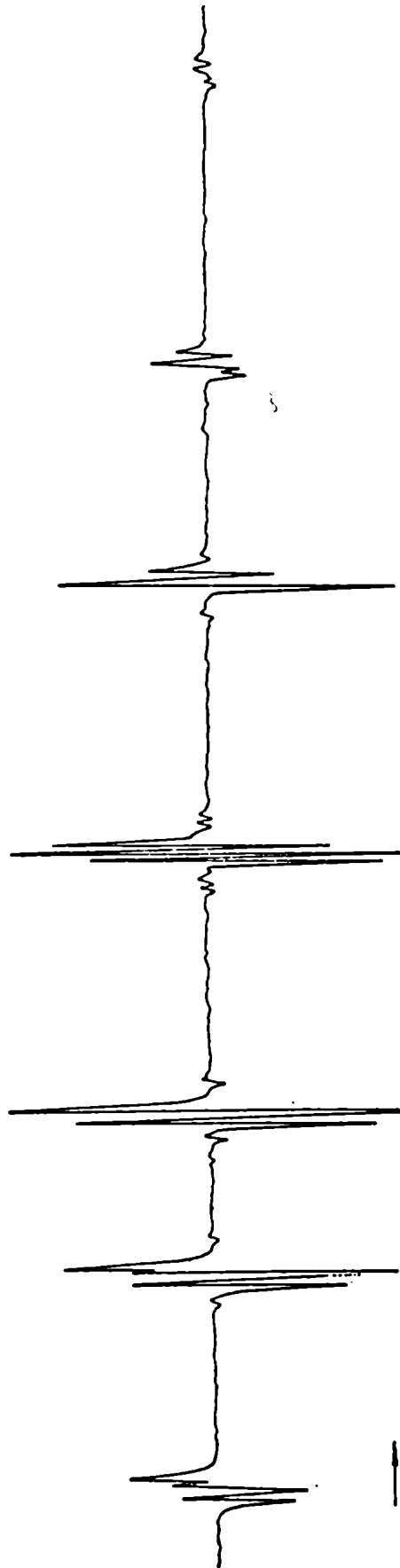
$$B = 12.5856 \pm 0.0014 \text{ MH}_z$$

Gd¹⁵⁷:

$$F_2^2 = -3.13 \cdot 10^{-3} \pm 5 \cdot 10^{-5} \text{ MH}_z$$

$$F_0^2 = -0.3438 \pm 0.03 \text{ KH}_z$$

$$B = 16.5214 \pm 0.10017 \text{ MH}_z$$



Espectro de RPE del $^{155}\text{Gd}^{+++}$ para $c \perp H$. ($T=1.5\text{ K}$).

Fig. 5.4.1.

5.5. Orientación de la muestra respecto del campo magnético.

El primer paso para la orientación de la muestra fue analizar la dependencia angular del espectro de RPE del Gadolinio (ver referencia 24). Este espectro muestra mayor separación en sus líneas cuando el eje c es paralelo al campo magnético aplicado. Usando esta propiedad del espectro, se registró simultáneamente la línea de RPE de campo más alto y la línea de NMR dada por el fluxímetro. Con este procedimiento se estimó un error en la orientación usando las propiedades del espectro de los protones del cristal (ver referencia 29). Cuando el eje c del cristal es paralelo al campo magnético, los grupos de 3 protones de las moléculas de agua de los ligandos tienen la misma frecuencia.

En la figura 5.5.1 se ve el efecto de una pequeña desorientación en el cristal que produce cambio muy grande en la frecuencia de los mismos

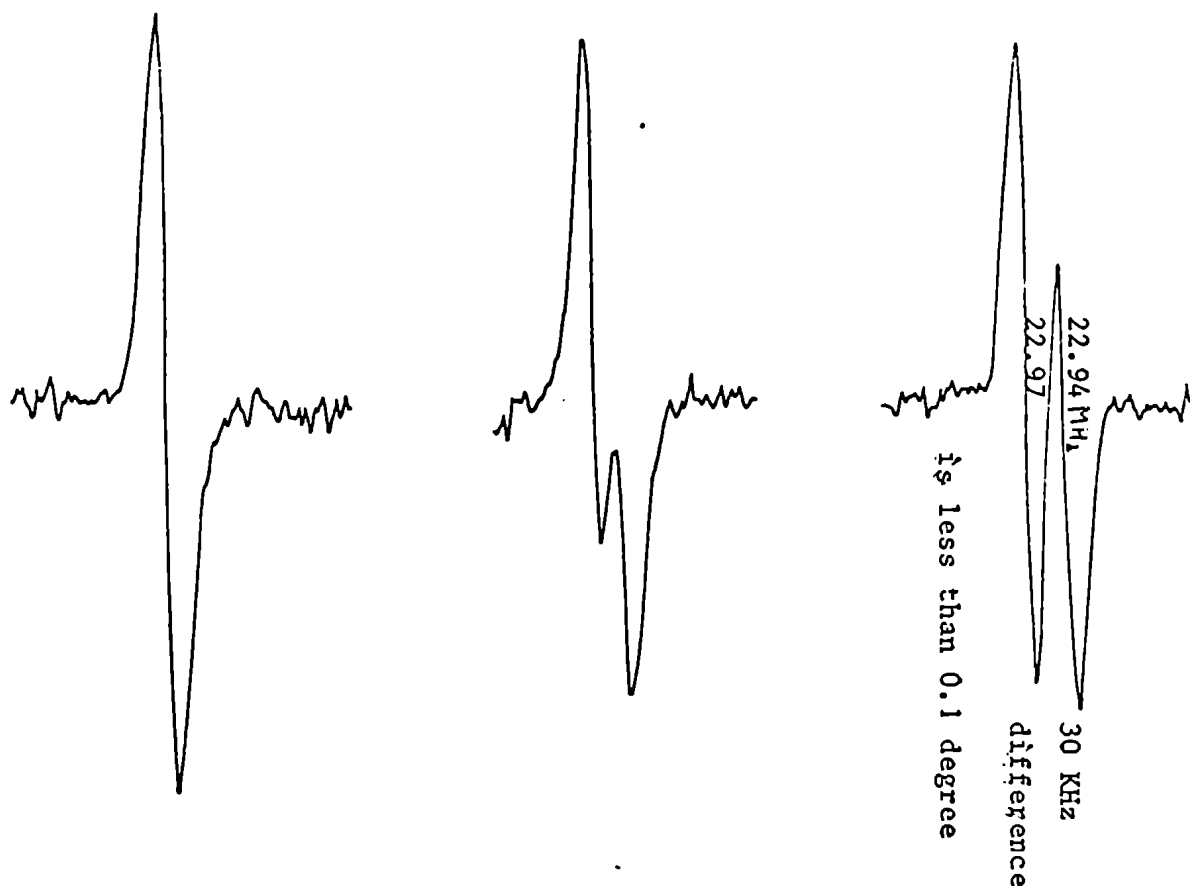


Fig. 5.5.1.

Capítulo VI: Separación espectroscópica en campo cero del estado fundamental del Gd^{3+}

El Gd^{3+} tiene una configuración electrónica $4f^7$ dando un estado fundamental $^8S_{7/2}$.

Muchos son los mecanismos de perturbación propuestos para explicar la separación espectroscópica que se pone en evidencia cuando se realizan mediciones de resonancia paramagnética electrónica.

Veremos como se lleva a cabo el estudio de los mecanismos de perturbación.

El hamiltoniano de un ión paramagnético en un campo cristalino puede ser escrito como sigue:

$$H = H_0 + \mathcal{H}_c + \mathcal{H}_{LS} + \mathcal{H}_{ss} ,$$

donde,

$$H_0 = \sum_{k=1}^N \left(\frac{p_k^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_k} \right) + \sum_{k>j=1}^N \frac{e^2}{r_{kj}}$$

Representa el hamiltoniano del ión libre

$$\mathcal{H}_c = \sum_{q,k} B_q^k C_q^k \quad \text{Representa el potencial del campo cristalino.}$$

$$\mathcal{H}_{LS} = \sum_i \zeta_{nl} \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i \quad \text{Representa la interacción spin-órbita}$$

$$\mathcal{H}_{ss} = \sum_{j>k} \frac{\vec{s}_j \cdot \vec{s}_k}{r_{jk}^2} - \frac{3(\vec{r}_{jk} \cdot \vec{s}_j)(\vec{r}_{jk} \cdot \vec{s}_k)}{r_{jk}^5} \quad \text{Representa la interacción spin-spin.}$$

Tomamos como H_0 al hamiltoniano sin perturbar y $\mathcal{H}' = \mathcal{H}_c + \mathcal{H}_{LS} + \mathcal{H}_{ss}$ como la perturbación.

Los elementos de matriz de estos operadores pueden ser calculados con la técnica de operadores tensoriales o por el método de determinantes. Ambas técnicas fueron usadas.

6.1 Perturbación de segundo orden

Usando las fórmulas de perturbación de Condon y Shortley (8) tenemos que en segundo orden

$$\beta_2^{8S} = \sum_{X'} \frac{(\langle 8S | \mathcal{H}' | X' \rangle)(\langle X' | \mathcal{H}' | 8S \rangle)}{(E(8S) - E(X'))}$$

se conocen dos mecanismos de segundo orden.

6.1.a Mecanismo Relativista (Wybourne).

En el tratamiento no relativista, el campo cristalino no puede dar elementos de matriz entre estados con diferente valor de spin. Esto significa que $\langle 8S | \mathcal{H}' | 6P \rangle$ es normalmente tomado igual a cero.

Wybourne es 1965 (1) ^{mostró} que los elementos de matriz del campo cristalino no son más diagonales en el número cuántico de spin cuando se usan funciones de ondas relativistas.

Suponemos de que el campo cristalino puede ser representado por un modelo de cargas puntuales. Luego podremos factorizar los parámetros de campo cristalino en productos de A_K^q que dependen sólo de la configuración de las cargas puntuales y $\langle r^k \rangle$ que a su vez depende del valor esperado de r^k para los electrones de interés.

Podremos escribir

$$B_q^k = A_k^q \langle r^k \rangle = A_k^q \int_0^\infty R_{nl}(r) r^k R_{nl}(r) dr,$$

donde R_{nl} es la función de onda radial no relativista.

Sin embargo, si nosotros resolvemos la ecuación de Dirac para un electrón en un campo central encontramos las funciones de ondas radiales, F y G, las que están asociadas con la componente pequeña y grande del momento angular $j = l - \frac{1}{2}$ y $j = l + \frac{1}{2}$ respectivamente.

El elemento reducido de matriz de la energía potencial del campo cristalino es

$$\begin{aligned} \langle n l j' | \mathcal{V}_c | n l j \rangle &= \sum_{k,q} A_q^k \langle n l j' | | r^k C^k | | n l j \rangle = \\ &= \sum_{k,q} A_q^k \int_0^\infty r^k (F F' + G G') dr \cdot \\ &\quad \cdot (-1)^{j'+\frac{1}{2}} \cdot ((j, j'))^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} j' & k & j \\ \frac{1}{2} & 0 & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \end{aligned}$$

tendremos que considerar tres integrales.

$$\begin{aligned} R_{++}^k &= \int_0^\infty r^k (F_+^2 + G_+^2) dr \quad , & R_{--}^k &= \int_0^\infty r^k (F_-^2 + G_-^2) dr \quad . \\ R_{+-}^k &= \int_0^\infty r^k (F_+ F_- + G_+ G_-) dr \quad , \end{aligned}$$

Evaluando este elemento obtenemos la contribución a la separación espectroscópica de campo cero.

$$\Delta E(M) = 2A_2^0 \zeta_{4f} \frac{(-R_{++}^2 + 3R_{+-}^2 + 2R_{--}^2) 2M^2}{245 \Delta E} \quad ,$$

donde \mathcal{J}_{4f} es la constante de spin-órbita y

$$\Delta E = | E \left({}^8S \right) - E \left({}^6P \right) |$$

6.1.b Mecanismo Lulek

Lulek en 1970 (4) propuso un mecanismo de segunda orden que implica el elemento de matriz de la interacción spin-órbita en un campo cristalino axial. La con-

tribución en este mecanismo es

$$\Delta E(M) = -2 \frac{\langle {}^8S | V_{LS} | {}^6P \rangle \langle {}^6P | \mathcal{H}_{so} | {}^8S \rangle}{(E({}^6P) - E({}^8S))} ,$$

donde V_{LS} representa el acoplamiento spin-orbitra común debido al campo cristalino axial.

Los elementos de matriz fueron dados por Lulek (5)

$$\langle {}^8S | V_{LS} | {}^6P \rangle = - \frac{(4M^2 - 21)}{8\sqrt{14}} \frac{\hbar^2 A_2^0}{m^2 c^2} .$$

6.2 Perturbación de tercer orden

Usando las fórmulas de Condon y Shortley tendremos en tercer orden

$$\beta_3^{{}^8S} = \sum_{X'} ({}^8S | \mathcal{H}' | X') \langle X' | {}^8S \rangle ,$$

con

$$\langle X' | {}^8S \rangle = - \frac{\langle X' | \mathcal{H}' | {}^8S \rangle \langle {}^8S | \mathcal{H}' | {}^8S \rangle}{(E(X') - E({}^8S))^2} - \sum_{X''} \frac{\langle X' | \mathcal{H}' | X'' \rangle \langle X'' | {}^8S \rangle}{(E(X') - E({}^8S))} ,$$

donde

$$\langle X'' | {}^8S \rangle = \frac{\langle X'' | \mathcal{H}' | {}^8S \rangle}{E({}^8S) - E(X'')} .$$

Sustituyendo en la primer fórmula encontramos finalmente

$$\beta_3^{{}^8S} = \sum_{X' X''} \frac{\langle {}^8S | \mathcal{H}' | X' \rangle \langle X' | \mathcal{H}' | X'' \rangle \langle X'' | \mathcal{H}' | {}^8S \rangle}{(E(X') - E({}^8S))(E(X'') - E({}^8S))} ;$$

6.2.a. Mecanismo de tercer orden de spin-spin

Wybourne 1966(2) propuso este mecanismo que puede ser representado esquemáticamente por la siguiente cadena de perturbación.

$$\langle {}^8S | \mathcal{H}_{ss} | {}^6D \rangle \langle {}^6D | \mathcal{H}_c | {}^6P \rangle \langle {}^6P | \mathcal{H}_{so} | {}^8S \rangle .$$

la contribución de este mecanismo viene dada por

$$\Delta E(M) = \frac{2 \langle {}^8S | \mathcal{H}_{ss} | {}^6D \rangle \langle {}^6D | \mathcal{H}_c | {}^6P \rangle \langle {}^6P | \mathcal{H}_{so} | {}^8S \rangle}{E_P \cdot E_D} ,$$

donde

$$E_P = |E({}^6P) - E({}^8S)| \text{ and } E_D = |E({}^6D) - E({}^8S)| .$$

Los detalles del cálculo figuran en Apéndice VIII.

6.3 Mecanismo de perturbación de cuarto orden

Usando las fórmulas de perturbación de Condon y Shortley (6)

$$\beta_4^8S = \sum_{X'} \langle {}^8S | \mathcal{H}' | X' \rangle \{ X' | 3^8S \} - \beta_2^8S \{ 8S | 2^8S \} ,$$

donde

$$\{ X' | 3^8S \} = \sum_{\lambda=1}^2 \beta_\lambda^8S \frac{\{ X' | (3-\lambda)^8S \}}{(E(X') - E({}^8S))} + \sum_{X''} \frac{\langle X' | \mathcal{H}' | X'' \rangle \{ X'' | 2^8S \}}{E({}^8S) - E(X')} ;$$

$$\beta_1^8S = \langle {}^8S | V | {}^8S \rangle ;$$

$$\{ X' | 2^8S \} = - \frac{\langle X' | \mathcal{H}' | {}^8S \rangle \langle {}^8S | V | {}^8S \rangle}{(E(X') - E({}^8S))^2} - \sum_{X''} \frac{\langle X' | \mathcal{H}' | X'' \rangle \langle X'' | 1^8S \rangle}{(E(X') - E({}^8S))} ;$$

$$\beta_2^8S = \sum_{X'} \frac{\langle {}^8S | \mathcal{H}' | X' \rangle \langle X' | \mathcal{H}' | {}^8S \rangle}{E({}^8S) - E(X')} ;$$

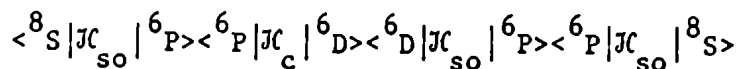
$$\{ X' | 1^8S \} = \frac{\langle X' | \mathcal{H}' | {}^8S \rangle}{E({}^8S) - E(X')} ,$$

Reemplazando en fórmula (1), obtenemos:

$$\begin{aligned}
 \beta_4^8 S = \sum_{X'} \langle {}^8 S | \mathcal{J} C' | X' \rangle & \left\{ \frac{\langle {}^8 S | \mathcal{J} C' | {}^8 S \rangle \langle X' | \mathcal{J} C' | {}^8 S \rangle \langle {}^8 S | \mathcal{J} C' | {}^8 S \rangle}{(E(X') - E({}^8 S))(E(X') - E({}^8 S))^2} - \right. \\
 & - \frac{\langle {}^8 S | \mathcal{J} C' | {}^8 S \rangle}{E(X') - E({}^8 S)} \cdot \sum_{X''} \frac{\langle X' | \mathcal{J} C' | X'' \rangle \langle X'' | \mathcal{J} C' | {}^8 S \rangle}{(E(X') - E({}^8 S))(E({}^8 S) - E(X''))} + \\
 & + \sum_{X'} \frac{\langle {}^8 S | \mathcal{J} C' | X' \rangle \langle X' | \mathcal{J} C' | {}^8 S \rangle \langle X' | \mathcal{J} C' | {}^8 S \rangle}{(E({}^8 S) - E(X'))^2 (E(X') - E({}^8 S))} + \\
 & + \sum_{X''} - \frac{\langle X' | \mathcal{J} C' | X'' \rangle \langle X'' | \mathcal{J} C' | {}^8 S \rangle \langle {}^8 S | \mathcal{J} C' | {}^8 S \rangle}{(E(X') - E({}^8 S))^2 (E({}^8 S) - E(X''))} - \\
 & - \left. \sum_{X''} \frac{\langle X' | \mathcal{J} C' | X'' \rangle}{E({}^8 S) - E(X')} \cdot \sum_{X'''} \frac{\langle X'' | \mathcal{J} C' | X''' \rangle \langle X''' | \mathcal{J} C' | {}^8 S \rangle}{(E(X''') - E({}^8 S))(E({}^8 S) - E(X'''))} \right\} + \\
 & + \frac{1}{2} \sum_{X'} \frac{\langle {}^8 S | \mathcal{J} C' | X' \rangle \langle X' | \mathcal{J} C' | {}^8 S \rangle}{E({}^8 S) - E(X')} \sum_{X'} \frac{\langle X' | \mathcal{J} C' | {}^8 S \rangle^2}{(E({}^8 S) - E(X'))^2} ; \\
 \beta_4^8 S = - \sum_{X'} \sum_{X''} \sum_{X'''} & \frac{\langle {}^8 S | \mathcal{J} C' | X' \rangle \langle X' | \mathcal{J} C' | X'' \rangle \langle X'' | \mathcal{J} C' | X''' \rangle \langle X''' | \mathcal{J} C' | {}^8 S \rangle}{(E({}^8 S) - E(X'))(E(X'') - E({}^8 S))(E({}^8 S) - E(X'''))} .
 \end{aligned}$$

6.3.a. Mecanismos Hutchison-Judd-Pope

Estos autores propusieron un mecanismo de cuarto orden que puede ser esquemáticamente representado por



dando una contribución

$$\Delta E(M) = \frac{(-1)^{2M} (4M^2 - 21) 3/10 B_0^2 \zeta^3}{E_P \cdot E_D} ,$$

donde $B_0^2 = 2A_2^0 \langle r^2 \rangle$,

Los detalles del cálculo figuran en Apéndice IX

6.3.b Mecanismo Judd 1955

Este mecanismo puede ser representado por (ver ref. (8)):

$$\sum_{X''} \langle {}^8S | \mathcal{H}_{so} | {}^6P \rangle \langle {}^6P | \mathcal{H}_c | X'' \rangle \langle X'' | \mathcal{H}_c | {}^6P \rangle \langle {}^6P | \mathcal{H}_{so} | {}^8S \rangle ;$$

donde X'' son estados intermedios de la configuración $4f^7$ (ver detalles en apéndice IX.)

CAPITULO VII - Evaluación de los mecanismos de separación espectroscópica en campo cero

Primeramente calcularemos el valor experimental para luego compararlo con las distintas contribuciones.

Después de alimentar nuestro hamiltoniano con las frecuencias medidas experimentalmente, (ver Capítulo V) estamos en condiciones de conocer nuestro valor experimental como sigue..

$$\Delta E_{B_2^0} = B_2^0 [(7/2)^2 - (1/2)^2] = 0.14843 \pm 0.0001 \text{ cm}^{-1} .$$

considerando también el término B_4^0 tendremos

$$\Delta E_{B_4^0} = B_4^0 [35 \{ \frac{49.49}{16} - \frac{1}{16} \} - 30 \frac{63}{4} (\frac{49}{4} - \frac{1}{4}) + 25 [\frac{49}{4} - \frac{1}{4}]] = -0.0002 \text{ cm}^{-1} .$$

finalmente el valor total de la separación en campo cero es

$$\Delta E = 0.1482 \pm 0.0001 \text{ cm}^{-1} .$$

A partir del valor hallado de la interacción cuadrupolar eléctrica (ver Apéndice VII) podremos evaluar el factor de proporcionalidad A_2^0 de la energía potencial de un electrón en el campo cristalino axial

$$A_2^o = - \frac{Q' I (2I-1)}{3Q(1-\gamma_\infty)}$$

$$Q' = 24.9053 \pm 0.0004 \text{ MHz} \quad ,$$

$$Q = 1.59(16) \text{ barn} \quad [9] \quad ,$$

$$(1-\gamma_\infty) = 80 \quad [10] \quad .$$

con estos valores obtenemos

$$A_2^o = -182.888 \text{ cm}^{-1} a_o^{-2} \quad (\text{unidades atómicas})$$

Ahora estamos en condiciones de evaluar todos los distintos mecanismos

Mecanismo Relativista

$$\Delta E(M) = 2A_2^o \zeta_{4f} \frac{(-5R_{++}^2 + 3R_{+-}^2 + 2R_{--}^2)(2M)^2}{245 E_p} \quad ,$$

$$E_p = 32105 \text{ cm}^{-1} \quad , \quad (1)$$

$$(-5R_{++}^2 + 3R_{+-}^2 + 2R_{--}^2) = -0.070 a_o^2 \quad , \quad (1)$$

$$\zeta_{4f} = 1480 \text{ cm}^{-1} \quad , \quad (1)$$

$$\Delta E(7/2) = 0.23606 \text{ cm}^{-1} \quad ; \quad ,$$

$$\Delta E(1/2) = 0.0048176 \text{ cm}^{-1} \quad ;$$

$$\Delta E(7/2) - \Delta E(1/2) = 0.2312 \text{ cm}^{-1} \quad ,$$

y agregando ahora el factor de apantallamiento $\gamma_2 = 0.33$ (ver referencia (11)).

$$\gamma_2 \times [\Delta E(7/2) - \Delta E(1/2)] = 0.05597 \text{ cm}^{-1} \quad .$$

Mecanismo Lulek

$$\Delta E(M) = - \frac{\hbar^2}{m^2 c^2} \frac{A_2^o \zeta_{n1}}{E_P} M^2 \quad (5)$$

$$\begin{aligned} E_P &= 32105 \text{ cm}^{-1} , \\ A_2^o &= -182.888 \text{ cm}^{-1} a_o^{-2} , \\ \zeta_{n1} &= 1480 \text{ cm}^{-1} , \end{aligned}$$

$$\gamma_2 \times (\Delta E(7/2) - \Delta E(1/2)) = 0.001$$

Mecanismo de tercer orden spin-spin

$$\Delta E(M) = \frac{4}{3} \frac{B_o^2 \zeta_{n1}}{E_P E_D} M^2 \left[-\frac{6}{5} M^{(0)} + \frac{24}{25} M^{(2)} + \frac{12}{11} M^{(4)} \right]$$

$$B_o^2 = 2 \times A_2^o \times \langle r^2 \rangle = -297.742 \text{ cm}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \zeta_{n1} &= 1480 \text{ cm}^{-1} , \\ E_P &= 32105 \text{ cm}^{-1} , \\ E_D &= 40574 \text{ cm}^{-1} , \\ \left. \begin{aligned} M^{(0)} &= 3.7 \\ M^{(2)} &= 2.08 \\ M^{(4)} &= 1.41 \end{aligned} \right\} , \quad (15) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta E(7/2) &= 0.005028 \text{ cm}^{-1} , \\ \Delta E(1/2) &= 0.0001025 \text{ cm}^{-1} . \end{aligned}$$

$$\gamma_2 (\Delta E(7/2) - \Delta E(1/2)) = 0.0016 \text{ cm}^{-1} .$$

Mecanismos Hutchison

$$\Delta E = - \frac{12}{10} \left[\frac{B_o^2 \zeta_{nl}^3}{E_P^2 \cdot E_D} \right] M^2$$

$$\begin{aligned} B_o^2 &= -297.742 \text{ cm}^{-1} , \\ \zeta_{nl} &= 1480 \text{ cm}^{-1} , \\ E_P &= 32105 \text{ cm}^{-1} , \\ E_D &= 40574 \text{ cm}^{-1} , \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta E(7/2) &= 0.33927 \text{ cm}^{-1} , \\ \Delta E(1/2) &= 0.0069 \text{ cm}^{-1} . \end{aligned}$$

$$\gamma_2 (\Delta E(7/2) - \Delta E(1/2)) = 0.1096 \text{ cm}^{-1} .$$

Mecanismo Judd

$$\Delta E(M) = - \frac{2}{3} \left(\frac{\zeta_{nl}}{E_P} \right)^2 M^2 \left\{ \frac{(B_o^2)^2}{25E_D} + \frac{20(B_o^4)^2}{396 E_G} + 0(B_o^6)^2 \right\}$$

$$\begin{aligned} E_P &= 32105 \text{ cm}^{-1} , \\ E_D &= 40574 \text{ cm}^{-1} , \\ \zeta_{nl} &= 1430 \text{ cm}^{-1} , \\ B_o^2 &= -297.742 \text{ cm}^{-1} , \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta E(7/2) &= -0.00318 \text{ cm}^{-1} , \\ \Delta E(1/2) &= -0.0000649 \text{ cm}^{-1} . \end{aligned}$$

$$\gamma_2 (\Delta E(7/2) - \Delta E(1/2)) = -0.00102 \text{ cm}^{-1} .$$

Ahora presentamos todos los resultados juntos

Mecanismos

| | | |
|-------------------------|----------|------------------|
| Wybourne(Relativista) | 0.05597 | em ⁻¹ |
| Lulek | 0.0017 | " |
| spin-spin(tercer orden) | 0.0016 | |
| Hutchison | 0.1096 | |
| Judd | -0.00102 | |
| total | 0.16615 | " |
| experimental | 0.1482 | " |

CAPITULO VIII: Discusión

Anomalia hiperfina

El gadolinio tiene dos isótopos estables con un número impar de nucleones; éstos son: ¹⁵⁵Gd. y ¹⁵⁷Gd. (ver punto 3.4).

La anomalía hiperfina se define así:

$$\frac{A_{155}}{A_{157}} = \frac{\mu_{155}}{\mu_{157}} (1 + \Delta)$$

Δ se anula, a menos que:

- i) Exista una densidad de electrones con una variación espacial en el núcleo.
- ii) El momento dipolar magnético del núcleo está diferentemente distribuido en cada isótopo.

La anomalía hiperfina ($\Delta \neq 0$) puede ser observada sólo si el momento dipolar nuclear μ y la constante de estructura hiperfina pueden ser medidas para ambos isótopos.

Lo que nosotros hicimos fue considerar la parte isotrópica de la interacción hiperfina, $\frac{A + 2B}{3}$ (ver próximo párrafo)

$$\frac{(A + 2B)^{155}}{(A + 2B)^{157}} = \frac{\mu_{155}}{\mu_{157}} (1 + \Delta),$$

nuestro resultado fue $\Delta = 0.0028$

Este valor de Δ puede ser afectado por efectos ~~de~~ los cuales pueden simular una anomalía hiperfina.

Estos son la estructura hiperfina magnética de segundo orden y el efecto Zeeman pseudo-nuclear, (ver A. Abragam y Bleaney 30, 18.1)

Nuestro resultado no fue investigado más allá.

Descomposición de la interacción hiperfina en la forma de operador tensorial.

La forma más general de interacción hiperfina viene dada por

$$H_{hyp} = (S_x, S_y, S_z) \begin{pmatrix} A_{xx} & A_{xy} & A_{yz} \\ A_{yx} & A_{yy} & A_{yz} \\ A_{zx} & A_{zy} & A_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I_x \\ I_y \\ I_z \end{pmatrix}$$

Este es un tensor simétrico que siempre puede ser expresado en sus ejes principales, tomando la forma diagonal

$$\begin{pmatrix} A & 0 & 0 \\ 0 & B & 0 \\ 0 & 0 & C \end{pmatrix}$$

Supondremos por simplicidad que $B=C$, que es el caso de nuestro interés

Haciendo uso de las siguientes relaciones

$$\begin{aligned}
 S_z &= S_1^0 & ; & & I_z &= I_1^0 \\
 \frac{S_x - iS_y}{\sqrt{2}} &= S_1^{-1} & ; & & \frac{I_x - iI_y}{\sqrt{2}} &= I_1^{-1} \\
 -\frac{S_x + iS_y}{\sqrt{2}} &= S_1^1 & ; & & -\frac{I_x + iI_y}{\sqrt{2}} &= I_1^1
 \end{aligned}$$

$$S_x I_x + S_y I_y = - (S_1^{-1} I_1^1 + S_1^1 I_1^{-1})$$

Primero descompondremos $S_z I_z$, usando la fórmula 1.16 de las tablas de Rotemberg.

$$\begin{aligned}
 |j_1 m_1 j_2 m_2\rangle &= \sum_{jm} (-)^{j_1 - j_2 - m} (2j+1)^{\frac{1}{2}} \begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j \\ m_1 & m_2 & -m \end{Bmatrix} |j_1 j_2 jm\rangle \\
 S_z I_z &= S_1^0 I_1^0 = |1010\rangle = \sum_{jm} (-)^{1-1-m} (2j+1)^{\frac{1}{2}} \begin{Bmatrix} 1 & 1 & j \\ 0 & 0 & -m \end{Bmatrix} |11 jm\rangle \\
 &= (-)^{1-1-0} (2 \cdot 0 + 1)^{\frac{1}{2}} \begin{Bmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{Bmatrix} |1100\rangle + \\
 &+ (-)^{1-1-0} (2 \cdot 1 + 1)^{\frac{1}{2}} \begin{Bmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{Bmatrix} |1110\rangle + \\
 &+ (-)^{1-1-0} (2 \cdot 2 + 1)^{\frac{1}{2}} \begin{Bmatrix} 1 & 1 & 2 \\ 0 & 0 & 0 \end{Bmatrix} |1120\rangle = \\
 &= -\frac{1}{\sqrt{3}} |1100\rangle + \sqrt{\frac{2}{3}} |1120\rangle
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 S_1^{-1} I_1^{-1} = |1-111\rangle &= \sum_{jm} (-)^{1-1-m} (2j+1)^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} 11j \\ -11-m \end{pmatrix} |11jm\rangle = \\
 &= (-)^{1-1-0} (2.0+1)^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} 110 \\ -110 \end{pmatrix} |1100\rangle + \\
 &+ (-)^{1-1-0} (2.1+1)^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} 111 \\ -110 \end{pmatrix} |1110\rangle + \\
 &+ (-)^{1-1-0} (2.2+1)^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} 112 \\ -110 \end{pmatrix} |1120\rangle = \\
 &= \frac{1}{\sqrt{3}} |1100\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}} |1110\rangle + \frac{1}{\sqrt{6}} |1120\rangle
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 S_1^{-1} I_1^{-1} = |111-1\rangle &= \sum_{jm} (-)^{1-1-m} (2j+1)^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} 11j \\ 1-1m \end{pmatrix} |11jm\rangle = \\
 &= (-)^{1-1-0} (2.0+1)^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} 110 \\ 1-10 \end{pmatrix} |1100\rangle = \\
 &+ (-)^{1-1-0} (2.1+1)^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} 111 \\ 1-10 \end{pmatrix} |1110\rangle + \\
 &+ (-)^{1-1-0} (2.2+1)^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} 112 \\ 1-10 \end{pmatrix} |1120\rangle = \\
 &= \frac{1}{\sqrt{3}} |1100\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} |1110\rangle + \frac{1}{\sqrt{6}} |1120\rangle
 \end{aligned}$$

La descomposición total nos da:

$$\begin{aligned}
 &= \frac{-A}{\sqrt{3}} T_0^0 + A \sqrt{\frac{2}{3}} T_2^0 - \frac{B}{\sqrt{3}} T_0^0 + \frac{B}{\sqrt{2}} T_1^0 - \frac{B}{\sqrt{6}} T_2^0 - \frac{B}{\sqrt{3}} T_0^0 + \\
 &- \frac{B}{\sqrt{2}} T_1^0 - \frac{B}{\sqrt{6}} T_2^0 \\
 &= -\frac{(A+2B)}{\sqrt{3}} T_0^0 + (A-B) \sqrt{\frac{2}{3}} T_2^0
 \end{aligned}$$

En el caso especial $A = B$, la interacción hiperfina se transforma en isotrópica.

$$= A T_0^0$$

Comparación con otros resultados

La razón entre los factores F_2^2 (ver capítulo II) de los dos isótopos del Gadolinio se encontró que era aproximadamente igual a la razón de sus momentos cuadrupolares

$$\frac{F_2^{2^{157}}}{F_2^{2^{155}}} \approx \frac{Q^{157}}{Q^{155}}$$

$$\left. \begin{aligned} F_2^{2^{157}} &= -3.1407 \text{ KH}_z \\ F_2^{2^{155}} &= -2.966 \text{ KH}_z \end{aligned} \right\} \text{ratio} = 1.059$$

$$\left. \begin{aligned} Q^{1^{155}} &= 24.9053 \text{ MH}_z \\ Q^{1^{157}} &= 26.5303 \text{ MH}_z \end{aligned} \right\} \text{ratio} = 1.065$$

R.H. Borchets y colaboradores (31) han medido las constantes F_2^2 (ellos la llaman B) para el Gd.³⁺ en Cd. F_2

Sus valores son

$$\begin{aligned} B^{157} &= -2.58 \pm 0.02 \text{ KHz} \\ B^{155} &= -2.54 \pm 0.02 \text{ KHz.} \end{aligned}$$

La razón de estas dos constantes es sólo 1,016. También si F_2^2 (o B para Borcherts) están realmente cerca del valor para el ion libre, tendríamos que hallar el mismo valor. Esto es también el caso para la constante de estructura hiperfina A.

Borcherts y colaboradores han medido también la constante $G_{\text{cub.}}$ (ellos la llaman A'). Nosotros no hemos podido determinar la constante $G_{\text{cub.}}$, pero sí hemos medido la constante F_2^0 la cual es el parámetro más importante del operador $G_{\text{cub.}}$.

| | <u>Our value</u> | <u>Borcherts et al.</u> |
|-----------|----------------------------------|--------------------------------|
| A^{155} | $12.5635 \pm 0.0003 \text{ MHz}$ | $12.841 \pm 0.001 \text{ MHz}$ |
| A^{157} | $16.4924 \pm 0.0005 \text{ MHz}$ | $16.856 \pm 0.001 \text{ MHz}$ |

Para estos parámetros nosotros esperamos que $^{157}A'/^{155}A'$ (or $^{157}F_2^0/^{155}F_2^0$) sea aproximadamente igual a $^{157}\mu/^{155}\mu$. Esto concuerda con nuestros resultados, $^{155}F_2^0 = -0.25 \pm 0.01 \text{ KHz}$ $^{155}A' = 0.0 \pm 0.2 \text{ KHz}$
 $^{157}F_2^0 = -0.34 \pm 0.03 \text{ KHz}$ $^{157}A' = 0.6 \pm 0.2 \text{ KHz}$

pero no se cumple en los resultados de Borcherts y colaboradores.

$$^{157}F_2^0/^{155}F_2^0 = 1.34 \text{ and } ^{157}\mu/^{155}\mu = 1.31,$$

Proporcionalidad de los mecanismos de separación espectroscópica de campo cero

Además de los mecanismos tratados, (ver capítulo VI) existen muchos otros mecanismos que contribuyen a la separación espectroscópica a campo cero en el estado fundamental del Gd^{3+} .

Las magnitudes de estos otros mecanismos fueron estimadas comparando nuestros resultados con los de Yuh Man Shing (5). Los mecanismos son proporcionales a la primera potencia de A_2^0 . Esta constante de proporcionalidad entre los resultados de

Shing y los nuestros fue hallada comparando los siguientes mecanismos:

| | <u>Nuestro trabajo</u> | <u>Shing</u> | <u>razón</u> |
|-------------|------------------------|--------------|--------------|
| Relativista | 0.07629 | -0.312 | -4.09 |
| Hutchison | 0.05597 | -0.228 | -4.07 |

Los siguientes mecanismos no fueron calculados, sino que fueron estimados usando como hecho que tendrán que ser 1/4.1 veces los encontrados por Shing.

| | <u>Este trabajo</u> | <u>Shing</u> |
|---|---------------------|--------------|
| Mecanismo envolviendo correlación electrostática de la int. de campo cristalino | 0.0122 | 0.05 |
| Lulek | 0.0017 | 0.007 |

Podemos ver que estas contribuciones no afectan los resultados hallados en el capítulo VII.

Registro de espectro ENDOR

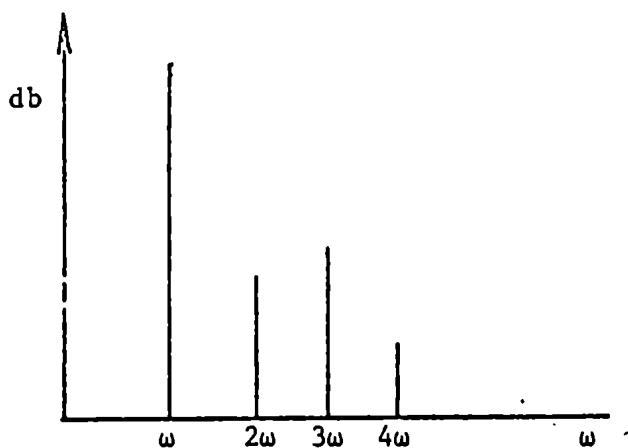
En esta sección quiero hacer mención de ciertas precauciones que deben ser tenidas en cuenta cuando se analiza un espectro ENDOR.

Cuando se registran espectros ENDOR es siempre un problema la aparición de líneas espureas que dificulta la interpretación de aquellos.

Algunas veces el sistema de radio-frecuencia (generador, amplificador, bobinas) produce distorsión en las señales y las armónicas superiores juegan un rol en la producción de transiciones. La eliminación de estas líneas puede hacerse observando el ancho de las mismas. Debido a que estamos barriendo la frecuencia,

el ancho de línea será $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}$, etc., cuándo detectamos la 2da., 3ra., etc. armónicas. Después de haber hecho esto, irradiaremos la muestra con el doble, triple, etc. de la frecuencia, hasta encontrar la frecuencia real de la transición.

Nosotros hemos observado la salida de nuestro sistema de radio-frecuencia con un analizador de frecuencias (ver figura).



Con el analizador de frecuencia pueden ser observadas las intensidades relativas de las armónicas superiores.

En nuestro experimento fueron observadas también las frecuencias debidas a las interacciones con los protones de las aguas vecinas (ver referencia (29)).

Estas líneas fueron eliminadas saturando diferentes transiciones y observando cuáles de ellas desaparecían.

También fue observada una línea a 30 MHz_2 debido a la frecuencia intermedia del sistema superheterodino.

Medidas auxiliares

Fue utilizada una muestra de DPPH para controlar el sistema de rotación del imán.

Se observó la señal única de esta sustancia mientras se rotaba el imán 360° .

Posteriormente estos valores fueron analizados con un programa de computadora que dio las componentes de Fourier.

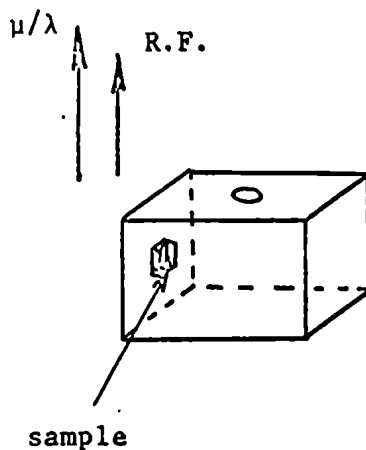
En este análisis hemos observado una componente de 180° con una amplitud de 1,7 KHz en frecuencia de protones.

Esta dependencia angular pudo ser debida a que la muestra no estuviese perfectamente ubicada en el centro del imán o a la existencia de materiales magnéticos en el dewar y cavidad resonante.

Otra razón de la aparición de este efecto la atribuimos a la imposibilidad de medir aquella variación angular en los valores en los cuales la modulación de campo era perpendicular al campo magnético exterior.

Esta variación en las medidas está fuera del error experimental.

El mejor arreglo experimental para este tipo de mediciones hubiera sido el uso de una cavidad modo TE 101, (ver figura.):



Control de las fórmulas

Prácticamente todas las fórmulas utilizadas en este trabajo fueron recalculadas. Al hacer esto fueron encontradas diferencias en la definición de

algunas constantes usadas en la literatura.

En este trabajo se ha usado la siguiente relación $B_2^0 = 2A_0^2 \langle r^2 \rangle$

Wybourne () omite el factor 2. Este autor también usa algunas veces la palabra potencial cuando se refiere a energía potencial.

Willensen y colaboradores (32) emplean una fórmula para la contribución relativista al desdoblamiento en campo nulo que es 2/3 de nuestro valor.

Wybourne omite el factor $\delta(J,J')\delta(M,M')$ en la fórmula nr.

Ref. (14).

Estos ejemplos nos dicen de la necesidad de un estricto control de las fórmulas empleadas.

El cálculo de los diferentes elementos de matriz ha sido realizado con el método de determinantes y con la técnica de operadores tensoriales. Con este último método el resultado se encuentra directamente, sin necesidad de conocer las funciones de onda.

Por otro lado el método de determinantes implica un enorme trabajo que algunas veces sólo es posible con la ayuda de una computadora.

Apéndice I : Programa de cuadrados mínimos

Este programa fue utilizado para ajustar los parámetros en el hamiltoniano de spin.

Seguidamente figura una lista ordenada en número de tarjetas, de la entrada del programa

- 1) Valor del spin electrónico S, valor del spin nuclear I, valor del spin nuclear de los ligandos (en caso de analizar endor en los ligandos, en otro caso poner cero), número total de parámetros en el hamiltoniano que deberán ser variados.

El programa convierte el valor de las frecuencias medidas a diferentes campos magnéticos, a un valor único de campo magnético. Para hacer esto el programa diagonaliza la matriz de energía para diferentes valores de campos magnéticos. En este punto hay que especificar el número de campos auxiliares

Número de transiciones posibles de ser medidas, número de direcciones en las cuales se ha medido, número de elementos de matriz (a este número debe sumarse dos para cada parámetro que no es sino el valor de la diagonal y el número de diagonales).

Ejemplo:

Extraído de un caso real para el Gd^{+++}

3.5, 1.5, 0, 7, 6, 10, 24, 1, 235

- 2) Valores iniciales de los parámetros que deben ser variados seguido de los parámetros conocidos

(todas las cantidades expresadas en MH_2)

Ejemplo: 16.4, 16.4, 26.6, - 0.000283, - 0.0295, 0.00013, 2.7876
 A B Q' F_2^0 F_2^2 g_N^{β} g^{β}

- 3) Valores de la variación con que deben ser ajustado los parámetros (generalmente un valor igual al 1% del valor inicial)

Ejemplo:

0.16, 0.16, 0.26, 0.000003, 0.00003, 0.0000013,

- 4) Esta tarjeta contiene unos y ceros según que el parámetro dependa o no del campo magnético (debido a que los parámetros son en general complejos, el número de unos y ceros será dos veces el número que figura en la primer carta

Ejemplo:

0, 0, 0, 0, 0, 1, 1, 0, 0, 0, 0, 0, 0,

- 5) Valores de los campos magnéticos auxiliares seguido del campo magnético central (expresados en gauss).

Ejemplo:

2475, 2625, 2775, 2925, 3175, 3475, 3625, 3775, 3925, 4175, 3325,

- 6) Números con los cuales identificamos los niveles de arriba en los cuales se producen las transiciones (ver capítulo V).
Los niveles de energía son numerados de abajo hacia arriba asignando también un número a las transiciones

Ejemplo: 32, 31, 30, 28, 27, 26, 24, 22, 23, 20, 18, 19, 16, 14, 15,
12, 10, 11, 8, 7, 6, 4, 3, 2,

- 7) Números de los niveles de abajo donde se producen las transiciones

Ejemplo: 31, 30, 29, 27, 25, 25, 22, 21, 18, 17, 17, 14, 13, 13,
10, 9, 9, 7, 5, 5, 3, 2, 1,

8) Elementos de matriz

Ejemplo: En nuestro caso la matriz de energía consiste en 32 filas y 32 columnas.

Las 32 columnas están numeradas desde cero hasta 31.

Tomemos al término cuadrupolar como ejemplo que nos da sólo términos diagonales en la matriz de energía

Esto se indica en la entrada del programa 1,0, que indica que el elemento tiene una sola diagonal y que ésta es la primera. Luego se pondrán los 32 elementos de matriz. Lo mismo deberá hacerse para los restantes elementos

9) Número de frecuencias medidas

Ejemplo: 77,

10) Número de las transiciones medidas

Ejemplo: 1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 4, 4, ...

11) Valores de los campos magnéticos en que fueron medidas las frecuencias precedentes (En el mismo orden y expresados en Gauss)

Ejemplo:

H_1, H_2, H_3, \dots

12) Valores de las frecuencias medidas (Expresadas en MH_2)

Ejemplo:

$\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4,$

Resultados: En la salida del programa figuran

- 1) Las frecuencias medidas
- 2) Las frecuencias calculadas
- 3) La diferencia entre las frecuencias medidas y calculadas
- 4) Los valores de los parámetros con el error
- 5) Un diagrama de correlación entre los parámetros que indica cual es el efecto de la variación de uno de los parámetros sobre otro de ellos.
- 6) Un histograma de las desviaciones de las frecuencias calculadas y medidas.

Apéndice II

Cálculo de la probabilidad relativa de transición de las líneas ENDOR con los casos $c \perp H$, $c //$ radio frecuencia y $c \perp H$, $c \perp$ radio frecuencia.

Los coeficientes de mezcla son calculados como sigue

$$\begin{aligned}
 \mathcal{H}|\psi_1\rangle &= E_1 |\psi_1\rangle, \\
 \langle 1|\mathcal{H}|\psi_1\rangle &= E_1 \langle 1|\psi_1\rangle, \\
 c_{11}\langle 1|\mathcal{H}|1\rangle + c_{13}\langle 1|\mathcal{H}|3\rangle &= c_{11}E_1 \langle 1|1\rangle, \\
 c_{11}(Q'-E_1) + c_{13}B'\frac{\sqrt{3}}{2} &= 0 \\
 c_{11}^2 + c_{13}^2 &= 1 \\
 c_{11} &= \frac{B'\frac{\sqrt{3}}{2}}{\{(E_1-Q') + (B'\frac{\sqrt{3}}{2})^2\}^{\frac{1}{2}}} \quad ;
 \end{aligned}$$

En una forma similar son hallados los otros coeficientes. La probabilidad de transición viene dada por.

$$\langle \psi_i | O_p | \psi_j \rangle^2 = P_{ij},$$

donde $O_p \propto I_z \sin \omega t$ para el caso $c \perp H$, $c // r.f.$

y $O_p \propto I_y = \frac{1}{2i} (I_+ - I_-) \sin \omega t$ para $c \perp H$, $c \perp r.f.$

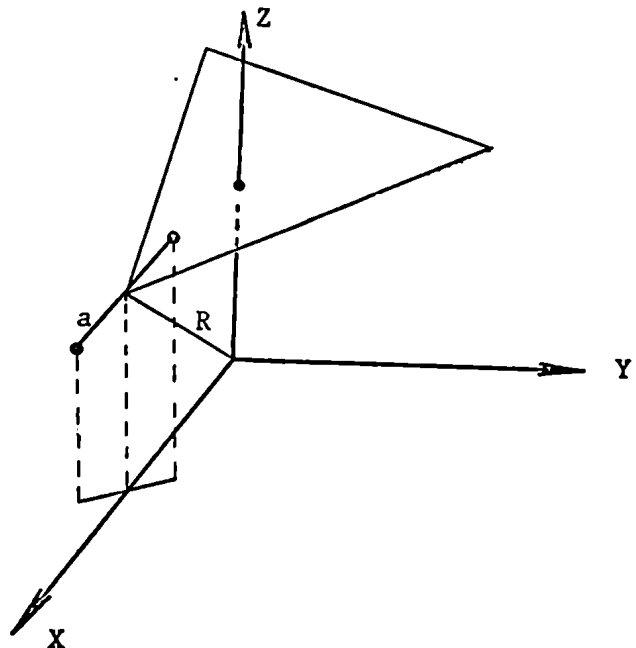
Ejemplo, cálculo de P_{12} para el caso $c \perp H$, $c // r.f.$

$$\begin{aligned} P'_{12} &= c_{11} \langle 1 | + c_{13} \langle 3 | I_z | c_{22} | 2 \rangle + c_{24} | 4 \rangle = \\ &= c_{11} c_{22} \langle 1 | I_z | 2 \rangle + c_{11} c_{24} \langle 1 | I_z | 4 \rangle + c_{13} c_{22} \langle 3 | I_z | 2 \rangle + \\ &+ c_{13} c_{24} \langle 3 | I_z | 4 \rangle = \\ &= c_{11} c_{22} \times \frac{3}{2} + c_{13} c_{24} \times \frac{1}{2}. \end{aligned}$$

Apéndice III

Veremos que no existe ninguna rotación alrededor del eje trigonal que pueda hacer cero la parte imaginaria del potencia cristalino, ver (ref. 27)

Para demostrarlo consideramos un 'bar-bell' con las siguientes coordenadas.



Las coordenadas de las cargas son

$$x = \frac{2R \pm a}{\sqrt{6}}$$

$$y = \pm \frac{a}{\sqrt{2}}$$

$$z = \frac{R \pm a}{\sqrt{3}}$$

Ahora rotamos un ángulo ϕ alrededor del eje z trigonal

$$(x', y', z') = \begin{pmatrix} \cos\phi & \sin\phi & 0 \\ -\sin\phi & \cos\phi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} (2R \pm a)/\sqrt{6} \\ \pm a/\sqrt{2} \\ (R \pm a)/\sqrt{3} \end{pmatrix}$$

$$x' = (2R \pm a)/\sqrt{6} \cos\phi \pm \frac{a}{\sqrt{2}} \sin\phi$$

$$y' = -(2R \pm a)/\sqrt{6} \sin\phi \pm \frac{a}{\sqrt{2}} \cos\phi$$

$$z' = (R \pm a)/\sqrt{3}$$

La parte imaginaria del campo cristalino es debida a los siguientes términos, (ver ref. 28):

$$Y_4^3 = \frac{\sqrt{70}}{4} \times \frac{(3x^2 - y^2)(yz)}{r^4}$$

$$Y_6^3 = \frac{\sqrt{210}}{16} \times \frac{(8z^2 - 3x^2 - 3y^2)(3x^2 - y^2)(yz)}{r^6}$$

$$Y_6^6 = \frac{\sqrt{462}}{32} \times \frac{(3x^2 - y^2)(x^2 - 3y^2)(2xy)}{r^6}$$

Estas tres expresiones tienen un término común que es $(3x^2 - y^2)$.

Buscaremos un ángulo ϕ que haga nulo este término.

$$\begin{aligned}
 & 3 \left\{ \frac{(2R-a)}{\sqrt{6}} \cos\phi + \frac{a}{\sqrt{2}} \sin\phi \right\}^2 + 3 \left\{ \frac{(2R+a)}{\sqrt{6}} \cos\phi - \frac{a}{\sqrt{2}} \sin\phi \right\}^2 - \\
 & - \left\{ -\frac{(2R-a)}{\sqrt{6}} \sin\phi + \frac{a}{\sqrt{2}} \cos\phi \right\}^2 - \left\{ -\frac{(2R+a)}{\sqrt{6}} \sin\phi - \frac{a}{\sqrt{2}} \cos\phi \right\}^2 = 0 \\
 & = 3 \frac{(2R-a)^2}{6} \cos^2\phi + \frac{3a^2}{2} \sin^2\phi + \frac{6}{\sqrt{6}\sqrt{2}} (2R-a)(a) \cos\phi \sin\phi + \\
 & + 3 \frac{(2R+a)^2}{6} \cos^2\phi + \frac{3a^2}{2} \sin^2\phi - \frac{6}{\sqrt{6}\sqrt{2}} (2R+a)a \cos\phi \sin\phi - \\
 & - \frac{a^2}{2} \cos^2\phi - \frac{(2R-a)^2}{6} \sin^2\phi + 2 \frac{(2R-a)}{\sqrt{6}\sqrt{2}} \cos\phi \sin\phi - \\
 & - \frac{a^2}{2} \cos^2\phi - \frac{(2R+a)^2}{6} \sin^2\phi - \frac{2(2R+a)}{\sqrt{2}\sqrt{6}} a \cos\phi \sin\phi = \\
 & \cos^2\phi \left\{ \frac{3}{6} (4R^2+a^2-4Ra) + \frac{3}{6} (4R^2+a^2+4Ra) - a^2 \right\} + \\
 & \sin^2\phi \left\{ 3a^2 - \frac{1}{6} (4R^2+a^2-4Ra) - \frac{1}{6} (4R^2+a^2+4Ra) \right\} + \\
 & \sin\phi \cos\phi \left\{ \frac{6}{\sqrt{6}\sqrt{2}} (2Ra-a^2) - \frac{6}{\sqrt{6}\sqrt{2}} (2Ra+a^2) + \frac{2}{\sqrt{6}\sqrt{2}} (2Ra-a^2) - \frac{2}{\sqrt{2}\sqrt{6}} (2Ra+a^2) \right\} \\
 & = \cos^2\phi \{4R^2\} + \sin^2\phi \left\{ -\frac{4}{3} R^2 - \frac{4}{3} Ra + 3a^2 \right\} + \sin\phi \cos\phi \left\{ \frac{8}{\sqrt{3}} a^2 \right\} = 0
 \end{aligned}$$

En consecuencia no existe ningún ángulo ϕ el que pueda hacer cero la parte imaginaria del potencial cristalino.

Para el caso particular con $a = 0$ la expresión se convierte en:

$$\cos^2\phi 4R^2 + \sin^2\phi \left(-\frac{4}{3}\right) R^2 = 0 \quad \frac{\sin\phi}{\cos\phi} = \pm\sqrt{3} \quad \rightarrow \quad \phi = \pm 120^\circ.$$

También 'y' es común en las expresiones de Y_4^3, Y_6^3, Y_6^6 .

Luego para $y = 0$ la parte imaginaria se anula dando el ángulo $\phi = 0$.

Apéndice IV: Programa de computación para calcular la intensidad
relativa de las líneas de R.P.E.

Este programa calcula:

- 1) La población Boltzmann de todos los niveles de energía para diferentes valores de temperatura y campo magnético.
- 2) La intensidad de transición con la siguiente expresión:

$$\text{Intensity} = \{(N_i - N_{i+1})/NTOT\} \times |\langle M | S_+ | M-1 \rangle|^2$$

donde N_i = población del i ésimo nivel

NTOT = población total

Apéndice V: Elementos de matriz de diferentes operadores

| | $\langle \pm 7/2, m \pm 7/2, m \rangle$ | $\langle \pm 5/2, m \pm 5/2, m \rangle$ | $\langle \pm 3/2, m \pm 3/2, m \rangle$ | $\langle \pm 1/2, m \pm 1/2, m \rangle$ | |
|--------------------|---|---|---|---|-------------------------------------|
| T_2^0 | +21 | +3 | -9 | -15 | |
| T_4^0 | +420 | -780 | -180 | +540 | |
| T_6^0 | 1260 | -6300 | 11.340 | -6300 | |
| | | | | | $\langle -1/2, m -7/2, m \rangle$ |
| | $\langle 7/2, m 1/2, m \rangle$ | $\langle 5/2, m -1/2, m \rangle$ | $\langle 3/2, m -3/2, m \rangle$ | $\langle 1/2, m -5/2, m \rangle$ | |
| $T_4^3 - T_4^{-3}$ | $24\sqrt{35}$ | $48\sqrt{5}$ | 0 | $-48\sqrt{5}$ | $-24\sqrt{35}$ |
| $T_6^3 - T_6^{-3}$ | $288\sqrt{35}$ | $-1008\sqrt{5}$ | 0 | $1008\sqrt{5}$ | $-288\sqrt{35}$ |
| | | | | | |
| | $\langle 7/2, m -5/2, m \rangle$ | $\langle 5/2, m -7/2, m \rangle$ | | | |
| $T_6^6 + T_6^{-6}$ | $720\sqrt{7}$ | $720\sqrt{7}$ | | | |

$$\langle \frac{7}{2}, \frac{3}{2} || \frac{7}{2}, \frac{3}{2} \rangle \langle \frac{7}{2}, -\frac{1}{2} || \frac{3}{2}, -\frac{1}{2} \rangle \langle \frac{7}{2}, \frac{3}{2} || \frac{7}{2}, -\frac{3}{2} \rangle \langle \frac{5}{2}, \frac{3}{2} || \frac{5}{2}, \frac{3}{2} \rangle \langle \frac{5}{2}, -\frac{1}{2} || \frac{5}{2}, -\frac{1}{2} \rangle \langle \frac{5}{2}, \frac{3}{2} || \frac{5}{2}, -\frac{3}{2} \rangle$$

| | | | | | | | | |
|-----------|-------|-------|--------|--------|--------|--------|-------|-------|
| $S^3 I_z$ | 78.75 | 26.25 | -26.25 | -78.75 | -56.25 | -18.75 | 18.75 | 56.25 |
| $S^2 I^2$ | 63 | -63 | -63 | 63 | +9 | -9 | -9 | 9 |

$$\langle \frac{3}{2}, \frac{3}{2} || \frac{3}{2}, \frac{3}{2} \rangle \langle \frac{3}{2}, \frac{1}{2} || \frac{3}{2}, \frac{1}{2} \rangle \langle \frac{3}{2}, -\frac{1}{2} || \frac{3}{2}, -\frac{1}{2} \rangle \langle \frac{3}{2}, \frac{3}{2} || \frac{3}{2}, -\frac{3}{2} \rangle \langle \frac{1}{2}, \frac{1}{2} || \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \rangle \langle \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} || \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \rangle \langle \frac{1}{2}, \frac{3}{2} || \frac{1}{2}, \frac{3}{2} \rangle$$

| | | | | | | | | |
|-----------|--------|--------|-------|-------|--------|--------|-------|-------|
| $S^3 I_z$ | -78.75 | -26.25 | 26.25 | 78.75 | -33.75 | -11.25 | 11.25 | 33.75 |
| $S^2 I^2$ | -27 | 27 | 27 | -27 | -45 | 45 | 45 | -45 |

$$\langle -\frac{1}{2}, \frac{3}{2} || -\frac{1}{2}, \frac{3}{2} \rangle \langle -\frac{1}{2}, \frac{1}{2} || -\frac{1}{2}, \frac{1}{2} \rangle \langle -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2} || -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \rangle \langle -\frac{1}{2}, \frac{3}{2} || -\frac{1}{2}, -\frac{3}{2} \rangle \langle \frac{3}{2}, \frac{1}{2} || \frac{3}{2}, \frac{1}{2} \rangle \langle \frac{3}{2}, -\frac{1}{2} || \frac{3}{2}, -\frac{1}{2} \rangle \langle \frac{3}{2}, \frac{3}{2} || \frac{3}{2}, -\frac{3}{2} \rangle$$

| | | | | | | | | |
|-----------|-------|-------|--------|--------|-------|-------|--------|--------|
| $S^3 I_z$ | 33.75 | 11.25 | -11.25 | -33.75 | 78.75 | 26.25 | -26.25 | -78.75 |
| $S^2 I^2$ | -45 | 45 | 45 | -45 | -27 | 27 | 27 | -27 |

$$\langle \frac{5}{2}, \frac{3}{2} || \frac{5}{2}, \frac{3}{2} \rangle \langle \frac{5}{2}, \frac{1}{2} || \frac{5}{2}, \frac{1}{2} \rangle \langle \frac{5}{2}, -\frac{1}{2} || \frac{5}{2}, -\frac{1}{2} \rangle \langle \frac{5}{2}, \frac{3}{2} || \frac{5}{2}, -\frac{3}{2} \rangle \langle \frac{7}{2}, \frac{1}{2} || \frac{7}{2}, \frac{1}{2} \rangle \langle \frac{7}{2}, -\frac{1}{2} || \frac{7}{2}, -\frac{1}{2} \rangle \langle \frac{7}{2}, \frac{3}{2} || \frac{7}{2}, -\frac{3}{2} \rangle$$

| | | | | | | | | |
|-----------|-------|-------|--------|--------|--------|--------|-------|-------|
| $S^3 I_z$ | 56.25 | 18.75 | -18.75 | -56.25 | -78.75 | -26.25 | 26.25 | 78.75 |
| $S^2 I^2$ | 9 | -9 | -9 | 9 | -63 | -63 | -63 | 63 |

$$\langle M, 3/2 || M, 3/2 \rangle \quad \langle M, 1/2 || M, 1/2 \rangle \quad \langle M, -1/2 || M, -1/2 \rangle \quad \langle M, -3/2 || M, -3/2 \rangle$$

$$I_z^2 \quad 1 \quad -1 \quad -1 \quad 1$$

$$\left\langle \frac{7}{2}, \frac{3}{2} || \frac{7}{2}, \frac{3}{2} \right\rangle \left\langle \frac{7}{2}, \frac{1}{2} || \frac{7}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \left\langle \frac{7}{2}, -\frac{1}{2} || \frac{7}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \left\langle \frac{7}{2}, -\frac{3}{2} || \frac{7}{2}, -\frac{3}{2} \right\rangle \left\langle \frac{5}{2}, \frac{3}{2} || \frac{5}{2}, \frac{3}{2} \right\rangle \left\langle \frac{5}{2}, \frac{1}{2} || \frac{5}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \left\langle \frac{5}{2}, -\frac{1}{2} || \frac{5}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \left\langle \frac{5}{2}, -\frac{3}{2} || \frac{5}{2}, -\frac{3}{2} \right\rangle$$

$$S_z I_z \quad 5.25 \quad 1.75 \quad -1.75 \quad -5.25 \quad 3.75 \quad 1.25 \quad -1.25 \quad -3.75$$

$$S_z \quad 7/2 \quad 7/2 \quad 7/2 \quad 7/2 \quad 5/2 \quad 5/2 \quad 5/2 \quad 5/2$$

$$I_z \quad 3/2 \quad 1/2 \quad -1/2 \quad -3/2 \quad 3/2 \quad 1/2 \quad -1/2 \quad -3/2$$

$$\left\langle \frac{3}{2}, \frac{3}{2} || \frac{3}{2}, \frac{3}{2} \right\rangle \left\langle \frac{3}{2}, \frac{1}{2} || \frac{3}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \left\langle \frac{3}{2}, -\frac{1}{2} || \frac{3}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \left\langle \frac{3}{2}, -\frac{3}{2} || \frac{3}{2}, -\frac{3}{2} \right\rangle \left\langle \frac{1}{2}, \frac{3}{2} || \frac{1}{2}, \frac{3}{2} \right\rangle \left\langle \frac{1}{2}, \frac{1}{2} || \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \left\langle \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} || \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \left\langle \frac{1}{2}, -\frac{3}{2} || \frac{1}{2}, -\frac{3}{2} \right\rangle$$

$$S_z I_z \quad 2.25 \quad 0.75 \quad -0.75 \quad -2.25 \quad 0.75 \quad 0.25 \quad -0.25 \quad -0.75$$

$$S_z \quad 3/2 \quad 3/2 \quad 3/2 \quad 3/2 \quad 1/2 \quad 1/2 \quad 1/2 \quad 1/2$$

$$I_z \quad 3/2 \quad 1/2 \quad -1/2 \quad -3/2 \quad 3/2 \quad 1/2 \quad -1/2 \quad -3/2$$

$$\langle 7/2 || 7/2 \rangle \quad \langle 5/2 || 5/2 \rangle \quad \langle 3/2 || 3/2 \rangle \quad \langle 1/2 || 1/2 \rangle,$$

$$S_z^3 \quad 42.875 \quad 15.625 \quad 3.375 \quad 0.125$$

$$S_z^5 \quad 525.21875 \quad 97.65625 \quad 7.59375 \quad 0.03125$$

Apéndice VI

Momento cuadrupolar eléctrico: Consideremos la interacción eléctrica entre los protones de un núcleo y un grupo de cargas eléctricas ubicadas exteriormente. Esta distribución de cargas producirá un potencial $V(r)$. La energía potencial electrostática del i ésimo protón será entonces $eV(r)$, tomando el origen de coordenadas en el centroide de la distribución de carga nuclear. El operador de energía electrostática del núcleo es:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_e &= \sum_i e V(r_i) \\ &= e \sum_i \left[V(0) + \sum_{\mu=1}^{\xi} \left(\frac{\partial V}{\partial x_{\mu}} \right)_0 x_{\mu i} + \frac{1}{2} \sum_{\mu, \nu} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_{\mu} \partial x_{\nu}} \right)_0 x_{\mu i} x_{\nu i} + \dots \right] \end{aligned} \quad (1)$$

donde e es la carga de un protón y $x_{\mu i}$ se extiende para las coordenadas x, y, z de todos los protones.

Para encontrar el corrimiento de energía del sistema nuclear en un estado

αI tendremos que calcular el siguiente elemento de matriz $\langle \alpha I m' | \mathcal{H}_e | \alpha I m \rangle$.

El término constante $V(0)$ no necesita ser considerado, ya que produce un corrimiento igual para todos los niveles de energía.

Términos en x_k tienen paridad impar y no contribuyen en los elementos de matriz diagonales en αI ; podríamos decir en forma equivalente que esto es debido a que el núcleo no puede tener un momento dipolar eléctrico permanente.

Esto proviene de la no existencia de ninguna base física para diferenciar el comportamiento de un sistema nuclear aislado con configuraciones espaciales

r_1, r_2, \dots y $-r_1, r_2, \dots$

Consecuentemente existe un número cuántico paridad y la función de onda

$\Psi(\dots | \alpha I m)$ puede cambiar o no de signo cuando se va de una configuración a la otra.

También es claro que la paridad de $\Psi(\dots | \alpha I m)$ es independiente de m , ya

que el operador desplazamiento es invariante bajo reflexiones a través del origen. En consecuencia

$$= \bar{\psi} (\dots -r_i \dots | \alpha I m) \psi (\dots -r_i \dots | \alpha I m);$$

$$\bar{\psi} (\dots r_i \dots | \alpha I m') \psi (\dots r_i \dots | \alpha I m) =$$

El producto tiene paridad par

El término de segundo orden en la ecuación (1) es la interacción cuadrupolar que interesa en esta discusión.

$$\mathcal{H}_Q = \frac{1}{2} \sum_{i\mu\nu} e \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_\mu \partial x_\nu} \right)_0 x_{\mu i} x_{\nu i}$$

El campo eléctrico es producido por cargas que están fuera del núcleo; luego, tendrá que ser satisfecha la ecuación de Laplace.

$$\mathcal{H}_Q = \frac{e}{12} \left[2 \left(\frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \right)_0 - \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} \right)_0 - \left(\frac{\partial^2 V}{\partial y^2} \right)_0 \right] \sum_i (2z_i^2 - x_i^2 - y_i^2)$$

$$\langle \alpha I m | \mathcal{H}_Q | \alpha I m \rangle = \frac{e}{12} \left[2 \left(\frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \right)_0 - \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} \right)_0 - \left(\frac{\partial^2 V}{\partial y^2} \right)_0 \right] \cdot \langle \alpha I m | \sum_i (2z_i^2 - x_i^2 - y_i^2) | \alpha I m \rangle$$

pero

$$2 \left(\frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \right)_0 - \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} \right)_0 - \left(\frac{\partial^2 V}{\partial y^2} \right)_0 = 3 \left(\frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \right)_0$$

luego

$$\langle \alpha I m | \mathcal{H}_Q | \alpha I m \rangle = \frac{1}{2} e \left(\frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \right)_0 \langle \alpha I m | \sum_i (3z_i^2 - r_i^2) | \alpha I m \rangle$$

esto puede ser relacionado con los elementos de matriz de $3I_z^2 - I^2$

$$Q = \langle \alpha II | \sum_i (3z_i^2 - r_i^2) | \alpha II \rangle$$

y obtenemos

$$(\alpha I m | \mathcal{H}_Q | \alpha I m) = \frac{1}{2} e \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \frac{Q}{I(2I-1)} \{3m^2 - I(I+1)\}$$

$$V = \frac{B_o^2 C_o^2}{-e} ,$$

si ahora ponemos $V = \frac{B_o^2 C_o^2}{-e}$, que es el potencial de los electrones

$$V = -2 \frac{A_2^o}{e} \langle r^2 \rangle \frac{1}{2} \sum_i (2z_i^2 - x_i^2 - y_i^2)$$

$$\frac{\partial^2 V}{\partial z^2} = -4 \frac{A_2^o}{e} .$$

sustituyendo

$$(\alpha I m | \mathcal{H}_Q | \alpha I m) = - \frac{A_2^o \cdot Q}{I(2I-1)} \{3m^2 - I(I-1)\} ,$$

Esto se escribe habitualmente como:

$$Q' = - \frac{3A_2^o Q (1-\gamma_\infty)}{I(2I-1)} \{m^2 - \frac{1}{3} I(I-1)\}$$

$(1-\gamma_\infty)$ = factor de Sternheimer ('antishielding').

Apéndice VII: Derivación del elemento de matriz de H_{SS} con el método de determinantes, en la base de funciones $|L, S, M_L, M_S\rangle$

El elemento de matriz que estamos buscando es:

$$\langle {}^8S, 0, 7/2 | \mathcal{H}_{SS} | {}^6D, 1, 5/2 \rangle,$$

donde

$$\mathcal{H}_{SS} = \frac{g^2 \beta^2}{4\pi\mu_0} \sum_{i>j=1}^7 (\bar{S}(i) \cdot \bar{V}(i)) (\bar{S}(j) \cdot \bar{V}(j)) \times \frac{1}{r(i,j)},$$

Las funciones de onda son:

$$| {}^8S, 0, 7/2 \rangle = (3, 2, 1, 0, -1, -2, -3),$$

$$\begin{aligned} | {}^6D, 1, 5/2 \rangle = \frac{1}{\sqrt{21}} \{ & -\sqrt{3/5} (3, 2, 1, 0, -1, -\bar{1}, -3) - \sqrt{2} (3, 2, 1, 0, \bar{0}, -2, -3) + \\ & + \sqrt{2} (3, 2, 1, \bar{1}, -1, -2, -3) + \sqrt{3/5} (3, 2, \bar{2}, 0, -1, -2, -3) + \\ & + 5(3, \bar{3}, 1, 0, -1, -2, -3) - 5(3, 2, 1, 0, -1, -2, -\bar{2}) \}. \end{aligned}$$

Utilizando el procedimiento de Condon y Shortley (pag. 173) encontramos:

$$\begin{aligned} \langle {}^8S, 0, 7/2 | \mathcal{H}_{SS} | {}^6D, 1, 5/2 \rangle = & \\ & \left\{ \sum_{k=3,2,1,0,-1,-3} (k, -2 | h_{SS} | k, -\bar{1}) - (k, -2 | h_{SS} | -\bar{1}, k) \right\} \times -\sqrt{3/5} + \\ & + \left\{ \sum_{k=3,2,1,0,-2,-3} (k, -1 | h_{SS} | k, \bar{0}) - (k, -1 | h_{SS} | \bar{0}, k) \right\} \times -\sqrt{2} + \\ & + \left\{ \sum_{k=3,2,1,-1,-2,-3} (k, 0 | h_{SS} | k, \bar{1}) - (k, 0 | h_{SS} | \bar{1}, k) \right\} \times \sqrt{2} + \\ & + \left\{ \sum_{k=3,2,0,-1,-2,-3} (k, 1 | h_{SS} | k, \bar{2}) - (k, 1 | h_{SS} | \bar{2}, k) \right\} \times \sqrt{3/5} + \\ & + \left\{ \sum_{k=3,1,0,-1,-2,-3} (k, 2 | h_{SS} | k, \bar{3}) - (k, 2 | h_{SS} | \bar{3}, k) \right\} \times 5 + \\ & + \left\{ \sum_{k=3,2,1,0,-1,-2} (k, -3 | h_{SS} | k, -\bar{2}) - (k, -3 | h_{SS} | -\bar{2}, k) \right\} \times -5; \end{aligned}$$

donde h_{ss} representa

$$h_{ss} = \frac{1}{2} \cdot \frac{g^2 \beta^2}{4\pi\mu_0} \cdot S_z(1) \cdot S_+(2) \times \nabla_z(1) \times (\nabla_x(2) - i\nabla_y(2)) \times \frac{1}{r_{12}}$$

para los elementos de matriz de la izquierda, y la misma expresión cambiando el (1) y el (2), para los de la derecha.

Escribimos el gradiente de tal forma que transforme de acuerdo con los armónicos esféricos de rango 1.

$$\nabla_z = \nabla_1^0$$

$$\nabla_x - i\nabla_y = \sqrt{2} \nabla_1^{-1}$$

Usando la identidad $\bar{\nabla} = \frac{1}{2}[\nabla^2, \bar{r}]$ (ver final de este apéndice) puede mostrarse que es correcta la siguiente expresión.

$$\begin{aligned} & \nabla_1^0(1) \times (\sqrt{2} \times \nabla_1^{-1}(2)) \times \frac{1}{r_{(1,2)}} = \\ r(1) < r(2) & = -4\pi \times \sum_{\ell=1}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{\ell} (-1)^m \times \frac{(\ell^2 - m^2)(\ell+m+1)(\ell+m+2)}{(2\ell-1)(2\ell+3)} \times Y_{\ell-1}^m(1) \times Y_{\ell+1}^{-m-1}(2) \times \frac{r(1)^{\ell-1}}{r(2)^{\ell+2}} \quad (2) \end{aligned}$$

or

$$r(2) < r(1) = 4\pi \times \sum_{\ell=1}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{\ell} (-1)^m \times \frac{(\ell+1)^2 - m^2}{(2\ell-1)(2\ell+3)} \times \frac{(\ell-m)(\ell-m-1)}{(2\ell-1)(2\ell+3)} \times Y_{\ell+1}^m(1) \times Y_{\ell-1}^{-m-1}(2) \times \frac{r(2)^{\ell-1}}{r(1)^{\ell+2}} \quad (3)$$

Seguidamente introducimos las integrales de Marvin (Phys. Rev., 7) (1947) 102).

$$\begin{aligned} & \int_0^{\infty} dr(1) R_{4f}^2(r(1)) \frac{1}{r(1)^3} \int_0^{r(1)} dr(2) R_{4f}^2(r(2)) = 4M^{(0)} \\ & \int_0^{\infty} dr(1) R_{4f}^2(r(1)) \frac{1}{r(1)^5} \int_0^{r(1)} dr(2) R_{4f}^2(r(2)) r(2)^2 = 4M^{(2)} \\ & \int_0^{\infty} dr(1) R_{4f}^2(r(1)) \frac{1}{r(1)^7} \int_0^{r(1)} dr(2) R_{4f}^2(r(2)) r(2)^4 = 4M^{(4)} \end{aligned}$$

donde $\frac{1}{r} R_{4f}(r)$ es la función de onda radial 4f.

En realidad este cálculo no fue hecho en esta forma, ya que es muy tedioso; el valor del elemento de matriz fue tomado del trabajo de Yuh Han Shing(5)

$$\begin{aligned} \langle {}^8S, 0, 7/2 | \mathcal{H}_{SS} | {}^6D, 1, 5/2 \rangle = \\ = -\sqrt{70} \left(-\frac{6}{5} M^{(0)} + \frac{24}{25} M^{(2)} + \frac{12}{11} M^{(4)} \right). \end{aligned}$$

Este resultado fue verificado con la técnica de operadores tensoriales.

$$\begin{aligned} \langle \ell^n \alpha S, L, J, M | \mathcal{H}_{SS} | \ell^n \alpha' L', L', J', M' \rangle = \\ = (-)^{S'+L+J} \cdot \delta(J, J') \delta(M, M') \begin{Bmatrix} S & S' & 2 \\ L' & L & J \end{Bmatrix} \cdot \\ \langle \ell^n \alpha SL | \mathcal{H}_{SS} | \ell^n \alpha' S' L' \rangle, \end{aligned}$$

donde

$$\begin{aligned} \langle \ell^n \alpha SL | \mathcal{H}_{SS} | \ell^n \alpha' S' L' \rangle = \\ = 4 \cdot (-)^{S+L+S'+L'+1} \sum_{k=\text{odd}}^{2\ell-1} [5k(k+1)(2k+1)(2k-1)(2k+3)]^{\frac{1}{2}} \cdot \\ \cdot \langle \ell || C^{(k-1)} || \ell \rangle \langle \ell || C^{(k+1)} || \ell \rangle M^{(k-1)} \cdot \\ \cdot \sum_{\alpha'' S'' L''} \langle \ell^n \alpha SL | V^{(1, k-1)} | \ell^n \alpha'' S'' L'' \rangle \langle \ell^n \alpha' S' L' | V^{(1, k+1)} | \ell^n \alpha'' S'' L'' \rangle \cdot \\ \cdot \begin{Bmatrix} S & S' & 2 \\ 1 & 1 & S'' \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} L' & L & 2 \\ k-1 & k+1 & L'' \end{Bmatrix}, \end{aligned}$$

donde

$$\begin{aligned} \langle \ell^n \alpha SL | V^{(1, x)} | \ell^n \alpha' S' L' \rangle = \\ = n [s(s+1)(2s+1)]^{\frac{1}{2}} ([S, L, S', L'])^{\frac{1}{2}} \cdot \\ \cdot \sum_{\Psi} (-)^{\bar{S}+\bar{L}+S+L+ s+x+1} \begin{pmatrix} S & S' & 1 \\ s & s & \bar{S} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} L & L' & x \\ \ell & \ell & \bar{L} \end{pmatrix} \end{aligned}$$

$$\cdot \langle \ell^n \alpha_{SL} \{ | \ell^{n-1} \bar{\psi} (\bar{\alpha} \bar{S} \bar{L}) \ell; SL \rangle \langle \ell^{n-1} \bar{\psi} (\bar{\alpha} \bar{S} \bar{L}) \ell; S' L' \} | \ell^n \alpha' S' L' \rangle.$$

Para $k = 1$, $Gd^{3+} (f^7)$ nosotros tenemos:

$$\langle f^7, \alpha, \frac{7}{2}, 0 | | v^{(1,0)} | | f^7, \alpha', S', L' \rangle.$$

El único elemento de matriz no nulo será para $L' = 0$

$$\begin{aligned} & \langle f^7, \alpha, \frac{7}{2}, 0 | | v^{(1,0)} | | f^7, \alpha', \frac{7}{2}, 0 \rangle = \\ & = 7 [\frac{1}{2} (\frac{1}{2} + 1) (2 \frac{1}{2} + 1)]^{\frac{1}{2}} (2 \frac{7}{2} + 1) (2, 0 + 1). \\ & \cdot \sum (-)^{\bar{S} + \bar{L} + \frac{7}{2} + 0 + 3 + \frac{1}{2} + 0 + 1} \begin{Bmatrix} 7/2 & 7/2 & 1 \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \bar{S} \end{Bmatrix} \cdot \begin{Bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 3 & 3 & \bar{L} \end{Bmatrix}. \\ & \cdot \langle f^7, \alpha, \frac{7}{2}, 0 | | f^6 \bar{\psi} (\bar{\alpha} \bar{S} \bar{L}) 3; \frac{7}{2}, 0 \rangle \langle f^6 \bar{\psi} (\bar{\alpha} \bar{S} \bar{L}) 3; \frac{7}{2}, 0 | | f^7, \alpha', \frac{7}{2}, 0 \rangle. \end{aligned}$$

En Nielson and Koster (pág. 31) vemos que solamente los estados 8S y 7F tienen un parentaje diferente de 0.

Luego tenemos:

$$\begin{aligned} & \langle f^7, \alpha, \frac{7}{2}, 0 | | v^{(1,0)} | | f^7, \alpha', \frac{7}{2}, 0 \rangle = \\ & = 7 \frac{3}{2} \cdot 8 \cdot \begin{Bmatrix} 7/2 & 7/2 & 1 \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 3 \end{Bmatrix} \cdot \begin{Bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 3 & 3 & 3 \end{Bmatrix} = 7 \frac{3}{2} \cdot 8 \cdot \\ & \cdot \left(\frac{3}{2 \cdot 4 \cdot 7} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \left(\frac{1}{7} \right)^{\frac{1}{2}} = 3\sqrt{2}. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \langle f^7, \alpha, \frac{7}{2}, 0 | | v^{(1,2)} | | f^7, \alpha', \frac{5}{2}, 2 \rangle = \\ & = 7 [\frac{1}{2} (\frac{1}{2} + 1) (2 \frac{1}{2} + 1)]^{\frac{1}{2}} [(2 \frac{7}{2} + 1) (2, 0 + 1) 2 \frac{5}{2} + 1) (2, 2 + 1)]^{\frac{1}{2}}. \\ & \cdot \sum_{\bar{\psi}} (-)^{\bar{S} + \bar{L} + \frac{7}{2} + 0 + 3 + \frac{1}{2} + 2 + 1} \begin{Bmatrix} 7/2 & 5/2 & 1 \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \bar{S} \end{Bmatrix} \cdot \begin{Bmatrix} 0 & 2 & 2 \\ 3 & 3 & \bar{L} \end{Bmatrix}. \\ & \cdot \langle f^7, \alpha, \frac{7}{2}, 0 | | f^6 \bar{\psi} (\bar{\alpha} \bar{S} \bar{L}) 3; \frac{7}{2}, 0 \rangle \langle f^6 \bar{\psi} (\bar{\alpha} \bar{S} \bar{L}) 3; \frac{5}{2}, 2 | | f^7, \alpha', \frac{5}{2}, 2 \rangle. \end{aligned}$$

En Nielson and Koster vemos que el estado 8S tiene solamente parentaje relativo con los estados 6D y 7F , y este valor es:

$$-\frac{1}{\sqrt{6}}.$$

$$\begin{aligned} & \langle f^7, \alpha, \frac{7}{2}, 0 || V^{(1,2)} || f^7, \alpha', \frac{5}{2}, 2 \rangle = \\ & = 7 \frac{3}{2} (8.6.5)^{\frac{1}{2}} \cdot \begin{Bmatrix} 7/2 & 5/2 & 1 \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 3 \end{Bmatrix} \cdot \begin{Bmatrix} 0 & 2 & 2 \\ 3 & 3 & 3 \end{Bmatrix} \cdot -\frac{1}{\sqrt{6}} = \\ & = 7 \frac{3}{2} \cdot 8.6.5 \cdot (-) \left(\frac{1}{3.7}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \left(\frac{1}{5.7}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot (-) \frac{1}{\sqrt{6}} = 2 \cdot \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \langle f^7, \alpha, \frac{7}{2}, 0 || \mathcal{H}_{SS} || f^7, \alpha', \frac{5}{2}, 2 \rangle = \\ & = 4 \cdot (-)^{7/2+0+5/2+2+1} [5.2.3.5]^{\frac{1}{2}} \cdot \\ & \cdot \langle 3 || c^{(0)} || 3 \rangle \langle 3 || c^{(2)} || 3 \rangle \cdot M^{(0)} \cdot 3\sqrt{2} \cdot 2 \begin{Bmatrix} 7/2 & 5/2 & 2 \\ 1 & 1 & 7/2 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} 2 & 0 & 2 \\ 0 & 2 & 0 \end{Bmatrix} \cdot \end{aligned}$$

De Wybourne ecuación 2-37 hallamos:

$$\langle 3 || c^{(0)} || 3 \rangle = (-)^3 \cdot 7 \cdot \begin{Bmatrix} 3 & 0 & 3 \\ 0 & 0 & 0 \end{Bmatrix} = \frac{7}{\sqrt{7}} = \sqrt{7} \quad ,$$

y

$$\langle 3 || c^{(2)} || 3 \rangle = (-)^3 \cdot 7 \cdot \begin{Bmatrix} 3 & 2 & 3 \\ 0 & 0 & 0 \end{Bmatrix} = -\frac{7 \cdot 2}{\sqrt{3 \cdot 5 \cdot 7}} \quad .$$

$$\begin{aligned} & \langle f^7, \alpha, \frac{7}{2}, 0 || \mathcal{H}_{SS} || f^7, \alpha', \frac{5}{2}, 2 \rangle = 4(-) [5.2.3.5]^{\frac{1}{2}} \sqrt{7} \frac{(-)7 \cdot 2}{3 \cdot 5 \cdot 7} \cdot \\ & \cdot M^{(0)} \cdot 3\sqrt{2} \cdot 2 \left(\frac{1}{2 \cdot 4 \cdot 7}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \left(\frac{1}{5}\right)^{\frac{1}{2}} = 8\sqrt{7} \cdot 3 M^{(0)}. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \langle f^7, \alpha, \frac{7}{2}, M || \mathcal{H}_{SS} || f^7, \alpha', \frac{5}{2}, 2, \frac{7}{2}, M \rangle = \\ & = (-)^{5/2+0+7/2} \cdot \begin{Bmatrix} 7/2 & 5/2 & 2 \\ 2 & 0 & 7/2 \end{Bmatrix} \cdot 8 \cdot \sqrt{7} \cdot 3 M^{(0)} = \end{aligned}$$

$$= \left(\frac{1}{2^3 \cdot 5} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot 8 \cdot \sqrt{7} \cdot 3 M^{(0)} = \sqrt{70} \frac{6}{5} M^{(0)}.$$

Seguidamente mostraremos la identidad

$$\bar{\nabla} = \frac{1}{2} [\nabla^2, \bar{r}] .$$

Esto puede ser mostrado para la componente x.

$$\begin{aligned} \partial_x f_i &= \frac{1}{2} \{ \partial_{xx} (x_i \cdot f) - x_i \cdot \partial_{xx} f \} = \\ &= \frac{1}{2} \{ x_i \partial_{xx} f + 2 \partial_x x_i \partial_x f + f \partial_{xx} x_i - x_i \partial_{xx} f \} = \\ &= i \partial_x f. \end{aligned}$$

Apéndice VIII

Cálculo de algunos elementos de matriz con la técnica de operadores tensoriales

$$\langle {}^8S | \sum_i \zeta_{nl} s_i \cdot l_i | {}^6P \rangle =$$

Haciendo uso del libro de Wybourne (14)

$$\begin{aligned} &= \langle f^7 \alpha \ 7/2 \ 0 \ 7/2 \ M | \zeta_{nl} \sum (s_i \cdot l_i) | f^7 \alpha' \ 5/2 \ 1 \ 7/2 \ M \rangle \\ &= \zeta_{nl} (-1)^{7/2+0+5/2} \left\{ \begin{matrix} 0 & 1 & 1 \\ 5/2 & 7/2 & 7/2 \end{matrix} \right\} (3 \times 4 \times 7)^{1/2} \langle {}^8S || V'' || {}^6P \rangle = \\ &= -\zeta_{nl} (14)^{1/2} \end{aligned}$$

donde

$$\left\{ \begin{matrix} 5/2 & 7/2 & 7/2 \\ 0 & 1 & 1 \end{matrix} \right\} = - \left(\frac{1}{2 \cdot 3 \times 3} \right)^{1/2} \quad \text{de (12)}$$

y

$$\langle {}^8S || V'' || {}^6P \rangle = (2^2)^{1/2} \quad \text{de (13)}$$

$$\begin{aligned} &\langle {}^6P | B_o^2 C_o^2 | {}^6D \rangle \quad (J = 7/2, J_z = 1/2, S, L, J, M_J \text{ is used}) \\ &= B_o^2 (-1)^{7/2-1/2} \left\{ \begin{matrix} 7/2 & 2 & 7/2 \\ -1/2 & 0 & 1/2 \end{matrix} \right\} (-1)^{5/2+1+7/2+2} \cdot 8 \cdot \left\{ \begin{matrix} 7/2 & 7/2 & 2 \\ 2 & 1 & 5/2 \end{matrix} \right\} \\ &\cdot \langle {}^6P || V^2 || {}^6D \rangle \langle f^7 || C^2 || f^7 \rangle = B_o^2 \frac{\sqrt{5}}{21} \end{aligned}$$

donde

$$\begin{pmatrix} 7/2 & 2 & 7/2 \\ -\frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} \end{pmatrix} = \left(\frac{5}{2^3 \times 3 \times 7} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{de (12)}$$

$$\left\{ \begin{matrix} 7/2 & 7/2 & 2 \\ 2 & 1 & 5/2 \end{matrix} \right\} = - \left(\frac{5}{2^4 \times 3 \times 7} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{de (12)}$$

$$({}^6P || V^2 || {}^6D) = \left(\frac{3}{2 \times 7} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{de (13)}$$

$$({}^7F || C^2 || {}^7F) = -7 \left(\frac{2^2}{3 \times 5 \times 7} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{de (13)}$$

$$\langle {}^6P | B_0^2 C_0^2 | {}^6D \rangle (J = 7/2, J_z = 7/2, \text{esquema } L, S, J, M_J)$$

$$= B_0^2 (-)^{7/2-7/2} \begin{pmatrix} 7/2 & 2 & 7/2 \\ -7/2 & 0 & 7/2 \end{pmatrix} (-)^{5/2+1+7/2+2} \cdot 8 \cdot \left\{ \begin{matrix} 7/2 & 7/2 & 2 \\ 2 & 1 & 5/2 \end{matrix} \right\}.$$

$$\cdot ({}^6P || V^2 || {}^6D) \cdot ({}^7F || C^2 || {}^7F) = B_0^2 \frac{1}{3\sqrt{5}}$$

donde

$$\begin{pmatrix} 7/2 & 2 & 7/2 \\ 7/2 & 0 & 7/2 \end{pmatrix} = \left(\frac{7}{2^3 \times 3 \times 7} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$\left\{ \begin{matrix} 7/2 & 7/2 & 2 \\ 2 & 1 & 5/2 \end{matrix} \right\} = - \left(\frac{5}{2^4 \times 3 \times 7} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$({}^6P || V^2 || {}^6D) = \left(\frac{3}{2 \times 7} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$({}^7F || C^2 || {}^7F) = -7 \left(\frac{2^2}{3 \times 5 \times 7} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$\langle {}^6P | B_0^4 C_0^4 | {}^6G \rangle (J = 7/2, J_z = 1/2, \text{esquema } L, S, J, M_J)$$

$$B_0^4 (-)^{7/2-1/2} \begin{pmatrix} 7/2 & 4 & 7/2 \\ -\frac{1}{2} & 0 & 1/2 \end{pmatrix} (-)^{5/2+1+7/2+4} \cdot 8 \cdot \left\{ \begin{matrix} 7/2 & 7/2 & 4 \\ 4 & 1 & 5/2 \end{matrix} \right\} \cdot ({}^6P || V^4 || {}^6G).$$

$$\cdot ({}^7F || C^4 || {}^7F) = -B_0^4 \left(\frac{5}{21 \times 11 \times 4} \right)^{\frac{1}{2}}$$

donde

$$\begin{pmatrix} 7/2 & 4 & 7/2 \\ -1/2 & 0 & 1/2 \end{pmatrix} = \left(\frac{1 \times 3^2}{2^3 \times 7 \times 11} \right)^{1/2}$$

$$\begin{pmatrix} 7/2 & 7/2 & 4 \\ 4 & 1 & 5/2 \end{pmatrix} = - \left(\frac{1}{2^3 \times 3 \times 7} \right)^{1/2}$$

$$\langle {}^6P || V^4 || {}^6G \rangle = \left(\frac{5}{7} \right)^{1/2}$$

$$\langle f^7 || C^4 || f^7 \rangle = (-)^3 \times 7 \times \begin{pmatrix} 3 & 4 & 3 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = +7 \times \left[\frac{+2}{7 \times 11} \right]^{1/2}$$

$$\langle {}^6P | B_0^4 C_0^4 | {}^6G \rangle \quad (J = 7/2, J_z = 7/2, \text{esquema } L, S, J, M_J)$$

$$= B_4^0 (-)^{7/2-7/2} \begin{pmatrix} 7/2 & 4 & 7/2 \\ -7/2 & 0 & 7/2 \end{pmatrix} \times (-)^{5/2+1+7/2+4} \cdot 8 \cdot \left\{ \begin{matrix} 7/2 & 7/2 & 4 \\ 4 & 1 & 5/2 \end{matrix} \right\}$$

$$\langle {}^6P || V^4 || {}^6G \rangle \cdot \langle f^7 || C^4 || f^7 \rangle = - \frac{1}{11} \frac{10}{27} B_0^4$$

donde

$$\begin{pmatrix} 7/2 & 4 & 7/2 \\ -7/2 & 0 & 7/2 \end{pmatrix} = - \left(\frac{7}{2^3 \times 3^2 \times 11} \right)^{1/2}$$

$$\left\{ \begin{matrix} 7/2 & 7/2 & 4 \\ 4 & 1 & 5/2 \end{matrix} \right\} = - \left(\frac{1}{2^3 \times 3 \times 7} \right)^{1/2}$$

$$\langle P^6 || V^4 || G^6 \rangle = \left(\frac{5}{7} \right)^{1/2}$$

$$\langle f^7 || C^4 || f^7 \rangle = (-)^3 \cdot 7 \cdot \begin{pmatrix} 3 & 4 & 3 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = \left(\frac{14}{11} \right)^{1/2}$$

$$\langle {}^6P | \sum_i \zeta_{n1} s_i^1 | {}^6D \rangle \quad (J = 7/2 \text{ independiente de } M_S, \text{ base } S, L, J, M_J)$$

$$= \zeta_{n1} (-)^{7/2+1+5/2} \begin{pmatrix} 1 & 2 & 1 \\ 5/2 & 5/2 & 7/2 \end{pmatrix} \times \langle f^7, \alpha, 5/2, 1 | \sum_i (s_i^1) | f^7, \alpha', 5/2, 2 \rangle = \zeta_{n1} \frac{9}{2\sqrt{5}}$$

Seguidamente repetiremos el cálculo del elemento de matriz spin órbita con el método de determinantes, usando como base de funciones $|L, S, M_L, M_S\rangle$

El estado fundamental del Gd^{3+} es $|^8S, 0, 7/2\rangle$,

Posteriormente derivaremos:

$$|^8S, 0, 7/2\rangle = (\uparrow, \uparrow, \uparrow, \uparrow, \downarrow, \downarrow, \downarrow)$$

$$|^6P, 1, 5/2\rangle = -\frac{5}{28} \left\{ (3, 2, 1, 0, -1, -\bar{1}, 3) + \frac{\sqrt{30}}{5} (3, 2, 1, 0, \bar{0}, -2, -3) + \right. \\ \left. + \frac{\sqrt{30}}{5} (3, 2, 1, \bar{1}, -1, -2, -3) + (3, 2, \bar{2}, 0, -1, -2, -3) + \right. \\ \left. + \frac{\sqrt{15}}{5} (3, \bar{3}, 1, 0, -1, -2, -3) + \frac{\sqrt{15}}{5} (3, 2, 1, 0, -1, -2, -\bar{2}) \right\}$$

$$\zeta_{nl} \sum_i 1_i s_i = \zeta_{nl} \left[\left(\frac{1}{2} 1_{+s_-} + 1_{-s_+} \right) + 1_z s_z \right]$$

$$\langle ^8S, 0, 7/2 | \zeta_{nl} \sum_i 1_i s_i | ^7P, 1, 5/2 \rangle =$$

$$= -\frac{5}{28} \frac{\zeta}{2} \left\{ \langle -2 | 1_{-s_+} | -\bar{1} \rangle + \frac{\sqrt{30}}{5} \langle -1 | 1_{-s_+} | \bar{0} \rangle + \frac{\sqrt{30}}{5} \langle 0 | 1_{-s_+} | \bar{1} \rangle + \right. \\ \left. + \langle 1 | 1_{-s_+} | \bar{2} \rangle + \frac{\sqrt{15}}{5} \langle 2 | 1_{-s_+} | \bar{3} \rangle + \frac{\sqrt{15}}{5} \langle -3 | 1_{-s_+} | -\bar{2} \rangle \right\} \\ = -\frac{5}{28} \frac{\zeta}{2} \left\{ \sqrt{40} + \frac{\sqrt{30}}{5} \sqrt{12} + \frac{\sqrt{30}}{5} \sqrt{12} + \sqrt{10} + \frac{\sqrt{15}}{5} \sqrt{6} + \frac{\sqrt{15}}{5} \sqrt{6} \right\} \\ = -\zeta \sqrt{14}$$

El estado fundamental del Gd^{3+} es $^8S, 0, 7/2$ en la base de funciones L, S, M_L, M_S .

$$|^8S, 0, 7/2\rangle = (\bar{3}, \bar{2}, \bar{1}, \bar{0}, -\bar{1}, -\bar{2}, -\bar{3})$$

$$|^6P, 1, 5/2\rangle =$$

Ahora queremos hallar la función $^6P, 1, 5/2\rangle$.

Para hacer esto comenzamos con el sexteto que tiene el valor máximo de L_z .

$$|^6I, 6, 5/2\rangle = (3, \bar{3}, 2, 1, 0, -1, -2)$$

Usando el operador L_- obtenemos:

$$L_-|^6I, 6, 5/2\rangle = \sqrt{(6+6)(6-6+1)}|^6I, 5, 5/2\rangle$$

$$|^6I, 5, 5/2\rangle = \frac{1}{\sqrt{12}} \{ \sqrt{(3+3)(3-3+1)}(3, \bar{2}, 2, 1, 0, -1, -2) + \sqrt{(3-2)(3+2+1)}(3, \bar{3}, 2, 1, 0, -1, -3) \}$$

El valor que estamos buscando es $^6H, 5, 5/2\rangle$ la cual tendrá que ser ortogonal

$$|^6I, 5, 5/2\rangle = a(3, \bar{2}, 2, 1, 0, -1, -2) + b(3, \bar{3}, 2, 1, 0, -1, -3)$$

$$\begin{aligned} \langle ^6I, 5, 5/2 | ^6H, 5, 5/2 \rangle = 0 &= a - b \quad \therefore a = +b \\ a^2 + b^2 = 1 &\quad \therefore a = +b = \frac{1}{\sqrt{2}} \end{aligned}$$

$$|^6H, 5, 5/2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ (3, \bar{3}, 2, 1, 0, -1, -3) + (3, 2, \bar{2}, 1, 0, -1, -2) \}$$

Ahora buscamos la función $^6G, 4, 5/2\rangle$.

Esta función tendrá que ser ortogonal con

$$|^6I, 4, 5/2\rangle \text{ and }|^6H, 4, 5/2\rangle$$

$$L_-|^6I, 5, 5/2\rangle = \sqrt{(6+5)(6-5+1)}|^6I, 4, 5/2\rangle$$

$$|{}^6I, 4, 5/2\rangle = \frac{1}{\sqrt{22}} \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \sqrt{(3+3)(3-3+1)} (3, \bar{2}, 2, 1, 0, -1, -3) + \sqrt{(3-1)(3+1+1)} (3, \bar{3}, 2, 1, 0, -2, -3) - \sqrt{(3+2)(3-2+1)} (3, 2, \bar{1}, 1, 0, -1, -2) - \sqrt{(3-2)(3+2+1)} (3, 2, \bar{2}, 1, 0, -1, -3) \}$$

$$|{}^6I, 4, 5/2\rangle = \frac{1}{\sqrt{22}} \{ -2\sqrt{3} (3, 2, \bar{2}, 1, 0, -1, -3) + \sqrt{5} (3, \bar{3}, 2, 1, 0, -2, -3) + \sqrt{5} (3, 2, 1, \bar{1}, 0, -1, -2) \}$$

$$L_- |{}^6H, 5, 5/2\rangle = \sqrt{(5+5)(5-5+1)} |{}^6H, 4, 5/2\rangle$$

$$|{}^6H, 4, 5/2\rangle = \frac{1}{\sqrt{10}} \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \sqrt{(3+3)(3-3+1)} (3, \bar{2}, 2, 1, 0, -1, -3) + \sqrt{(3-1)(3+1+1)} (3, \bar{3}, 2, 1, 0, -2, -3) + \sqrt{(3+2)(3-2+1)} (3, 2, \bar{1}, 1, 0, -1, -2) + \sqrt{(3-2)(3+2+1)} (3, 2, \bar{2}, 1, 0, -1, -3) \}$$

$$|{}^6H, 4, 5/2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ 0 + (3, \bar{3}, 2, 1, 0, -2, -3) - (3, 2, 1, \bar{1}, 0, -1, -2) \}$$

Proponemos

$$|{}^6G, 4, 5/2\rangle = a(3, 2, \bar{2}, 1, 0, -1, -3) + b(3, \bar{3}, 2, 1, 0, -2, -3) + c(3, 2, 1, \bar{1}, 0, -1, -2)$$

$$\langle {}^6I, 4, 5/2 | {}^6G, 4, 5/2 \rangle = 0 = -2\sqrt{3}a + \sqrt{5}b + \sqrt{5}c$$

$$\langle {}^6H, 4, 5/2 | {}^6G, 4, 5/2 \rangle = 0 = 0 + b - c \rightarrow b = c$$

$$b = \frac{3}{5}$$

$$a^2 + b^2 + c^2 = 1$$

$$a^2 + 2 \frac{3}{5} a^2 = 1 \rightarrow a = \frac{5}{11}$$

$$|{}^6G, 4, 5/2\rangle = \frac{1}{\sqrt{11}} \{ \sqrt{5}(3, 2, \bar{2}, 1, 0, -1, -3) + \sqrt{3}(3, \bar{3}, 2, 1, 0, -2, -3) + \sqrt{3}(3, 2, 1, \bar{1}, 0, -1, -2) \}$$

Continuando con el mismo procedimiento encontramos:

$$|{}^6I, 3, 5/2\rangle = \frac{1}{\sqrt{22}} \{ \sqrt{3}(3, 2, 1, \bar{1}, 0, -1, -3) - \sqrt{3}(3, 2, \bar{2}, 1, 0, -2, -3) + \\ + \sqrt{2}(3, \bar{3}, 2, 1, -1, -2, -3) - \sqrt{2}(3, 2, 1, 0, \bar{0}, -1, -2) \}$$

$$|{}^6H, 3, 5/2\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}} \{ -(3, 2, 1, \bar{1}, 0, -1, -3) - (3, 2, \bar{2}, 1, 0, -2, -3) + \\ + \sqrt{2}(3, \bar{3}, 2, 1, -1, -2, -3) + \sqrt{2}(3, 2, 1, 0, \bar{0}, -1, -2) \}$$

$$|{}^6G, 3, 5/2\rangle = \frac{1}{\sqrt{22}} \{ -\sqrt{2}(3, 2, 1, 1, 0, -1, -3) + \sqrt{2}(3, 2, 2, 1, 0, -2, -3) + \\ + 3(3, 3, 2, 1, -1, -2, -3) - 3(3, 2, 1, 0, 0, -1, -2) \}$$

$$|{}^6F, 3, 5/2\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} \{ (3, 2, 1, \bar{1}, 0, -1, -3) + (3, 2, \bar{2}, 1, 0, -2, -3) + \\ + \frac{\sqrt{2}}{2}(3, \bar{3}, 2, 1, -1, -2, -3) + \frac{\sqrt{2}}{2}(3, 2, 1, 0, \bar{0}, -1, -2) \}$$

$$|{}^6I, 2, 5/2\rangle = \frac{1}{3\sqrt{11}} \{ -2\sqrt{6}(3, 2, 1, 0, \bar{0}, -1, -3) + 3\sqrt{5}(3, 2, 1, \bar{1}, 0, -2, -3) - \\ - 2\sqrt{6}(3, 2, \bar{2}, 1, -1, -2, -3) + \sqrt{3}(3, \bar{3}, 2, 0, -1, -2, -3) + \\ + \sqrt{3}(3, 2, 1, 0, -1, -\bar{1}, 2) \}$$

$$|{}^6H, 2, 5/2\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}} \{ \sqrt{2}(3, 2, 1, 0, \bar{0}, -1, -3) + 0 - \sqrt{2}(3, 2, \bar{2}, 1, -1, -2, -3) + \\ + (3, \bar{3}, 2, 0, -1, -2, -3) - (3, 2, 1, 0, -1, -\bar{1}, -2) \}$$

$$|{}^6G, 2, 5/2\rangle = \frac{1}{\sqrt{14}\sqrt{22}} \{ -\sqrt{6}(3, 2, 1, 0, \bar{0}, -1, -3) - 4\sqrt{5}(3, 2, 1, \bar{1}, 0, -2, -3) - \\ - \sqrt{6}(3, 2, \bar{2}, 1, -1, -2, -3) + 3\sqrt{12}(3, \bar{3}, 2, 0, -1, -2, -3) + \\ + 3\sqrt{12}(3, 2, 1, 0, -1, -\bar{1}, -2) \}$$

$$|{}^6F, 2, 5/2\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} \left\{ -\frac{\sqrt{2}}{2} (3, 2, 1, 0, \bar{0}, -1, -3) + 0 + \frac{\sqrt{2}}{2} (3, 2, \bar{2}, 1, -1, -2, -3) + \right. \\ \left. + (3, \bar{3}, 2, 0, -1, -2, -3) - (3, 2, 1, 0, -1, \bar{1}, -2) \right\}$$

$$|{}^6D, 2, 5/2\rangle = \frac{1}{\sqrt{21}} \left\{ \sqrt{5}(3, 2, 1, 0, \bar{0}, -1, -3) + \sqrt{6}(3, 2, 1, \bar{1}, 0, -2, -3) + \right. \\ \left. + \sqrt{5}(3, 2, \bar{2}, 1, -1, -2, -3) + \frac{\sqrt{10}}{2} (3, \bar{3}, 2, 0, -1, -2, -3) + \right. \\ \left. + \frac{\sqrt{10}}{2} (3, 2, 1, 0, -1, \bar{1}, -2) \right\}$$

$$|{}^6I, 1, 5/2\rangle = \frac{1}{\sqrt{40} \sqrt{22}} \left\{ 30(3, 2, 1, 0, -1, \bar{1}, -3) - 5\sqrt{12}\sqrt{10}(3, 2, 1, 0, \bar{0}, -2, -3) + \right. \\ \left. + 10\sqrt{10}\sqrt{3}(3, 2, 1, \bar{1}, -1, -2, -3) - 30(3, 2, \bar{2}, 0, -1, -2, -3) + \right. \\ \left. + \sqrt{6}\sqrt{10}(3, \bar{3}, 1, 0, -1, -2, -3) - \sqrt{6}\sqrt{10}(3, 2, 1, 0, -1, -2, \bar{2}) \right\}$$

$$|{}^6H, 1, 5/2\rangle = \frac{1}{\sqrt{28}} \cdot \frac{1}{\sqrt{3}} \left\{ -3\sqrt{3}(3, 2, 1, 0, -1, \bar{1}, 3) + \sqrt{10}(3, 2, 1, 0, \bar{0}, -2, -3) - \right. \\ \left. + \sqrt{10}(3, 2, 1, \bar{1}, -1, -2, -3) - 3\sqrt{3}(3, 2, \bar{2}, 0, -1, -2, -3) + \right. \\ \left. + \sqrt{5}(3, \bar{3}, 1, 0, -1, -2, -3) + \sqrt{5}(3, 2, 1, 0, -1, -2, \bar{2}) \right\}$$

$$|{}^6G, 1, 5/2\rangle = \frac{1}{3\sqrt{11}\sqrt{14}} \left\{ 2\sqrt{12}\sqrt{6}(3, 2, 1, 0, -1, \bar{1}, -3) + 3\sqrt{3}\sqrt{5}(3, 2, 1, 0, \bar{0}, -2, -3) - \right. \\ \left. - 3\sqrt{3}\sqrt{5}(3, 2, 1, \bar{1}, -1, -2, -3) - 2\sqrt{12} \sqrt{6}(3, 2, \bar{2}, 0, -1, -2, -3) - \right. \\ \left. + 3\sqrt{6}\sqrt{5}(3, \bar{3}, 1, 0, -1, -2, -3) - 3\sqrt{6}\sqrt{5}(3, 2, 1, 0, -1, -2, \bar{2}) \right\}$$

$$|{}^6F, 1, 5/2\rangle = \frac{1}{\sqrt{5}\sqrt{6}} \left\{ 0, -\sqrt{5}(3, 2, 1, 0, \bar{0}, -2, -3) - \sqrt{5}(3, 2, 1, \bar{1}, -1, -2, -3) + \right. \\ \left. + 0 + \sqrt{10}(3, \bar{3}, 1, 0, -1, -2, -3) + \sqrt{10}(3, 2, 1, 0, -1, -2, \bar{2}) \right\}$$

$$\begin{aligned} |^6D, 1, 5/2\rangle &= \frac{1}{2} \frac{1}{\sqrt{21}} \left\{ -\frac{\sqrt{5}\sqrt{12}}{2} (3, 2, 1, 0, -1, -\bar{1}, -3) - \sqrt{2} (3, 2, 1, 0, \bar{0}, -2, -3) + \right. \\ &\quad + \sqrt{2} (3, 2, 1, \bar{1}, -1, -2, -3) + \frac{\sqrt{5}\sqrt{12}}{2} (3, 2, \bar{2}, 0, -1, -2, -3) + \\ &\quad \left. + 5(3, \bar{3}, 1, 0, -1, -2, -3) - 5(3, 2, 1, 0, -1, -2, -\bar{2}) \right\} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} |^6P, 1, 5/2\rangle &= -\sqrt{\frac{5}{28}} \left\{ (3, 2, 1, 0, -1, -\bar{1}, 3) + \frac{\sqrt{30}}{5} (3, 2, 1, 0, \bar{0}, -2, -3) + \right. \\ &\quad + \frac{\sqrt{30}}{5} (3, 2, 1, \bar{1}, -1, -2, -3) + (3, 2, \bar{2}, 0, -1, -2, -3) + \\ &\quad \left. + \frac{\sqrt{15}}{5} (3, \bar{3}, 1, 0, -1, -2, -3) + \frac{\sqrt{15}}{5} (3, 2, 1, 0, -1, -2, -\bar{2}) \right\} \end{aligned}$$

Apéndice IX:

Cálculo de la contribución relativista al desdoblamiento de campo cero del nivel fundamental del Gd^{3+} , con el método de determinantes.

La contribución relativista viene dada por la siguiente expresión (Wybourne 1965).

$$E = -2 \frac{\langle {}^8S | \mathcal{H}_{ax} | {}^6P \rangle \langle {}^6P | \mathcal{H}_{LS} | {}^8S \rangle}{E({}^6P) - E({}^8S)}$$

En la aproximación no relativista el elemento de matriz de H_{ax} es cero; sin embargo, cuando se tienen en cuenta efectos relativistas este elemento de matriz da un valor finito distinto de cero.

En la base de funciones L, M_L, S, M_S nosotros tenemos:

$$|{}^8S\rangle = (3, 2, 1, 0, -1, -2, -3);$$

$$|{}^6P, 1, 5/2\rangle = -\frac{5}{28} \left\{ (3, 2, 1, 0, -1, -\bar{1}, 3) + \frac{\sqrt{30}}{5} (3, 2, 1, 0, \bar{0}, -2, -3) + \frac{\sqrt{30}}{5} (3, 2, 1, \bar{1}, -1, -2, -3) + (3, 2, \bar{2}, 0, -1, -2, -3) + \frac{\sqrt{15}}{5} (3, \bar{3}, 1, 0, -1, -2, -3) + \frac{\sqrt{15}}{5} (3, 2, 1, \bar{0}, -1, -2, -\bar{2}) \right\}$$

Usando el hecho de que podemos escribir $\mathcal{H}_{ax} = \sum_{i=1}^7 h_{ax(i)}$, (ver Condon and Shortley), encontramos:

$$\langle {}^8S | \sum_i h_{ax(i)} | {}^6P \rangle = -\frac{5}{28} \left\{ \langle -2 | h_{ax} | -\bar{1} \rangle + \frac{\sqrt{30}}{5} \langle -1 | h_{ax} | \bar{0} \rangle + \frac{\sqrt{30}}{5} \langle 0 | h_{ax} | \bar{1} \rangle + \langle 1 | h_{ax} | \bar{2} \rangle + \frac{\sqrt{15}}{5} \langle 2 | h_{ax} | \bar{3} \rangle + \frac{\sqrt{15}}{5} \langle -3 | h_{ax} | -\bar{2} \rangle \right\}$$

Nuevamente, en la aproximación no relativista, cada uno de estos seis elementos de matriz de un electrón es cero.

Sustituyendo estos elementos de matriz en la base l, s, j, m_j obtenemos:

$$\begin{aligned}
 \langle -2 | \text{hax} | \bar{1} \rangle &= -\frac{\sqrt{10}}{7} \langle 3, \frac{1}{2}, 5/2, -3/2 | \text{hax} | 3, \frac{1}{2}, 5/2, -3/2 \rangle - \\
 &\quad - \frac{5}{7} \langle 3, \frac{1}{2}, 5/2, -3/2 | \text{hax} | 3, \frac{1}{2}, 7/2, -3/2 \rangle + \\
 &\quad + \frac{2}{7} \langle 3, \frac{1}{2}, 5/2, -3/2 | \text{hax} | 3, \frac{1}{2}, 5/2, -3/2 \rangle + \\
 &\quad + \frac{\sqrt{10}}{7} \langle 3, \frac{1}{2}, 7/2, -3/2 | \text{hax} | 3, \frac{1}{2}, 7/2, -3/2 \rangle.
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \langle -1 | \text{hax} | \bar{0} \rangle &= -\frac{\sqrt{12}}{7} \langle 3, \frac{1}{2}, 5/2, -\frac{1}{2} | \text{hax} | 3, \frac{1}{2}, 5/2, -\frac{1}{2} \rangle - \\
 &\quad - \frac{4}{7} \langle 3, \frac{1}{2}, 5/2, -\frac{1}{2} | \text{hax} | 3, \frac{1}{2}, 7/2, -\frac{1}{2} \rangle + \\
 &\quad + \frac{3}{7} \langle 3, \frac{1}{2}, 7/2, -\frac{1}{2} | \text{hax} | 3, \frac{1}{2}, 5/2, -\frac{1}{2} \rangle + \\
 &\quad + \frac{\sqrt{12}}{7} \langle 3, \frac{1}{2}, 7/2, -\frac{1}{2} | \text{hax} | 3, \frac{1}{2}, 7/2, -\frac{1}{2} \rangle.
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \langle 0 | \text{hax} | \bar{1} \rangle &= -\frac{\sqrt{12}}{7} \langle 3, \frac{1}{2}, 5/2, \frac{1}{2} | \text{hax} | 3, \frac{1}{2}, 5/2, \frac{1}{2} \rangle - \\
 &\quad - \frac{3}{7} \langle 3, \frac{1}{2}, 5/2, \frac{1}{2} | \text{hax} | 3, \frac{1}{2}, 7/2, \frac{1}{2} \rangle + \\
 &\quad + \frac{4}{7} \langle 3, \frac{1}{2}, 7/2, \frac{1}{2} | \text{hax} | 3, \frac{1}{2}, 5/2, \frac{1}{2} \rangle + \\
 &\quad + \frac{12}{7} \langle 3, \frac{1}{2}, 7/2, \frac{1}{2} | \text{hax} | 3, \frac{1}{2}, 7/2, \frac{1}{2} \rangle.
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \langle 1 | \text{hax} | \bar{2} \rangle &= -\frac{\sqrt{10}}{7} \langle 3, \frac{1}{2}, 5/2, 3/2 | \text{hax} | 3, \frac{1}{2}, 5/2, 3/2 \rangle - \\
 &\quad - \frac{2}{7} \langle 3, \frac{1}{2}, 5/2, 3/2 | \text{hax} | 3, \frac{1}{2}, 7/2, 3/2 \rangle + \\
 &\quad + \frac{5}{7} \langle 3, \frac{1}{2}, 7/2, 3/2 | \text{hax} | 3, \frac{1}{2}, 5/2, 3/2 \rangle + \\
 &\quad + \frac{\sqrt{10}}{7} \langle 3, \frac{1}{2}, 7/2, 3/2 | \text{hax} | 3, \frac{1}{2}, 7/2, 3/2 \rangle.
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \langle 2 | \text{hax} | \bar{3} \rangle &= -\frac{\sqrt{6}}{7} \langle 3, \frac{1}{2}, 5/2, 5/2 | \text{hax} | 3, \frac{1}{2}, 5/2, 5/2 \rangle - \\
 &- \frac{1}{7} \langle 3, \frac{1}{2}, 5/2, 5/2 | \text{hax} | 3, \frac{1}{2}, 7/2, 5/2 \rangle + \\
 &+ \frac{6}{7} \langle 3, \frac{1}{2}, 7/2, 5/2 | \text{hax} | 3, \frac{1}{2}, 5/2, 5/2 \rangle + \\
 &+ \frac{\sqrt{6}}{7} \langle 3, \frac{1}{2}, 7/2, 5/2 | \text{hax} | 3, \frac{1}{2}, 7/2, 5/2 \rangle.
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \langle -3 | \text{hax} | -\bar{2} \rangle &= -\frac{\sqrt{6}}{7} \langle 3, \frac{1}{2}, 5/2, -5/2 | \text{hax} | 3, \frac{1}{2}, 5/2, -5/2 \rangle - \\
 &- \frac{6}{7} \langle 3, \frac{1}{2}, 5/2, -5/2 | \text{hax} | 3, \frac{1}{2}, 7/2, -5/2 \rangle + \\
 &+ \frac{1}{7} \langle 3, \frac{1}{2}, 7/2, -5/2 | \text{hax} | 3, \frac{1}{2}, 5/2, -5/2 \rangle + \\
 &+ \frac{\sqrt{6}}{7} \langle 3, \frac{1}{2}, 7/2, -5/2 | \text{hax} | 3, \frac{1}{2}, 7/2, -5/2 \rangle.
 \end{aligned}$$

Usando el libro de Rotemberg (pág. 6), obtenemos:

$$\begin{aligned}
 \langle J_1 m_1 | \text{hax} | j_2 m_2 \rangle &= (-)^{2J_1 + \frac{1}{2} - m_1} \times (2J_1 + 1)(2J_2 + 1) \times \\
 &\times \begin{pmatrix} J_1 & L & J_2 \\ \frac{1}{2} & 0 & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_1 & L & J_2 \\ -m_1 & 0 & m_2 \end{pmatrix} \begin{cases} R_{++}^2 \\ R_{+-}^2 \\ R_{--}^2 \end{cases}
 \end{aligned}$$

donde $R_{++}^2 = \int_0^\infty r^2 (F^+ F^+ + G^+ G^+) dr;$

$$R_{+-}^2 = \int_0^\infty r^2 (F^+ F^- + G^+ G^-) dr;$$

$$R_{--}^2 = \int_0^\infty r^2 (F^- F^- + G^- G^-) dr.$$

F y G son funciones asociadas con la componente chica y grande de la solución de la ecuación de Dirac.

El + indica la componente mayor de j

El - indica la componente pequeña de j

Ahora podremos calcular estos elementos de matriz:

$$\langle -2 | h_{ax} | -\bar{1} \rangle = \langle 1 | h_{ax} | \bar{2} \rangle;$$

$$\langle -1 | h_{ax} | \bar{0} \rangle = \langle 0 | h_{ax} | \bar{1} \rangle;$$

$$\langle 2 | h_{ax} | \bar{3} \rangle = \langle -3 | h_{ax} | -\bar{2} \rangle;$$

$$\langle -2 | h_{ax} | -\bar{1} \rangle = \frac{\sqrt{10}}{49} [R_{++}^2 - \frac{2}{5} R_{--}^2 - \frac{3}{5} R_{+-}^2]$$

$$\langle -1 | h_{ax} | \bar{0} \rangle = \frac{\sqrt{12}}{49} [\frac{5}{3} R_{++}^2 - \frac{8}{5} R_{--}^2 - \frac{1}{15} R_{+-}^2]$$

$$\langle -3 | h_{ax} | -\bar{2} \rangle = \frac{\sqrt{6}}{49} [-\frac{1}{3} R_{++}^2 + 2 R_{--}^2 - \frac{5}{8} R_{+-}^2]$$

Sumando todas las contribuciones obtenemos:

$$\langle {}^8S_{7/2} | \mathcal{H}_{ax} | {}^6P_{7/2} \rangle = \frac{56}{245\sqrt{4}} \left\{ -5R_{++}^2 + 3R_{+-}^2 + 2R_{--}^2 \right\} A_2^0$$

El elemento de matriz $\langle {}^6P | \zeta \sum_i s_i | {}^8S \rangle$ es igual a $-\zeta\sqrt{14}$, ver Apéndice IV.

El resultado final es:

$$\Delta E(7/2) = \frac{56}{245} \left\{ -5R_{++}^2 + 3R_{+-}^2 + 2R_{--}^2 \right\} \zeta A_2^0$$

La dependencia de ΔE con m_s es solamente a través de H_{ax} , ya que $S({}^8S) = J = 7/2$ y $m_s({}^8S) = m_j$. Puede verse, aplicando el teorema de Wigner-Eckart, que la dependencia de E con m_s es idéntica con la dependencia del operador.

$$T_2^0 = B_2^0 (S_z^2 - \frac{1}{3} s(s+1))$$

$$T_2^0 (M=7/2) = B_2^0 \left\{ \frac{49}{4} - \frac{1}{3} \cdot \frac{7}{2} \left(\frac{7}{2} + 1 \right) \right\} = 7B_2^0$$

$$\Delta E(M) = \frac{8A_2^0}{245E_p} \{-5R_{++}^2 + 3R_{+-}^2 + 2R_{--}^2\} ((2M)^2 - 21)$$

El resto del apéndice está dedicado a la descomposición de las funciones de onda de un electrón de la base l, m_l, s, m_s a la base l, s, j, m_j . Usando la fórmula 1.16 de Rotemberg tenemos.

$$|l, m_l, s, m_s\rangle = \sum_{j, m} (-1)^{s-1-m_j} (2j+1)^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} l & s & j \\ m_l & m_s & -m_j \end{pmatrix} |l, s, j, m_j\rangle$$

donde $m_l + m_s = m_j$, and $|l-s| \leq j \leq l+s$

$$|3^{\dagger}\rangle = |3, 3, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle = \sum_{j, 7/2} (-1)^{1/2-3-7/2} (2j+1)^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} 3 & \frac{1}{2} & j \\ 3 & \frac{1}{2} & -7/2 \end{pmatrix} |3, \frac{1}{2}, j, 7/2\rangle .$$

Debido a que para $m_j = 7/2$ el único valor de j es $7/2$, y podremos escribir directamente:

$$|3^{\dagger}\rangle = (7/2, 7/2) = |3, \frac{1}{2}, 7/2, 7/2\rangle$$

$$|2^{\dagger}\rangle = |3, 2, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle = \sum_{j, 5/2} (-1)^{\frac{1}{2}-3-5/2} (2j+1)^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} 3 & \frac{1}{2} & j \\ 2 & \frac{1}{2} & -5/2 \end{pmatrix} |3, \frac{1}{2}, j, 5/2\rangle$$

$$5/2 \leq j \leq 7/2$$

$$j = 5/2$$

$$\begin{pmatrix} 3 & \frac{1}{2} & 5/2 \\ 2 & \frac{1}{2} & -5/2 \end{pmatrix} = \left(\frac{1}{2 \times 3 \times 7} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$j = 7/2$$

$$\begin{pmatrix} 3 & \frac{1}{2} & 7/2 \\ 2 & \frac{1}{2} & -5/2 \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} 7/2 & 3 & \frac{1}{2} \\ 5/2 & -2 & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} = - \left(\frac{3}{2^2 \times 7} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$|2^{\dagger}\rangle = - \frac{1}{7} |3, \frac{1}{2}, 5/2, 5/2\rangle + \frac{6}{7} |3, \frac{1}{2}, 7/2, 5/2\rangle .$$

$$|\uparrow\rangle = |3, 1, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle = \sum_{j, 3/2} (-)^{\frac{1}{2}-3-3/2} (2j+1) \begin{pmatrix} 3 & \frac{1}{2} & j \\ 1 & \frac{1}{2} & -3/2 \end{pmatrix} |3, \frac{1}{2}, j, 3/2\rangle$$

$$5/2 \leq j \leq 7/2$$

$$j = 5/2$$

$$\begin{pmatrix} 3 & \frac{1}{2} & 5/2 \\ 1 & \frac{1}{2} & -3/2 \end{pmatrix} = -\left(\frac{1}{3 \times 7}\right)^{\frac{1}{2}}$$

$$j = 7/2$$

$$\begin{pmatrix} 3 & \frac{1}{2} & 7/2 \\ 1 & \frac{1}{2} & -3/2 \end{pmatrix} = -\begin{pmatrix} 7/2 & 3 & \frac{1}{2} \\ 3/2 & -1 & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} = \left(\frac{5}{2 \times 3 \times 7}\right)^{\frac{1}{2}}$$

$$|\uparrow\rangle = -\frac{2}{7} |3, \frac{1}{2}, 5/2, 3/2\rangle + \frac{5}{7} |3, \frac{1}{2}, 7/2, 3/2\rangle.$$

$$|\downarrow\rangle = |3, 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle = \sum_{j, \frac{1}{2}} (-)^{\frac{1}{2}-3-\frac{1}{2}} (2j+1)^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} 3 & \frac{1}{2} & j \\ 0 & \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} |3, \frac{1}{2}, j, \frac{1}{2}\rangle$$

$$j = 5/2$$

$$\begin{pmatrix} 3 & \frac{1}{2} & 5/2 \\ 0 & \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} = \left(\frac{1}{2 \times 7}\right)^{\frac{1}{2}}$$

$$j = 7/2$$

$$\begin{pmatrix} 3 & \frac{1}{2} & 7/2 \\ 0 & \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} = -\left(\frac{1}{2 \times 7}\right)^{\frac{1}{2}}$$

$$|\downarrow\rangle = -\frac{3}{7} |3, \frac{1}{2}, 5/2, \frac{1}{2}\rangle + \frac{4}{7} |3, \frac{1}{2}, 7/2, \frac{1}{2}\rangle$$

$$|-\frac{1}{2}\rangle = |3, -1, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle = \sum_{j, -\frac{1}{2}} (-)^{\frac{1}{2}-3+\frac{1}{2}} (2j+1)^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} 3 & \frac{1}{2} & j \\ -1 & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix} |3, \frac{1}{2}, j, -\frac{1}{2}\rangle$$

$$j = 5/2$$

$$\begin{pmatrix} 3 & \frac{1}{2} & 5/2 \\ -1 & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix} = - \left(\frac{2}{3 \times 7} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$j = 7/2$$

$$\begin{pmatrix} 3 & \frac{1}{2} & 7/2 \\ -1 & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix} = \left(\frac{3}{2^3 \times 7} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$|-\frac{1}{2}\rangle = - \frac{4}{7} |3, \frac{1}{2}, 5/2, -\frac{1}{2}\rangle + \frac{3}{7} |3, \frac{1}{2}, 7/2, -\frac{1}{2}\rangle$$

$$|-\frac{3}{2}\rangle = |3, -2, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle = \sum_{j, -3/2} (-)^{\frac{1}{2}-3+3/2} (2j+1)^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} 3 & \frac{1}{2} & j \\ -2 & \frac{1}{2} & 3/2 \end{pmatrix} |3, \frac{1}{2}, j, -3/2\rangle$$

$$j = 5/2$$

$$\begin{pmatrix} 3 & \frac{1}{2} & 5/2 \\ -2 & \frac{1}{2} & 3/2 \end{pmatrix} = \left(\frac{5}{2 \times 3 \times 7} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$j = 7/2$$

$$\begin{pmatrix} 3 & \frac{1}{2} & 7/2 \\ -2 & \frac{1}{2} & 3/2 \end{pmatrix} = - \left(\frac{1}{2^2 \times 7} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$|-\frac{3}{2}\rangle = - \frac{5}{7} |3, \frac{1}{2}, 5/2, -3/2\rangle + \frac{2}{7} |3, \frac{1}{2}, 7/2, -3/2\rangle$$

$$|-\bar{3}\rangle = |3, -3, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle = \sum_{j, -5/2} (-)^{\frac{1}{2}-3+5/2} (2j+1)^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} 3 & \frac{1}{2} & j \\ -3 & \frac{1}{2} & 5/2 \end{pmatrix} |3, \frac{1}{2}, j, -5/2\rangle$$

$$j = 5/2$$

$$\begin{pmatrix} 3 & \frac{1}{2} & 5/2 \\ -3 & \frac{1}{2} & 5/2 \end{pmatrix} = -\left(\frac{1}{7}\right)^{\frac{1}{2}}$$

$$j = 7/2$$

$$\begin{pmatrix} 3 & \frac{1}{2} & 7/2 \\ -3 & \frac{1}{2} & 5/2 \end{pmatrix} = \left(\frac{1}{2^3 \times 7}\right)^{\frac{1}{2}}$$

$$|-\bar{3}\rangle = -\frac{6}{7} |3, \frac{1}{2}, 5/2, -5/2\rangle + \frac{1}{7} |3, \frac{1}{2}, 7/2, -5/2\rangle$$

$$|\bar{3}\rangle = |3, 3, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle = \sum_{j, 5/2} (-)^{\frac{1}{2}-3-5/2} (2j+1)^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} 3 & \frac{1}{2} & j \\ 3 & -\frac{1}{2} & -5/2 \end{pmatrix} |3, \frac{1}{2}, j, 5/2\rangle$$

$$j = 5/2$$

$$\begin{pmatrix} 3 & \frac{1}{2} & 5/2 \\ 3 & -\frac{1}{2} & -5/2 \end{pmatrix} = -\left(\frac{1}{7}\right)^{\frac{1}{2}}$$

$$j = 7/2$$

$$\begin{pmatrix} 3 & \frac{1}{2} & 7/2 \\ 3 & -\frac{1}{2} & -5/2 \end{pmatrix} = -\left(\frac{1}{2^3 \times 7}\right)^{\frac{1}{2}}$$

$$|\bar{3}\rangle = \frac{6}{7} |3, \frac{1}{2}, 5/2, 5/2\rangle + \frac{1}{7} |3, \frac{1}{2}, 7/2, 5/2\rangle$$

$$|\bar{2}\rangle = |3, 2, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle = \sum_{j, 3/2} (-)^{\frac{1}{2}-3-3/2} (2j+1)^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} 3 & \frac{1}{2} & j \\ 2 & -\frac{1}{2} & -3/2 \end{pmatrix} |3, \frac{1}{2}, j, 3/2\rangle$$

$$j = 5/2$$

$$\begin{pmatrix} 3 & \frac{1}{2} & 5/2 \\ 2 & -\frac{1}{2} & -3/2 \end{pmatrix} = \left(\frac{5}{2 \times 3 \times 7} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$j = 7/2$$

$$\begin{pmatrix} 3 & \frac{1}{2} & 7/2 \\ 2 & -\frac{1}{2} & -3/2 \end{pmatrix} = \left(\frac{1}{2^2 \times 7} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$|\bar{2}\rangle = \frac{5}{7} |3, \frac{1}{2}, 5/2, 3/2\rangle + \frac{2}{7} |3, \frac{1}{2}, 7/2, 3/2\rangle$$

$$|\bar{1}\rangle = |3, 1, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle = \sum_{j, \frac{1}{2}} (-)^{\frac{1}{2}-3-\frac{1}{2}} (2j+1)^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} 3 & \frac{1}{2} & j \\ 1 & -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} |3, \frac{1}{2}, j, \frac{1}{2}\rangle$$

$$j = 5/2$$

$$\begin{pmatrix} 3 & \frac{1}{2} & 5/2 \\ 1 & -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} = - \left(\frac{2}{3 \times 7} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$j = 7/2$$

$$\begin{pmatrix} 3 & \frac{1}{2} & 7/2 \\ 1 & -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} = - \left(\frac{3}{2 \times 3 \times 7} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$|\bar{1}\rangle = \frac{4}{7} |3, \frac{1}{2}, 5/2, \frac{1}{2}\rangle + \frac{3}{7} |3, \frac{1}{2}, 7/2, \frac{1}{2}\rangle$$

$$|\bar{0}\rangle = |3, 0, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle = \sum_{j, -\frac{1}{2}} (-)^{\frac{1}{2}-3+\frac{1}{2}} (2j+1)^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} 3 & \frac{1}{2} & j \\ 0 & -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix} |3, \frac{1}{2}, j, -\frac{1}{2}\rangle$$

$$j = 5/2$$

$$\begin{pmatrix} 3 & \frac{1}{2} & 5/2 \\ 0 & -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix} = \left(\frac{1}{2 \times 7}\right)^{\frac{1}{2}}$$

$$j = 7/2$$

$$\begin{pmatrix} 3 & \frac{1}{2} & 7/2 \\ 0 & -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix} = \left(\frac{1}{2 \times 7}\right)^{\frac{1}{2}}$$

$$|\bar{0}\rangle = \frac{3}{7} |3, \frac{1}{2}, 5/2, -\frac{1}{2}\rangle + \frac{4}{7} |3, \frac{1}{2}, 7/2, -\frac{1}{2}\rangle$$

$$|-\bar{1}\rangle = |3, -1, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle = \sum_{j, -3/2} (-)^{\frac{1}{2}-3+3/2} (2j+1)^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} 3 & \frac{1}{2} & j \\ -1 & -\frac{1}{2} & 3/2 \end{pmatrix} |3, \frac{1}{2}, j, -3/2\rangle$$

$$j = 5/2$$

$$\begin{pmatrix} 3 & \frac{1}{2} & 5/2 \\ -1 & -\frac{1}{2} & 3/2 \end{pmatrix} = -\left(\frac{1}{3 \times 7}\right)^{\frac{1}{2}}$$

$$j = 7/2$$

$$\begin{pmatrix} 3 & \frac{1}{2} & 7/2 \\ -1 & -\frac{1}{2} & 3/2 \end{pmatrix} = -\left(\frac{5}{2 \times 3 \times 7}\right)^{\frac{1}{2}}$$

$$|-\bar{1}\rangle = \frac{2}{7} |3, \frac{1}{2}, 5/2, -3/2\rangle + \frac{5}{7} |3, \frac{1}{2}, 7/2, -3/2\rangle$$

$$|-\bar{2}\rangle = |3, -2, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle = \sum_{j, -5/2} (-)^{\frac{1}{2}-3+5/2} (2j+1)^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} 3 & \frac{1}{2} & j \\ -2 & -\frac{1}{2} & 5/2 \end{pmatrix} |3, \frac{1}{2}, j, -5/2\rangle$$

$$j = 5/2$$

$$\begin{pmatrix} 3 & \frac{1}{2} & 5/2 \\ -2 & -\frac{1}{2} & 5/2 \end{pmatrix} = \left(\frac{1}{2 \times 3 \times 7} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$j = 7/2$$

$$\begin{pmatrix} 3 & \frac{1}{2} & 7/2 \\ -2 & -\frac{1}{2} & 5/2 \end{pmatrix} = \left(\frac{3}{2^2 \times 7} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$|-\bar{2}\rangle = \frac{1}{7} |3, \frac{1}{2}, 5/2, -5/2\rangle + \frac{6}{7} |3, \frac{1}{2}, 7/2, -5/2\rangle$$

$$|-\bar{3}\rangle = |3, -3, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle = \sum_{j, -7/2} (-)^{\frac{1}{2}-3+7/2} (2j+1)^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} 3 & \frac{1}{2} & j \\ -3 & -\frac{1}{2} & 7/2 \end{pmatrix} |3, \frac{1}{2}, j, -7/2\rangle$$

$$j = 5/2 \text{ (no es posible) .}$$

$$j = 7/2$$

$$\begin{pmatrix} 3 & \frac{1}{2} & 7/2 \\ -3 & -\frac{1}{2} & 7/2 \end{pmatrix} = - \left(\frac{1}{2^3} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$|-\bar{3}\rangle = |3, \frac{1}{2}, 7/2, -7/2\rangle$$

Cálculo de los elementos de matriz relativista usando la fórmula (5) del trabajo de B.G. Wybourne, (J. Chem. Phys. Vol. 43, 4506, (1965)).

$$b_k(k, k') = \frac{(-)^{k+k'+k}}{(2k+1)^{\frac{1}{2}}} \sum_{jj'} (-)^{j'+\frac{1}{2}} [(2k+1)(2k'+1)]^{\frac{1}{2}} \times (2j+1)(2j'+1) \cdot \left(\begin{matrix} j' & k & j \\ \frac{1}{2} & 0 & -\frac{1}{2} \end{matrix} \right) \left\{ \begin{matrix} 2 & 2 & k \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & k \end{matrix} \right\} R_{j',j}^k \quad \text{eq. (0)}$$

$$\underline{b_2(11)} = \frac{(-)^{1+1+2}}{\sqrt{5}} \sum_{jj'} (-)^{j'+\frac{1}{2}} [(2 \cdot 1+1)(2 \cdot 1+1)]^{\frac{1}{2}} \cdot (2j+1)(2j'+1) \cdot \left(\begin{matrix} j' & 2 & j \\ \frac{1}{2} & 0 & -\frac{1}{2} \end{matrix} \right) \left\{ \begin{matrix} 3 & 3 & 1 \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 1 \end{matrix} \right\} R_{j',j}^2 \quad \text{eq. (1)}$$

Los valores posibles de j y j' son $\pm \frac{1}{2}$.

i) Calcularemos primero $j = 7/2$ y $j' = 5/2$.

Para este caso tendremos que evaluar el siguiente símbolo $9j$

$$\left\{ \begin{matrix} 3 & 3 & 1 \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 1 \\ \frac{5}{2} & \frac{7}{2} & 2 \end{matrix} \right\}$$

Usando la tabla de Rotemberg podemos poner el símbolo $9j$ en función de los símbolos $6j$ siguientes:

$$\left\{ \begin{matrix} J_{11} & J_{12} & J_{13} \\ J_{21} & J_{22} & J_{33} \\ J_{31} & J_{32} & J_{33} \end{matrix} \right\} = \sum_j (-)^{2j} (2j+1) \left\{ \begin{matrix} J_{11} & J_{21} & J_{31} \\ J_{32} & J_{33} & j \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} J_{12} & J_{22} & J_{32} \\ J_{21} & j & J_{23} \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} J_{13} & J_{23} & j_{33} \\ j & J_{11} & J_{12} \end{matrix} \right\}$$

La suma es sobre todos los valores de j .

En este caso tenemos

$$\begin{Bmatrix} 3 & 3 & 1 \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 1 \\ \frac{5}{2} & \frac{7}{2} & 2 \end{Bmatrix} = \sum_j (-)^{2j} (2j+1) \begin{Bmatrix} 3 & \frac{1}{2} & 5/2 \\ 7/2 & 2 & j \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} 3 & \frac{1}{2} & 7/2 \\ \frac{1}{2} & j & 1 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} 1 & 1 & 2 \\ j & 3 & 3 \end{Bmatrix} \quad (1)$$

El símbolo $\epsilon_j \begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ 1_1 & 1_2 & 1_3 \end{Bmatrix}$ es diferente de cero siempre que cumpla las siguientes condiciones triangulares.

$$(j_1 j_2 j_3), (1_1 1_2 j_3), (j_1, 1_2 1_3), (1_1 j_2 1_3)$$

El 1er. símbolo $3j$ en eq. (1) es diferente de cero para $j = 3, 4$.

El 2do. símbolo $3j$ en eq. (1) es diferente de cero para $j = 3, 4$.

El 3r. símbolo $3j$ en eq. (1) es diferente de cero para $j = 2, 3, 4$.

Luego los únicos valores posibles de j son 3 y 4.

Para $j = 3$ la ecuación (1) se transforma:

$$= 7 \cdot \begin{Bmatrix} 3 & \frac{1}{2} & 5/2 \\ 7/2 & 2 & 3 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} 3 & \frac{1}{2} & 7/2 \\ \frac{1}{2} & 3 & 1 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} 1 & 1 & 2 \\ 3 & 3 & 3 \end{Bmatrix} = - \frac{\sqrt{2}}{7 \cdot 32}$$

Para $j = 4$ la ecuación (1) se transforma:

$$= 9 \cdot \begin{Bmatrix} 3 & \frac{1}{2} & 5/2 \\ 7/2 & 2 & 4 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} 3 & \frac{1}{2} & 7/2 \\ \frac{1}{2} & 4 & 1 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} 1 & 1 & 2 \\ 4 & 3 & 3 \end{Bmatrix} = \frac{5\sqrt{2}}{32 \cdot 7}$$

El valor total de la ecuación (1) es:

$$= - \frac{3 \cdot 8 \cdot 6}{\sqrt{5}} \begin{Bmatrix} 5/2 & 2 & 7/2 \\ \frac{1}{2} & 0 & -\frac{1}{2} \end{Bmatrix} \frac{\sqrt{2}}{56} R_{-+}^2 = \frac{6\sqrt{21}}{245} R_{-+}^2$$

Para $j' = 7/2$ y $j = 5/2$ obtenemos el mismo valor.

Luego podremos escribir.

$$\frac{12\sqrt{21}}{245} R_{-+}^2$$

ii) $j = 7/2, j' = 7/2$

En este caso tendremos que calcular el siguiente símbolo $9j$.

$$\left\{ \begin{matrix} 3 & 3 & 1 \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 1 \\ 7/2 & 7/2 & 2 \end{matrix} \right\}$$

Usando la fórmula (3.1) del libro de Rotemberg tenemos:

$$= \sum_j (-)^{2j} (2j+1) \left\{ \begin{matrix} 3 & \frac{1}{2} & 7/2 \\ 7/2 & 2 & j \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} 3 & \frac{1}{2} & 7/2 \\ \frac{1}{2} & j & 1 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} 1 & 1 & 2 \\ j & 3 & 3 \end{matrix} \right\} \cdot$$

Ahora miramos por los valores de j que dan contribución diferente de cero

- en el 1er. símbolo $6j$, j puede valer 3,4,
- en el 2do. símbolo $6j$, j puede valer 3,4,
- en el 3er. símbolo $6j$, j puede valer 2,3,4.

Para $j = 3$:

$$\left\{ \begin{matrix} 3 & \frac{1}{2} & 7/2 \\ 7/2 & 2 & 3 \end{matrix} \right\} = \left\{ \begin{matrix} 7/2 & 7/2 & \frac{1}{2} \\ 3 & 3 & 2 \end{matrix} \right\} = \left\{ \begin{matrix} 7/2 & 7/2 & 2 \\ 3 & 3 & \frac{1}{2} \end{matrix} \right\} = - \left(\frac{5^2}{2^5 \cdot 7^2} \right)^{\frac{1}{2}},$$

$$\left\{ \begin{matrix} 3 & \frac{1}{2} & 7/2 \\ \frac{1}{2} & 3 & 3 \end{matrix} \right\} = \left\{ \begin{matrix} 7/2 & 3 & \frac{1}{2} \\ 1 & \frac{1}{2} & 3 \end{matrix} \right\} = - \left(\frac{1}{2^3 \cdot 7} \right)^{\frac{1}{2}},$$

$$\left\{ \begin{matrix} 1 & 1 & 2 \\ 3 & 3 & 3 \end{matrix} \right\} = \left\{ \begin{matrix} 3 & 3 & 2 \\ 1 & 1 & 3 \end{matrix} \right\} = \left(\frac{1}{2^3 \cdot 7} \right)^{\frac{1}{2}}.$$

$$\text{Subtotal} = \frac{5\sqrt{2}}{7 \cdot 32 \cdot 2}$$

Para $j = 4$:

$$\left\{ \begin{matrix} 3 & \frac{1}{2} & 7/2 \\ 7/2 & 2 & 4 \end{matrix} \right\} = \left\{ \begin{matrix} 7/2 & 3 & \frac{1}{2} \\ 4 & 7/2 & 2 \end{matrix} \right\} = \left\{ \begin{matrix} 4 & 7/2 & \frac{1}{2} \\ 7/2 & 3 & 2 \end{matrix} \right\} = - \left(\frac{1}{2^5 \cdot 3 \cdot 7} \right)^{\frac{1}{2}},$$

$$\left\{ \begin{matrix} 3 & \frac{1}{2} & 7/2 \\ \frac{1}{2} & 4 & 1 \end{matrix} \right\} = \left\{ \begin{matrix} 3 & 4 & 7/2 \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 1 \end{matrix} \right\} = \left\{ \begin{matrix} 4 & 7/2 & 3 \\ \frac{1}{2} & 1 & \frac{1}{2} \end{matrix} \right\} = \left\{ \begin{matrix} 4 & 7/2 & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & 1 & 3 \end{matrix} \right\} = \left(\frac{1}{2^3 \cdot 3} \right)^{\frac{1}{2}},$$

$$\left\{ \begin{matrix} 1 & 1 & 2 \\ 4 & 3 & 3 \end{matrix} \right\} = \left\{ \begin{matrix} 4 & 3 & 2 \\ 1 & 1 & 3 \end{matrix} \right\} = - \left(\frac{1}{2^3 \cdot 7} \right)^{\frac{1}{2}}.$$

$$\text{Subtotal} = \frac{3\sqrt{2}}{7 \cdot 32 \cdot 2}.$$

$$\text{Total} = \frac{8\sqrt{2}}{7 \cdot 32 \cdot 2}$$

Evaluando fórmula (1) obtenemos

$$= \frac{1}{\sqrt{5}} \cdot 3 \cdot 8 \cdot 8 \left\{ \begin{matrix} 7/2 & 2 & 7/2 \\ \frac{1}{2} & 0 & -\frac{1}{2} \end{matrix} \right\} \cdot \frac{8\sqrt{2}}{7 \cdot 32 \cdot 2} R_{++}^2$$

$$\left\{ \begin{matrix} 7/2 & 2 & 7/2 \\ \frac{1}{2} & 0 & -\frac{1}{2} \end{matrix} \right\} = - \left\{ \begin{matrix} 7/2 & 7/2 & 2 \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \end{matrix} \right\} = - \left(\frac{5}{2^3 \cdot 3 \cdot 7} \right)^{\frac{1}{2}} = - \frac{20\sqrt{2}}{245} R_{++}^2$$

iii) Para $j = 5/2$ y $j' = 5/2$.

En este caso tendremos que evaluar el siguiente símbolo $9j$

$$\left\{ \begin{matrix} 3 & 3 & 1 \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 1 \\ 5/2 & 5/2 & 2 \end{matrix} \right\}$$

Usando la fórmula (3.1) del libro de Rotemberg, obtenemos:

$$= \sum_j (-)^{2j} (2j+1) \left\{ \begin{matrix} 3 & \frac{1}{2} & 5/2 \\ 5/2 & 2 & j \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} 3 & \frac{1}{2} & 5/2 \\ \frac{1}{2} & j & 1 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} 1 & 1 & 2 \\ j & 3 & 3 \end{matrix} \right\}.$$

Ahora miramos por los valores de j que dan contribución distinta de cero:

en el primer símbolo $6j$, j puede valer 2,3,

en el segundo símbolo $6j$, j puede valer 2,3,

en el tercer símbolo $6j$, j puede valer 2,3,4.

Luego los valores posibles de j son 2 y 3.

• Para $j = 2$:

$$\left\{ \begin{matrix} 3 & \frac{1}{2} & 5/2 \\ 5/2 & 2 & 2 \end{matrix} \right\} = \left\{ \begin{matrix} 3 & 5/2 & \frac{1}{2} \\ 5/2 & 2 & 2 \end{matrix} \right\} = - \left(\frac{1}{2 \cdot 3 \cdot 5 \cdot 7} \right)^{\frac{1}{2}},$$

$$\left\{ \begin{matrix} 3 & \frac{1}{2} & 5/2 \\ \frac{1}{2} & 2 & 1 \end{matrix} \right\} = \left\{ \begin{matrix} 3 & 5/2 & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & 1 & 2 \end{matrix} \right\} = \left(\frac{1}{2 \cdot 3^2} \right)^{\frac{1}{2}},$$

$$\left\{ \begin{matrix} 1 & 1 & 2 \\ 2 & 3 & 3 \end{matrix} \right\} = \left\{ \begin{matrix} 3 & 3 & 1 \\ 1 & 2 & 2 \end{matrix} \right\} = \left\{ \begin{matrix} 3 & 3 & 1 \\ 2 & 1 & 2 \end{matrix} \right\} = - \left(\frac{1}{3 \cdot 5 \cdot 7} \right)^{\frac{1}{2}}.$$

$$\text{Subtotal} = \frac{5}{2 \cdot 5 \cdot 6 \cdot 9}.$$

Para $j = 3$:

$$\left\{ \begin{matrix} 3 & \frac{1}{2} & 5/2 \\ 5/2 & 2 & 3 \end{matrix} \right\} = \left\{ \begin{matrix} 3 & 3 & 2 \\ 5/2 & 5/2 & \frac{1}{2} \end{matrix} \right\} = 1/7,$$

$$\left\{ \begin{matrix} 3 & \frac{1}{2} & 5/2 \\ \frac{1}{2} & 3 & 1 \end{matrix} \right\} = \left\{ \begin{matrix} 3 & 3 & 1 \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 5/2 \end{matrix} \right\} = - \left(\frac{2}{3^2 \cdot 7} \right)^{\frac{1}{2}},$$

$$\left\{ \begin{matrix} 1 & 1 & 2 \\ 3 & 3 & 3 \end{matrix} \right\} = \left\{ \begin{matrix} 3 & 3 & 2 \\ 1 & 1 & 3 \end{matrix} \right\} = \left(\frac{1}{2^3 \cdot 7} \right)^{\frac{1}{2}}.$$

$$\text{Subtotal} = - \frac{7}{6 \cdot 49}.$$

Evaluando la fórmula (1) obtenemos el resultado parcial.

Para $j = 5/2$, $j' = 5/2$.

$$= \frac{1}{\sqrt{5}} (-) 3.6.6. \begin{pmatrix} 5/2 & 2 & 5/2 \\ \frac{1}{2} & 0 & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} (-) \frac{1}{7.9} R_{--}^2$$

$$\begin{pmatrix} 5/2 & 2 & 5/2 \\ \frac{1}{2} & 0 & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} 5/2 & 5/2 & 2 \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \end{pmatrix} = \left(\frac{2^2}{3.5.7} \right)^{\frac{1}{2}} =$$

$$= \frac{1}{\sqrt{5}} (-) \frac{3.6.6.2}{\sqrt{3}\sqrt{5}\sqrt{7}} (-) \frac{1}{7.9} R_{--}^2 = \frac{8\sqrt{21}}{245} R_{--}^2$$

Finalmente

$$b_2(11) = \frac{4\sqrt{21}}{245} (-5R_{++}^2 + 3R_{+-}^2 + 2R_{--}^2)$$

Referencias:

- [1] Wybourne B.G., 1965 J. Chem. Phys. 43,4506.
- [2] Wybourne B.G., 1966 Phys. Rev. 148,317.
- [3] Buckmaster H.A., R. Chatterjee and Y.H. Shing,
Canadian J. of Phys. 50,1972,991.
- [4] Lulek T., 1970 Phys. stat. sol. 39 K105.
- [5] Yuh Han Shing Ph. D Thesis 1972.
- [6] Condon and Shortley 'The theory of atomic spectra',
Cambridge 1935.
- [7] Hutchinson C.A., Judd B.R. and Pope D.F.D., 1957
Proc. Phys. Soc. B70 514.
- [8] Judd B.R., 1955 Proc. Roy. Soc. A232 458.
- [9] Unsworth, J. Phys. B2 122 1969.
- [10] Ghatikar, Raychauduri and Ray, 1965
Proc. Phys. Soc. 86,1239.
- [11] Gupta et al, Phys. Rev. A3 545 (1971).
- [12] Rotenberg et al, 'The 3j and 6j symbols', Tech. press
Massachusetts 1959.
- [13] C.W. Nielson and G.F. Koster, 'Spec. Coef. for the
 p^n, d^n and f^n configuration', MIT press 1963.
- [14] B.G. Wybourne, 'Spec. prop. of rare earths',
J. Wiley New York 1965.
- [15] M. Blume, A.J. Freeman and R.E. Watson,
Phys. Rev. 134A, 320 (1964).
- [16] C.D. Jeffries, 'Dynamic nuclear orientation'.
- [17] A. Zalkin, J.D. Forrester and D.H. Templeton,
J. Chem. Phys. 39,1963,2881.
- [18] G.H. Dieke, 'Spectra and energy levels of rare earth ions
in crystals', J. Wiley, 1969.
- [19] Tuhina Ray, Proc. Roy. Soc. A277,76,1964.
- [20] A.S. Woodward and R. Chatterjee, J. phys. C.,Solid St. Phys.,
1971,Vol. 4,1378.

- [21] H.A. Buckmaster and R. Chatterjee, J. of magn. resonance, Vol. 5 No. 1, 1971, 1-10.
- [22] W. Low, Phys. Rev., Vol. 103, No. 5. 1309
- [23] Jack Hirshon and George Fraenkel, The Rev. of Scientific Instr., Vol. 26, No. 1, 1955, 34
- [24] H.A. Buckmaster, J.C. Dering and D.J.I. Fry, J. Phys. C, 1968, Vol. 1 (Proc. Phys. Soc.).
- [25]
- [26] Prather, Nat. Bur. Std. (US) Monograph 19 (1961).
- [27] M.L. Meil'man, Soviet Physics Solid State, Vol. 13, No. 11, 1972.
- [28] E. Feenberg and G.E. Pake, 'Notes on Quantum theory of angular Momentum', Wesly, 1953.
- [29] D. van Ormondt, Thesis, Delft, 1965.
- [30] A. Abragam and B. Bleaney, 'Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions', Oxford :1970.
- [31] R.H. Borcherts, T. Cole and T. Horn, The J. of Chem. Phys., Vol. 49 (68) 4880.
- [32] B. Willemsen and W.C. Hommels, Phys. stat. sol. (a) 183 (1972).