

Magnetismo en la Materia; algunas ideas básicas-

Para motivarnos sobre el origen del Magnetismo en átomos, moléculas y sólidos, empecemos recordando el siguiente resultado clásico,

$$\vec{\mu} = \frac{Q}{2 m c} \vec{L} \quad \text{Relación entre el momento magnético } \vec{\mu} \text{ y el momento angular } \vec{L} \text{ para una razón (Carga/Masa) fija} \quad (\text{I-1})$$

Acá $\vec{\mu}$ y \vec{L} son los momentos magnético y angular, Q y m son las carga y masa del sistema de partículas, todas ellas con igual valor de Q/m , y c es la velocidad de la luz. Sin embargo, el magnetismo en la materia es fundamentalmente un fenómeno cuántico, donde el momento angular está cuantizado, y en el caso del electrón y otras partículas elementales se trata de una característica intrínseca de la partícula conocida como *spin*, que carece de una explicación mecánica. En el caso del electrón, es el resultado de la Ecuación de Dirac (que concilia la Relatividad Especial y la Mecánica Cuántica). Más aun, el ordenamiento de los spines electrónicos individuales para producir el momento magnético de un ion está asociado con un efecto netamente cuántico, la llamada “*Energía de Intercambio*”, producto del carácter fermiónico de los electrones y la repulsión electrón-electrón. Otro tanto vale para el Ferromagnetismo en metales (como Fe, Co, Ni). Así, contrariamente a una imagen clásica, la interacción dipolo-dipolo magnético no es la fuente del ferromagnetismo (aunque en ciertos contextos ella es relevante, por ejemplo en la formación de “dominios magnéticos”).

En el caso del electrón, la relación entre momento angular y momento magnético es

$$\vec{\mu}_e = -g_e \frac{e \hbar}{2 m c} \vec{S} = -g_e \mu_B \vec{S} \quad (\text{I-2})_a$$

Acá $\mu_B = \frac{e \hbar}{2 m_e c}$ *Magnetón de Bohr* (I-2)_b

$g_e = 2.002\,319\,304\,361\,82(52)$ *factor giromagnético del electrón* (I-2)_c

$$\vec{S} \longrightarrow \frac{1}{\hbar} \vec{S} \quad \text{Spin adimensional} \quad (\text{I-3})$$

La constante giromagnética del electrón en la Teoría Cuántico-relativista de Dirac es $g_e = 2$; la pequeña contribución extra en $(I-2)_c$ está asociada con efectos de Electrodinámica Cuántica. Para tener una intuición del valor del Momento Magnético del electrón, consideremos la acción de un campo magnético de un Tesla actuando sobre él; ello da una energía de interacción

$$\frac{1}{2} g_e \mu_B B = 0.5795094263 \times 10^{-5} \text{ e-Volt} \quad (I-4)$$

con $B = 1 \text{ Tesla}$

Veamos ahora la acción de la agitación térmica sobre el momento magnético del electrón; se tiene:

$$\frac{g_e \mu_B B}{2 k_B T} = 0.67249276 \quad \text{con } B = 1 \text{ Tesla, } T = 1 \text{ }^\circ\text{K} \quad (I-5)$$

k_B : Cte. de Boltzmann

Así, a la temperatura ambiente (del orden de $300 \text{ }^\circ\text{K}$) tendremos una fracción de polarización electrónica $(N_\uparrow - N_\downarrow)/(N_\uparrow + N_\downarrow) \approx 0.00224$.

Momentos Magnéticos Nucleares-

Nos referiremos muy brevemente a los momentos magnéticos nucleares, antes de entrar en la teoría del Magnetismo. Un determinado núcleo atómico tiene un momento magnético

$$\vec{\mu}_X = \mu_N g_X \vec{I} \quad \text{Momento magnético de núcleo X} \quad (I-6)_a$$

Acá g_X es el factor giromagnético, \vec{I} es el spin nuclear, y

$$\mu_N = \frac{e \hbar}{2 m_p c} = 0.54461702 \times 10^{-3} \mu_B \quad \text{Magnetón nuclear} \quad (I-6)_b$$

En esta expresión m_p es la masa del protón. El factor giromagnético g_x es del orden de 1, de modo que el momento magnético de un núcleo es unos 3 órdenes de magnitud inferior al caso de un electrón. A modo de ejemplo, para el protón tenemos un momento angular $I_p = 1/2$, y un factor $g_p = 5.585695$. Así, a $1 \text{ }^\circ\text{K}$ y un campo magnético de 1 Tesla tenemos una fracción de polarización de protones $(N_\uparrow - N_\downarrow)/(N_\uparrow + N_\downarrow)$ dada por:

$$\frac{g_p \mu_N B}{2 k_B T} = 1.021698 \times 10^{-3} \quad \begin{matrix} B = 1 \text{ Tesla, } T = 1^\circ\text{K} \\ k_B: \text{Cte. de Boltzmann} \end{matrix} \quad (\text{I-7})$$

Por fijar ideas, pensemos en una “Resonancia Magnética Nuclear”, donde la temperatura del paciente es de unos 309 °K, y B=2.5 Tesla; entonces la fracción de protones polarizados es del orden de 8×10^{-6} . En tabla adjunta mostramos algunos spines y factores giromagnéticos de núcleos típicos:

Núcleo	Spin nuclear	Factor giromagnético g
^1_1H	1/2	5.585694
$^{13}_6\text{C}$	1/2	1.404824
$^{14}_7\text{N}$	1	0.4037610
$^{23}_{11}\text{Na}$	3/2	1.478348
$^{31}_{15}\text{P}$	1/2	2.2632
$^{155}_{64}\text{Gd}$	3/2	-0.1715
$^{235}_{92}\text{U}$	7/2	-0.109

La energía de interacción del momento magnético nuclear con un campo magnético \vec{B} es

$$V_{\text{Zeeman}} = -\mu_N g \vec{B} \cdot \vec{I} \quad (\text{I-8})$$

Al sumar los momentos angulares electrónico \vec{J} y nuclear \vec{I} obtenemos el momento angular del átomo, $\vec{F} = \vec{I} + \vec{J}$, y el momento magnético asociado $\vec{\mu} = \mu_A \vec{F}$. Los “Condensados de Bose” se obtienen de una nube atómica, la que se manipula usando la cuantización del momento angular \vec{F} y los momentos magnéticos atómicos.

[II] Efecto de un Campo Magnético Externo.

Consideremos un campo magnético externo $\vec{B}(\vec{r}, t)$ actuando sobre N partículas de masas m_i y cargas q_i , con $i = 1, 2, \dots, N$.

Analicemos primero el caso de una sola partícula. Sea $\vec{A}(\vec{r}, t)$ el potencial vectorial,

$$\vec{B}(\vec{r}, t) = \nabla \times \vec{A}(\vec{r}, t) \quad (\text{II-1})$$

El campo magnético modifica la velocidad de la partícula, teniéndose que ahora ella ya no es proporcional al momento lineal \vec{P} , sino que

$$\vec{v} = \frac{1}{m} \left[\vec{p} - \frac{q}{c} \vec{A} \right] \quad \text{Operador Velocidad} \quad (\text{II-2})$$

Acá la velocidad es, simplemente la derivada del vector posición

$$\text{Así } \langle \vec{v} \rangle = \frac{d}{dt} \langle \vec{r} \rangle \quad \text{con } \langle \dots \rangle = \langle \Psi(t) | \dots | \Psi(t) \rangle \quad (\text{II-3})_b$$

donde $\Psi(t)$ es la función de estado del sistema.

Estos resultados se extienden de un modo obvio a un sistema de N partículas.

Llamando $V(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ a la energía potencial del sistema (incluidos el potencial externo y la interacción entre las partículas), el Hamiltoniano toma la forma

$$\tilde{H} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2m_i} \left[\vec{p}_i - \frac{q_i}{c} \vec{A}_i \right]^2 + V(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \quad (\text{II-4})$$

Con las relaciones (II-2)-(II-4) se puede obtener la “Ley de Fuerzas de Lorentz” para el caso de un potencial puramente electrostático:

$$m_i \frac{d^2}{dt^2} \langle \vec{r}_i \rangle = q_i \langle \vec{E}_i + \frac{1}{c} \vec{v}_i \times \vec{B}_i \rangle \quad \text{Teorema de Ehrenfest} \quad (\text{II-5})$$

En esta expresión \vec{E}_i y \vec{B}_i son los campos eléctrico y magnético en \vec{r}_i .

El caso de un campo magnético constante-

Consideremos un campo magnético constante; por fijar ideas

$$\vec{B} = B \hat{z}, \quad \text{entonces} \quad (\text{II-6})_a$$

$$\vec{A} = \frac{1}{2} \vec{B} \times \vec{r} = \frac{1}{2} B [\hat{y} x - \hat{x} y] \quad (\text{II-6})_b$$

Veamos cómo el campo magnético modifica la energía cinética de una partícula

$$\frac{m}{2} \vec{v}^2 = \frac{1}{2m} \left[\vec{p} - \frac{q}{c} \vec{A} \right]^2 \quad (\text{II-7})_a$$

Tenemos $\vec{P} \cdot \vec{A} = \vec{A} \cdot \vec{P} = \frac{1}{2} B L_z$, de modo que

$$\frac{m}{2} \vec{v}^2 = \frac{1}{2m} \vec{P}^2 - \frac{q}{2mc} \vec{B} \cdot \vec{L} + \frac{q^2 B^2}{8mc^2} (x^2 + y^2) \quad (\text{II-7})_b$$

Acá el segundo término se asocia con la respuesta paramagnética del sistema, y el tercer término con la respuesta diamagnética, como puede chequearse usando el Teorema de Hellmann-Feynman (ver más adelante).

El Caso de un Sistema de Electrones-

Allí $q = -e$ y el factor del término paramagnético es el Magnetón de Bohr μ_B , de Rel. (I-2). Adicionalmente debemos incorporar el spin de cada electrón, cuya interacción con el campo magnético viene dada por

$$-\vec{B} \cdot \vec{\mu}_{e,i} = +g_e \mu_B \vec{B} \cdot \vec{S}_i \quad \text{Acoplamiento del campo magnético y el spin de electrón "i".} \quad (\text{II-8})$$

Aproximamos $g_e \approx 2$; además introducimos un índice de partícula en (II-7)_b. Sumando sobre los N electrones obtenemos el término de interacción

$$V_{\text{Mag}} = \sum_{i=1}^N \left\{ \mu_B \vec{B} \cdot (2 \vec{S}_i + \vec{L}_i) + \frac{e^2 B^2}{8m_e c^2} (x_i^2 + y_i^2) \right\} \quad (\text{II-9})$$

Acoplamiento entre campo magnético $B \hat{z}$ y sistema de N electrones

El Caso de un Núcleo Atómico-

Consideremos un núcleo atómico formado por Z protones y N neutrones. Dado el pequeño tamaño del núcleo atómico, la parte diamagnética de Rel. (II-7)_b (cuadrática en B) es despreciable para un campo de laboratorio. En la parte paramagnética los neutrones no intervienen, pues sus cargas son nulas. Acorde a Rel. (II-7)_b cada protón, con $q = +e$, aporta una contribución $-\mu_N \vec{B} \cdot \vec{L}_i$; acá μ_N es el magnetón nuclear de Rel. (I-6)_b. Adicionalmente debemos considerar el acoplamiento de los spines de protones y neutrones con el campo magnético. De hecho, aunque los neutrones tienen carga neta nula, sin embargo poseen un momento magnético intrínseco no nulo, asociado al hecho que está formado por 3

quarks; otro tanto ocurre con los protones. Describiendo estos momentos magnéticos intrínsecos en términos de factores giromagnéticos, tenemos

$$V_{\text{Mag}} = -\mu_N \vec{B} \cdot \left\{ \sum_{i=1}^Z (\vec{L}_i + g_p \vec{S}_i) + \sum_{i=1}^N g_n \vec{S}_i \right\} \quad (\text{II-10})_a$$

Acoplamiento de campo magnético con núcleo de Z protones y N neutrones

Acá $g_n = -3.8260855$:neutrón $g_p = 5.585694$:protón (II-10)_b

Para lo que sigue, conviene reescribir estas expresiones como

$$V_{\text{Mag}} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} \quad (\text{II-10})_c$$

Acoplamiento entre campo y momento magnéticos

Acá
$$\vec{\mu} = \mu_N \left\{ \underbrace{\sum_{i=1}^Z (\vec{L}_i + g_p \vec{S}_i)}_{\text{Momento magnético de los protones}} + \underbrace{\sum_{i=1}^N g_n \vec{S}_i}_{\text{Momento magnético de los neutrones}} \right\} \quad (\text{II-10})_d$$

Podemos usar “Teoría de Perturbaciones” para trabajar la interacción (II-10)_c, pues las interacciones entre los nucleones son billones de veces superiores al efecto de un campo magnético de laboratorio actuando sobre ellos. La Teoría de Perturbaciones combinada con el “Teorema de Wigner-Eckart” nos permite aproximar la relación (II-10)_c por

$$V_{\text{Mag}} = -g \mu_N \vec{B} \cdot \vec{I} \quad (\text{II-11})_a$$

con
$$\vec{I} = \sum_{i=1}^Z (\vec{L}_i + \vec{S}_i) + \sum_{i=1}^N (\vec{L}_i + \vec{S}_i) = \vec{I}_p + \vec{I}_n \quad (\text{II-11})_b$$

Momento angular nuclear

\vec{I}_p, \vec{I}_n : contribuciones de los protones y neutrones respectivamente

Por último, la constante giromagnética nuclear es

$$\vec{g} = \frac{1}{\vec{I}^2} \vec{I} \cdot \left\{ \sum_{i=1}^Z (\vec{L}_i + g_p \vec{S}_i) + \sum_{i=1}^N g_n \vec{S}_i \right\} \quad (\text{II-11})_c$$

con $\vec{I}^2 = I(I+1)$, donde I es el momento angular total del núcleo

Una demostración formal de estos resultados en base al “Teorema de Wigner—Eckart” aparece en los apuntes del coloquio “Uso de Simetrías en Mecánica Cuántica”.

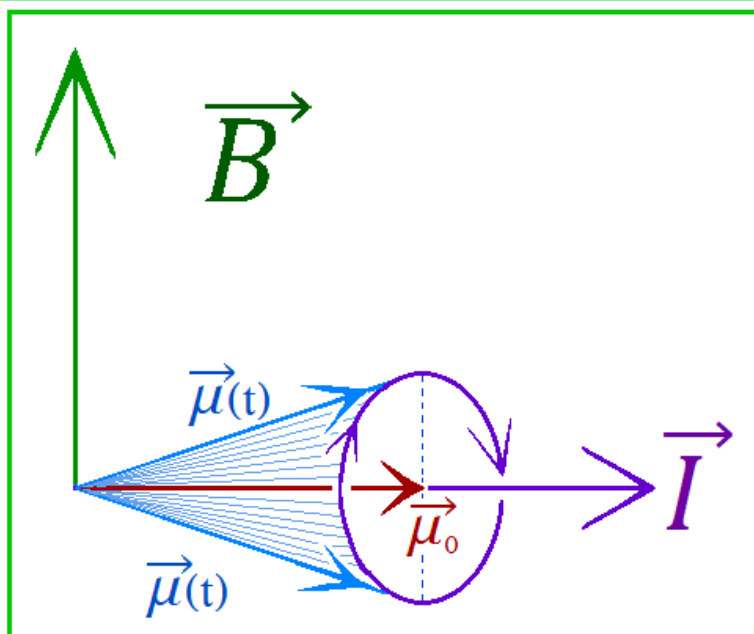
Podemos interpretar semi-clásicamente las relaciones (II-11) como un reemplazo del momento magnético “instantáneo” del núcleo por su valor promedio, lo que corresponde a su proyección sobre la dirección \vec{I} ,

$$\vec{\mu} \longrightarrow \hat{I}(\hat{I} \cdot \vec{\mu}) = \vec{I}(\vec{I} \cdot \vec{\mu}) / \vec{I}^2 \quad (\text{II-12})$$

Acá $\hat{I} = \vec{I} / \sqrt{I(I+1)}$

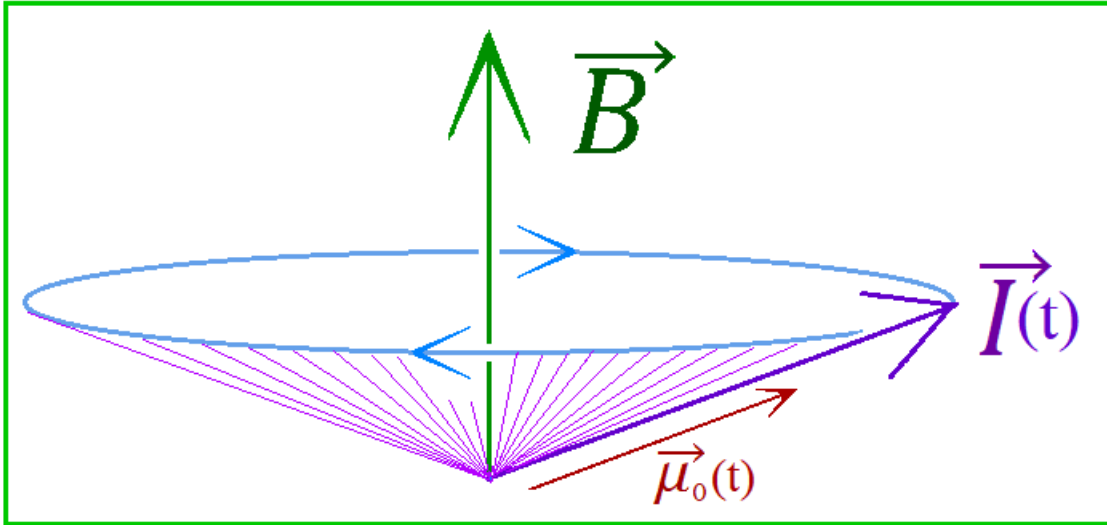
Las figuras adjuntas ilustran lo último:

Situación en tiempos cortos respecto al período de precesión de Larmor, pero largos respecto a la rápida precesión en torno a \vec{I} del momento magnético del núcleo, $\vec{\mu}(t)$. Ello cancela las componentes de $\vec{\mu}(t)$ que no son paralelas a \vec{I} , persistiendo sólo la proyección de $\vec{\mu}(t)$ sobre \vec{I} .



En esta figura $\vec{\mu}(t)$ es el momento magnético “instantáneo”, mientras que $\vec{\mu}_0$ es su valor promedio, con \vec{I} fijo.

Situación en tiempos largos: el momento angular del núcleo realiza ciclos completos de precesión, y otro tanto ocurre con la proyección del momento magnético sobre el momento angular, $\vec{\mu}_0(t)$.



Precesión de Larmor-

Consideremos una partícula (átomo, ion o núcleo atómico) de momento angular interno (o spin) \vec{S} , y momento magnético $\vec{\mu} = \mu \vec{S}$. Acá El momento angular ha sido normalizado acorde a Rel.(I-3), de modo que es una magnitud adimensional. Así, $\vec{S}^2 = S(S+1)$, con S entero o semi-entero arbitrario. Se aplica sobre la partícula un campo magnético constante $\vec{B} = B \hat{b}$, que se acopla al momento magnético acorde al término de Zeeman de Rel.(I-8),

$$\boxed{\tilde{H} = \mu \vec{S} \cdot \vec{B} = \hbar \omega \vec{S} \cdot \hat{b}} \quad \text{con} \quad \boxed{\hbar \omega = \mu B} \quad (\text{II-13})$$

Supondremos que inicialmente el spin es un autoestado del observable $\vec{S} \cdot \hat{n}$

$$\boxed{\vec{S} \cdot \hat{n} |S, M, \hat{n}\rangle = M |S, M, \hat{n}\rangle} \quad \boxed{M = S, S-1, \dots, -S} \quad (\text{II-14})$$

$$\boxed{|\Psi(t=0)\rangle = |S, M, \hat{n}\rangle} \quad (\text{II-15})$$

El operador de evolución temporal es

$$\tilde{U}(t) = \text{Exp}(-i t \tilde{H}/\hbar) = \text{Exp}(-i \omega t \hat{b} \cdot \vec{S}) \quad (\text{II-16})$$

Operador de Evolución temporal, que corresponde a rotación en ángulo $\phi = \omega t$ en torno a eje \hat{b} .

Así
$$|\Psi(t)\rangle = \tilde{U}(t)|\Psi(0)\rangle = \tilde{U}(t) |S, M, \hat{n}\rangle \quad (\text{II-17})$$

Aplicamos $\tilde{U}(t)$ sobre la relación (II-14), concluyendo

$$\{\tilde{U}(t) \vec{S} \tilde{U}(-t)\} \cdot \hat{n} |\Psi(t)\rangle = M |\Psi(t)\rangle \quad (\text{II-18})$$

Para interpretar $\tilde{U}(t)$ como operador de rotación, tomemos un tiempo infinitesimal $t = \delta \rightarrow 0$; definiendo $\omega \delta = \varepsilon$ tenemos de Rel. (II-16)

$$\{\tilde{U}(\delta) \vec{S} \tilde{U}(-\delta)\} \cdot \hat{n} = \{\vec{S} - i \varepsilon [\hat{b} \cdot \vec{S}, \vec{S}]\} \cdot \hat{n} \quad (\text{II-19})$$

Ahora usamos las relaciones de conmutación canónicas de las componentes del momento angular,

$$[S_\alpha, S_\beta] = i \sum_\gamma \epsilon_{\alpha\beta\gamma} S_\gamma \quad (\text{II-20})$$

Al sustituirlas en Rel.(II-19) concluimos

$$\{\tilde{U}(\delta) \vec{S} \tilde{U}(-\delta)\} \cdot \hat{n} = \{\hat{n} + \varepsilon \hat{b} \times \hat{n}\} \cdot \vec{S} = \{\mathbb{R}(\varepsilon \hat{b}) \hat{n}\} \cdot \vec{S} \quad (\text{II-21})$$

Acá se usa el resultado general para rotaciones infinitesimales

$$\mathbb{R}(\vec{\varepsilon}) \vec{r} = \vec{r} + \vec{\varepsilon} \times \vec{r} \quad \vec{\varepsilon} \rightarrow 0 \quad \vec{r} \text{ arbitrario} \quad (\text{II-22})$$

donde $\mathbb{R}(\vec{\phi})$ es una rotación euclidiana en torno a $\vec{\phi}$ de magnitud $|\vec{\phi}|$.

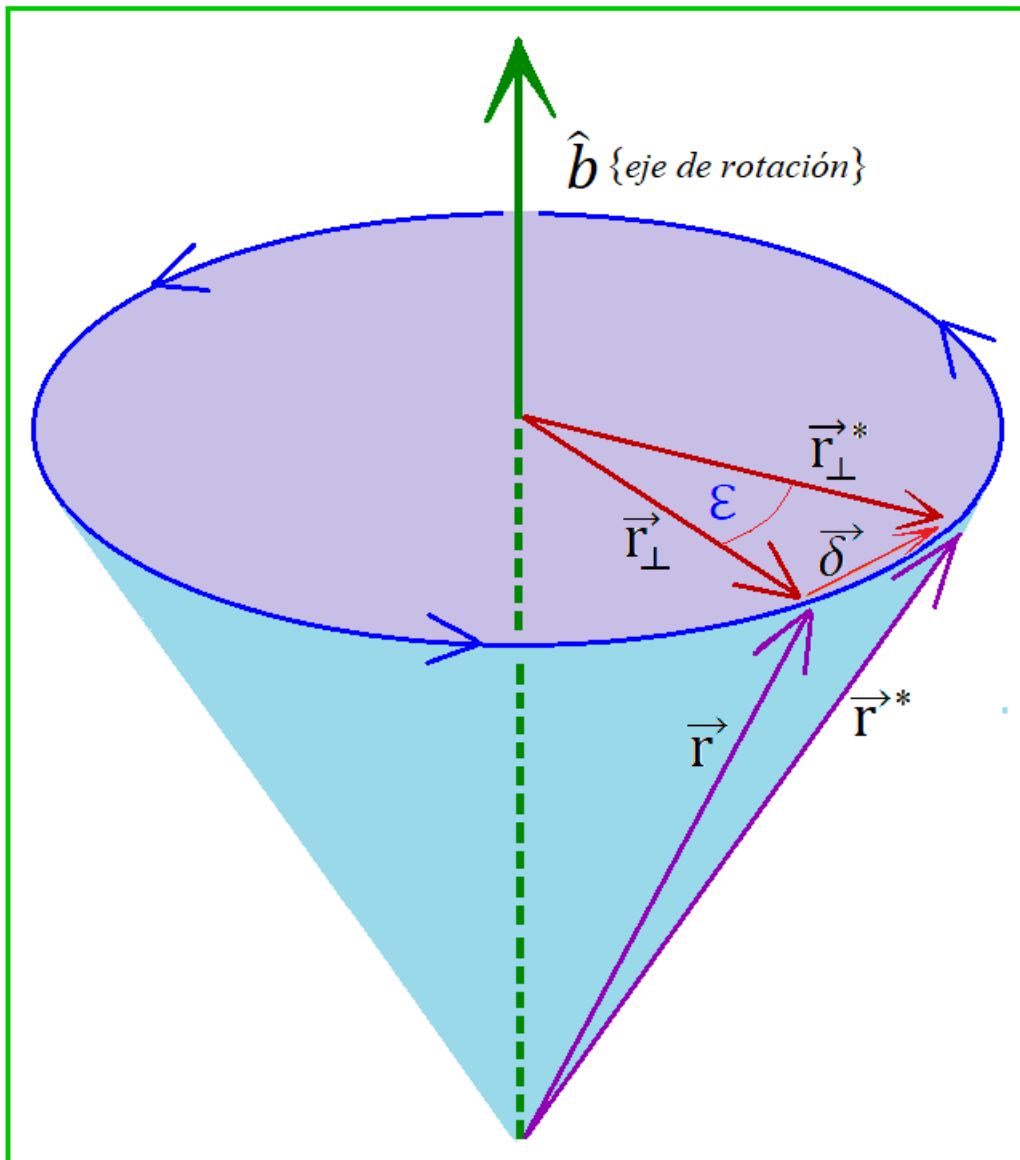
La figura adjunta ilustra este resultado:

Efecto de una rotación infinitesimal $\mathbb{R}(\varepsilon \hat{b})$
sobre un vector \vec{r} arbitrario es

$$\mathbb{R}(\varepsilon \hat{b}) \vec{r} = \vec{r}^* \equiv \vec{r} + \vec{\delta} \quad \text{con} \quad \vec{\delta} = \varepsilon \hat{b} \times \vec{r}$$

Llamamos \vec{r}_\perp a la componente de \vec{r} ortogonal
al eje de rotación \hat{b} . Ella también cumple

$$\mathbb{R}(\varepsilon \hat{b}) \vec{r}_\perp = \vec{r}_\perp^* = \vec{r}_\perp + \vec{\delta} \quad \text{con igual } \vec{\delta}$$



Tomemos $\delta = t/N$, con $N \rightarrow \infty$. Apliquemos N veces $\check{U}(\delta) \{ \dots \} \check{U}(-\delta)$
sobre $\vec{S} \cdot \hat{n}$; usando Rel. (II-22) junto al hecho que $[\check{U}(\delta)]^N = \check{U}(t)$ obtenemos

$$\tilde{U}(t) \{ \vec{S} \cdot \hat{n} \} \tilde{U}(-t) = \{ [\mathbb{R}(\varepsilon \hat{b})]^N \hat{n} \} \cdot \vec{S} = \{ \mathbb{R}(\vec{\phi}) \hat{n} \} \cdot \vec{S} \quad \text{a)}$$

con $\vec{\phi} = N \varepsilon \hat{b} = \omega t \hat{b} \quad \text{b)}$ (II-23)

Combinamos esta última expresión con Rel.(II-18) concluyendo

$$\{ \mathbb{R}(\omega t \hat{b}) \hat{n} \} \cdot \vec{S} |\Psi(t)\rangle = M |\Psi(t)\rangle \quad \text{(II-24)}_a$$

Comparando con la relación (II-14) concluimos finalmente

$$|\Psi(t)\rangle = |S, M, \hat{n}(t)\rangle \quad \text{con} \quad \hat{n}(t) = \mathbb{R}(\omega t \hat{b}) \hat{n} \quad \text{(II-24)}_b$$

Recordar que $\vec{B} = B \hat{b}, \quad \omega = \mu B / \hbar \quad \text{(II-24)}_c$

Así, al asociar el estado $|S, M=S, \hat{n}(t)\rangle$ con un spin en la orientación $\hat{n}(t)$, tenemos que tal spin precesa en torno al campo magnético con la frecuencia de Larmor ω y lo mismo vale para el momento magnético $\vec{\mu} = \mu \vec{S}$. Teniendo este resultado para un estado cuántico, otro tanto vale para el valor medio del spin,

$$\langle S, M=S, \hat{n}(t) | \vec{S} | S, M=S, \hat{n}(t) \rangle \equiv \langle \vec{S}(t) \rangle = S \hat{n}(t) = S \mathbb{R}(\omega t \hat{b}) \hat{n} \quad \text{(II-25)}$$

Precesión de Larmor del Spin y el momento magnético

La relación (II-25) coincide con el análisis clásico para $S \rightarrow \infty$. Pero la Rel.(II-24) tiene información más interesante, pues describe *la función de onda exacta* envuelta en la precesión de Larmor, en vez de meros promedios.

Chequeo de Rel(II-25): Cuantizamos los autoestados de spin en la dirección $\hat{n}(t) \equiv \hat{Z}$ ("eje z" provisorio) siendo x, y las direcciones ortogonales. Expresamos el operador de spin en términos de los operadores de subida y bajada del momento angular

$$S^{(\pm)} = S_x \pm i S_y \implies S_x = \frac{1}{2} [S^{(+)} + S^{(-)}] \quad S_y = \frac{i}{2} [S^{(-)} - S^{(+)}]$$

$$\vec{S} = \hat{Z} S_z + \frac{1}{2} S^{(+)} [\hat{x} - i \hat{y}] + \frac{1}{2} S^{(-)} [\hat{x} + i \hat{y}] \quad \text{(II-26)}$$

Además usemos las conocidas relaciones

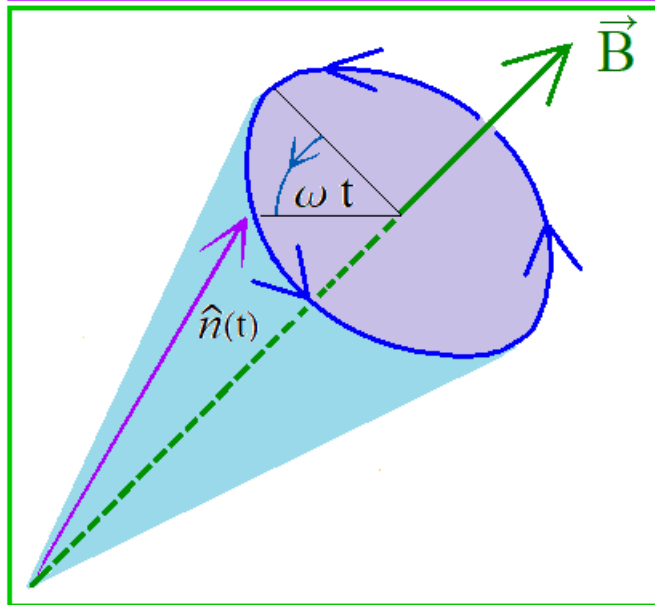
$$S^{(\pm)} |S, M, \hat{n}(t)\rangle = \sqrt{(S \mp M)(S \pm M + 1)} |S, M \pm 1, \hat{n}(t)\rangle \quad (\text{II-27})$$

De estos últimos resultados es obvio que en el promedio sólo participa la dirección $\hat{Z} \equiv \hat{n}(t)$, confirmándose Rel.(II-25).

Precesión de Larmor de momento magnético

$$\vec{\mu}(t) = -\mu \langle \vec{S}(t) \rangle = -\mu S \hat{n}(t)$$

ante la acción de un campo magnético \vec{B}



El estado cuántico

$$|S, M=S, \hat{n}(t)\rangle$$

también evoluciona según el parámetro $\hat{n}(t)$

Frecuencia de precesión del spin (Larmor)

$$\omega = \mu B / \hbar$$

Apartado: Revisión de algunos resultados de Momento Angular-

Consideremos un operador de momento angular, que sólo caracterizaremos por sus relaciones de conmutación, descritas por el tensor de Levi-Civita

$$[J_\alpha, J_\beta] = i \sum_\gamma \epsilon_{\alpha\beta\gamma} J_\gamma \quad (\text{R-1})$$

También introducimos un “operador vectorial” \vec{T} , definido a través de sus reglas de conmutación con el momento angular,

$$[J_\alpha, T_\beta] = i \sum_\gamma \epsilon_{\alpha\beta\gamma} T_\gamma \quad \vec{T} \text{ operador vectorial} \quad (\text{R-2})$$

Por ejemplo, para el momento angular orbital $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{P}$, tanto \vec{r} como \vec{P} son operadores vectoriales. Analicemos la acción del operador de rotaciones $\check{U}(\vec{\phi})$ sobre \vec{T} . Acá

$$\check{U}(\vec{\phi}) = \text{Exp}[-i \vec{\phi} \cdot \vec{J}] \quad (\text{R-3})$$

Consideremos primero una rotación infinitesimal $\check{U}(\vec{\epsilon})$, $\vec{\epsilon} \rightarrow 0$, y evaluemos $\check{U}(\vec{\epsilon}) \vec{T} \check{U}(-\vec{\epsilon})$. Para ello usemos

$$\vec{T} = \sum_{\alpha=x,y,z} \hat{\alpha} T_{\alpha} \quad \vec{\epsilon} \cdot \vec{J} = \sum_{\beta=x,y,z} \epsilon_{\beta} J_{\beta} \quad (\text{R-4})$$

Tenemos

$$\check{U}(\vec{\epsilon}) \vec{T} \check{U}(-\vec{\epsilon}) = \vec{T} - i [\vec{\epsilon} \cdot \vec{J}, \vec{T}] \quad (\text{R-5})$$

Tomemos la componente α de esta expresión y usemos Rel.(R-2)

$$\begin{aligned} \check{U}(\vec{\epsilon}) T_{\alpha} \check{U}(-\vec{\epsilon}) &= T_{\alpha} - i [\vec{\epsilon} \cdot \vec{J}, T_{\alpha}] = T_{\alpha} - i \sum_{\beta} \epsilon_{\beta} [J_{\beta}, T_{\alpha}] = \\ &= T_{\alpha} - \sum_{\beta \gamma} \epsilon_{\beta} \epsilon_{\alpha\beta\gamma} T_{\gamma} \end{aligned}$$

Es decir

$$\check{U}(\vec{\epsilon}) \vec{T} \check{U}(-\vec{\epsilon}) = \vec{T} - \vec{\epsilon} \times \vec{T} = \mathbb{R}(-\vec{\epsilon}) \vec{T} \quad (\text{R-6})$$

Acá se usó Rel. (II-22) y figura asociada. La rotación euclidiana $\check{U}(-\vec{\epsilon})$ es una operación en el espacio real, que sólo actúa sobre los vectores bases

$\hat{\alpha} = \hat{x}, \hat{y}, \hat{z}$ (NO sobre los operadores T_{α}). Aplicamos N veces $\check{U}(\vec{\epsilon}) \{ \dots \} \check{U}(-\vec{\epsilon})$ sobre \vec{T} , con $N \rightarrow \infty$,

$$[\check{U}(\vec{\epsilon})]^N \vec{T} [\check{U}(-\vec{\epsilon})]^N = [\mathbb{R}(-\vec{\epsilon})]^N \vec{T} \quad (\text{R-7})$$

Definimos $N \vec{\epsilon} = \vec{\phi}$ y usamos que $[\check{U}(\vec{\epsilon})]^N = \check{U}(N \vec{\epsilon}) = \check{U}(\vec{\phi})$, igualmente $[\mathbb{R}(\vec{\epsilon})]^N = \mathbb{R}(-\vec{\phi})$. Esto nos lleva al resultado final

$$\boxed{\tilde{U}(\vec{\phi}) \vec{T} \tilde{U}(-\vec{\phi}) = \mathbb{R}(-\vec{\phi}) \vec{T}} \quad \boxed{\text{Resultado Central}} \quad (\text{R-8})$$

con $\boxed{\tilde{U}(\vec{\phi}) = \text{Exp}[-i \vec{\phi} \cdot \vec{J}]}$

Para interpretar correctamente esta expresión substituyamos en ella

$$\vec{T} = \sum_{\alpha=x,y,z} \hat{\alpha} T_{\alpha} . \quad \text{Tenemos}$$

$$\boxed{\begin{aligned} \sum_{\alpha} \hat{\alpha} \tilde{U}(\vec{\phi}) T_{\alpha} \tilde{U}(-\vec{\phi}) &= \sum_{\alpha} T_{\alpha} \mathbb{R}(-\vec{\phi}) \hat{\alpha} = \\ &= \sum_{\alpha \beta} T_{\alpha} \hat{\beta} R_{\beta\alpha}(-\vec{\phi}) = \sum_{\alpha \beta} T_{\alpha} \hat{\beta} R_{\alpha\beta}(\vec{\phi}) \end{aligned}} \quad (\text{R-9})_a$$

Intercambiamos $\alpha \leftrightarrow \beta$ en el lado derecho de esta expresión, y tomamos la componente $\hat{\alpha}$, concluyendo

$$\boxed{\tilde{U}(\vec{\phi}) T_{\alpha} \tilde{U}(-\vec{\phi}) = \sum_{\beta} T_{\beta} R_{\beta\alpha}(\vec{\phi})} \quad (\text{R-9})_b$$

Consideremos dos operadores vectoriales \vec{F} y \vec{T} . De la relación (R-8) concluimos que el producto punto $\vec{F} \cdot \vec{T}$ es invariante ante el operador de rotación en el espacio de Hilbert, $\tilde{U}(\vec{\phi})$:

$$\boxed{\tilde{U}(\vec{\phi}) \vec{F} \cdot \vec{T} \tilde{U}(-\vec{\phi}) = \vec{F} \cdot \vec{T}} \quad \forall \vec{\phi} \quad (\text{R-10})_a$$

Tomando $\vec{\phi} \rightarrow 0$ en este resultado, concluimos

$$\boxed{[\vec{F} \cdot \vec{T}, \vec{J}] = 0} \quad \boxed{\vec{F}, \vec{T} \text{ \{operadores vectoriales\}}} \quad (\text{R-10})_b$$

Cerremos este repaso de “Momento Angular” notando que la “Precesión de Larmor” de Rel.(II-23) es un caso particular de Rel.(R-8), al usar tanto como “Momento Angular” y como “Operador Vectorial” al spin \vec{S} , de modo que

$$\boxed{\text{Exp}(-i \omega t \hat{b} \cdot \vec{S}) \vec{S} \text{Exp}(i \omega t \hat{b} \cdot \vec{S}) = \mathbb{R}(-\omega t \hat{b}) \vec{S}} \quad (\text{R-11})$$

Pero las rotaciones, al preservar el “producto punto”, cumplen con

$$\vec{a} \cdot \mathbb{R}(-\vec{\phi}) \vec{b} = \{\mathbb{R}(\vec{\phi}) \vec{a}\} \cdot \vec{b} \quad \forall \quad \vec{a}, \vec{b} \quad (\text{R-12})$$

Así, al aplicar $\cdot \hat{n}$ sobre (R-11) recuperamos Rel.(II-23). De este modo, los resultados de este Apartado sobre Momento Angular tienen múltiples usos.

Autofunciones de Spin 1/2-

Repasemos algunos resultados sobre operadores y autofunciones para un sistema que consta de un spin 1/2, ignorando de momento la parte de posición. En la notación de Rel.(II-14) definimos los vectores bases del espacio de Hilbert

$$\begin{aligned} |S=1/2, M=1/2, \hat{z}\rangle &= \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} = \uparrow \\ |S=1/2, M=-1/2, \hat{z}\rangle &= \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix} = \downarrow \end{aligned} \quad (\text{II-28})_a$$

En esta base, las componentes del operador de spin \vec{S} son

$$S_x = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \quad S_y = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix} \quad S_z = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \quad (\text{II-28})_b$$

Consideremos una dirección arbitraria del espacio, descrita en coordenadas esféricas

$$\hat{n} = [\text{Sin}(\theta) \text{Cos}(\varphi), \text{Sin}(\theta) \text{Sin}(\varphi), \text{Cos}(\theta)] \quad (\text{II-29})_a$$

$$\hat{n} \cdot \vec{S} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} \text{Cos}(\theta) & \text{Sin}(\theta) \text{Exp}(-i \varphi) \\ \text{Sin}(\theta) \text{Exp}(i \varphi) & -\text{Cos}(\theta) \end{bmatrix} \quad (\text{II-29})_b$$

En la notación de Rel.(II-14), los autoestados de $\hat{n} \cdot \vec{S}$ son:

$$\left| S = \frac{1}{2}, M = \frac{1}{2}, \hat{n}(\theta, \varphi) \right\rangle = \begin{pmatrix} \cos(\theta/2) \exp(-i\varphi/2) \\ \sin(\theta/2) \exp(i\varphi/2) \end{pmatrix} \quad (\text{II-30})_a$$

$$\left| S = \frac{1}{2}, M = -\frac{1}{2}, \hat{n}(\theta, \varphi) \right\rangle = \begin{pmatrix} -\sin(\theta/2) \exp(-i\varphi/2) \\ \cos(\theta/2) \exp(i\varphi/2) \end{pmatrix} \quad (\text{II-30})_b$$

Resonancia Paramagnética-

La resonancia magnética es una técnica, con aplicaciones en Medicina, estudio de estructuras moleculares, etc... Acá mostraremos un breve análisis de este proceso físico, limitándonos al caso de un spin 1/2.

Consideremos un sistema de spines independientes, sobre los cuales aplicamos un gran campo magnético estático, que elegimos como $\mathbf{B}_0 \hat{z}$. El rol de este campo es polarizar los spines de la muestra en estudio; en el caso médico, al trabajarse con momentos magnéticos nucleares a temperatura ambiente y campos de unos 3 Tesla, apenas se consigue polarizar una fracción 10^{-5} de los protones. Debido al campo estático, los spines precesan con la frecuencia de Larmor, que llamaremos Ω (típicamente en el rango de las radiofrecuencias, unos 100 MHz). Si aplicamos un campo magnético oscilante, ortogonal al campo estático y con una frecuencia ω aproximadamente en resonancia con la frecuencia de Larmor ($\omega \approx \Omega$), entonces podremos manipular la orientación de los momentos magnéticos, como veremos a continuación.

Sea $\vec{\mu} = -\mu \vec{S}$ el momento magnético de cada spin 1/2 ($\mu = g \mu_B > 0$ para electrones). Acorde a la descripción anterior tenemos un campo magnético

$$\vec{B}(t) = B_0 \hat{z} + b \cdot \{ \hat{x} \cos(\omega t) + \hat{y} \sin(\omega t) \} \quad (\text{II-31})$$

$$\text{Definimos } \mu B_0 = \hbar \Omega \quad \mu b = \hbar \lambda \quad (\text{II-32})$$

El Hamiltoniano de un spin individual es

$$\tilde{H}(t) = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}(t) = \hbar \left[\hat{z} \Omega + \lambda \{ \hat{x} \cos(\omega t) + \hat{y} \sin(\omega t) \} \right] \cdot \vec{S} \quad (\text{II-33})_a$$

La dependencia temporal en (II-33)_a puede describirse mediante la rotación $\mathbb{R}(\omega t \hat{z})$

$$\tilde{H}(t) = \hbar \vec{S} \cdot \mathbb{R}(\omega t \hat{z}) \{ \hat{z} \Omega + \lambda \hat{x} \} = \hbar \vec{u} \cdot \mathbb{R}(-\omega t \hat{z}) \vec{S} \quad (\text{II-33})_b$$

con $\vec{u} = \hat{z} \Omega + \lambda \hat{x}$ (II-33)_c

Usamos ahora la Rel.(R-11) para escribir $\tilde{H}(t)$ como

$$\tilde{H}(t) = \tilde{U}(t) \tilde{H}_0 \tilde{U}(-t) \quad (\text{II-34})$$

con $\tilde{H}_0 = \hbar \vec{u} \cdot \vec{S}$ $\tilde{U}(t) = \text{Exp}(-i \omega t S_z)$ (II-35)

La evolución temporal de la función de estado $\Psi(t)$ está descrita por la ecuación

$$i \hbar \frac{d}{dt} \Psi(t) = \tilde{H}(t) \Psi(t) = \tilde{U}(t) \tilde{H}_0 \tilde{\Psi}(t) \quad (\text{II-36})$$

con $\tilde{\Psi}(t) = \tilde{U}(-t) \Psi(t)$ _{a)} $\Psi(t) = \tilde{U}(t) \tilde{\Psi}(t)$ _{b)} (II-37)

La derivada temporal de (II-37)_b es

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \Psi(t) &= \left\{ \frac{d}{dt} \tilde{U} \right\} \tilde{\Psi}(t) + \tilde{U} \left\{ \frac{d}{dt} \tilde{\Psi}(t) \right\} = \\ &= \tilde{U} \left\{ -i \omega S_z \tilde{\Psi}(t) + \frac{d}{dt} \tilde{\Psi}(t) \right\} \end{aligned} \quad (\text{II-38})$$

Substituyendo en Rel.(II-36) y eliminando el factor $\tilde{U}(t)$ obtenemos

$$i \hbar \frac{d}{dt} \tilde{\Psi}(t) = \{ \tilde{H}_0 - \hbar \omega S_z \} \tilde{\Psi}(t) = \hbar \{ \hat{z} (\Omega - \omega) + \lambda \hat{x} \} \cdot \vec{S} \tilde{\Psi}(t)$$

Es decir

$$i \hbar \frac{d}{dt} \tilde{\Psi}(t) = \{ \hat{z} (\Omega - \omega) + \lambda \hat{x} \} \cdot \vec{S} \tilde{\Psi}(t) \quad (\text{II-39})$$

La solución de esta ecuación diferencial es inmediata

$$\tilde{\Psi}(t) = \text{Exp}[-i t \vec{k} \cdot \vec{S}] \tilde{\Psi}(0) \quad (\text{II-40})_a$$

$$\text{con } \boxed{\vec{k} = \hat{z} \Delta + \lambda \hat{x}} \quad \boxed{\Delta = \Omega - \omega} \quad \text{(II-40)}_b$$

“detuning”

Usaremos como condición inicial un “Spin Down”:

$$\boxed{\Psi(t=0) = \tilde{\Psi}(0) = |S=1/2, M=-1/2, \hat{z}\rangle = \downarrow} \quad \text{(II-41)}$$

Análisis geométrico de la “Resonancia Magnética”:

$$\text{Ponemos } \boxed{\vec{k} = \hat{k} \varpi} \quad \text{con } \boxed{\varpi = \sqrt{(\Omega - \omega)^2 + \lambda^2}}$$

$$\boxed{\hat{k} \equiv \hat{z} \cos(\alpha) + \hat{x} \sin(\alpha)} \quad \boxed{\cos(\alpha) = (\Omega - \omega) / \varpi} \quad \text{(II-42)}$$

Acorde a Rel.(II-40), el spin gira en torno al eje \hat{k} con una frecuencia angular ϖ , lo que nos da un claro significado geométrico de la evolución temporal de la función de estado del spin:

$$\boxed{\tilde{\Psi}(t) = |S=1/2, M=-1/2, \hat{n}(t)\rangle} \quad \text{con } \boxed{\hat{n}(t) = \mathbb{R}(\varpi t \hat{k}) \hat{z}} \quad \text{(II-43)}$$

Spin gira en torno al eje \hat{k} con frecuencia angular ϖ

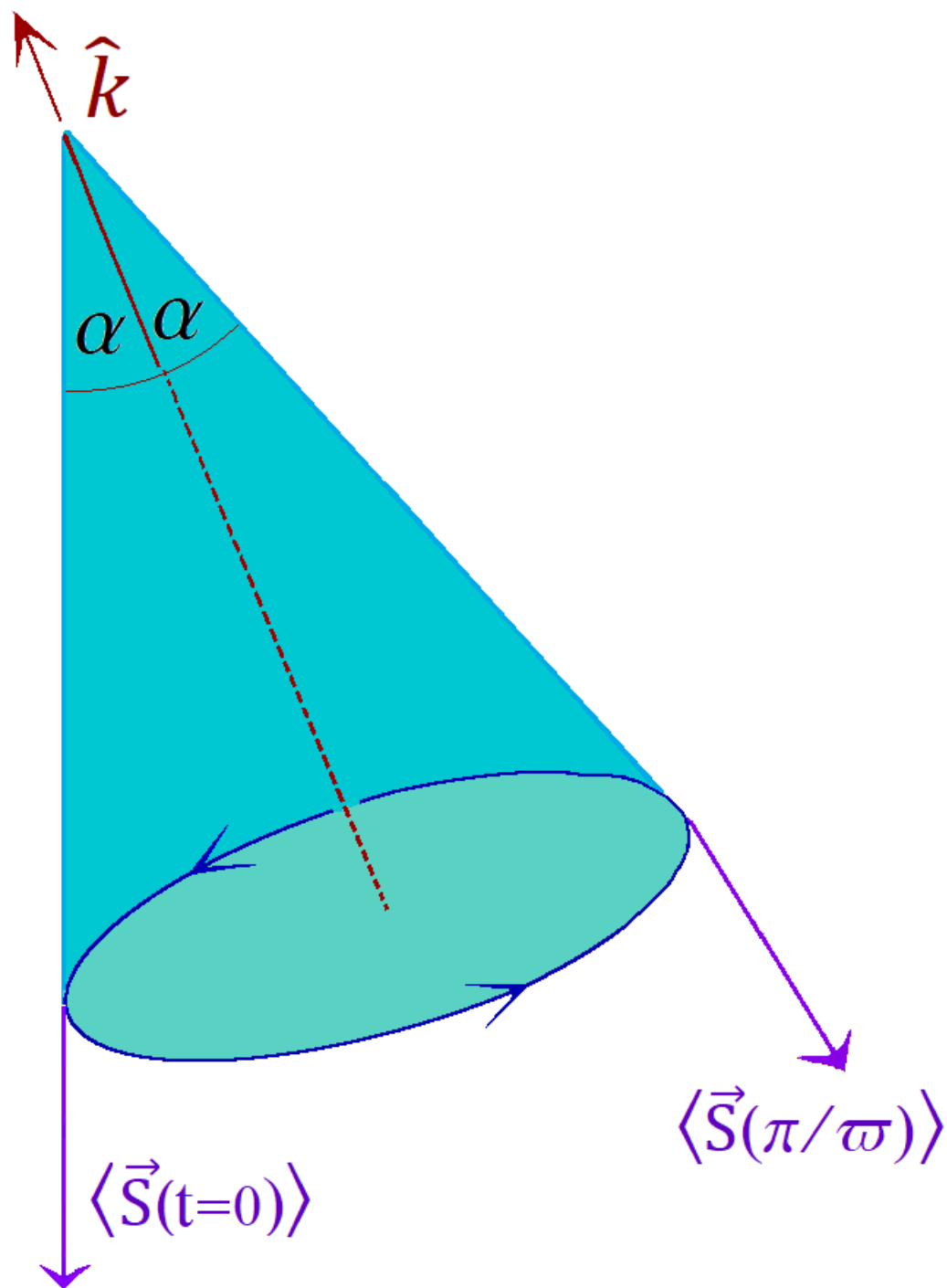
$$\text{Es fácil constatar que } \boxed{\langle \vec{S}(t) \rangle = -\frac{1}{2} \hat{n}(t)} \quad \text{(II-44)}$$

El campo magnético de radio-frecuencia en general es pequeño comparado con el campo estático, $\lambda \ll \Omega$. Así, usualmente el “detuning” cumple $|\Omega - \omega| \gg \lambda$ (“mala sintonía” de la radio-frecuencia), caso donde $\hat{k} \approx \pm \hat{z}$.

Pero cuando se consigue “buena sintonía”, $|\Omega - \omega| \ll \lambda$, tenemos $\hat{k} \approx \hat{x}$. Las figuras adjuntas ilustran los casos de “mala” y “buena” sintonía.

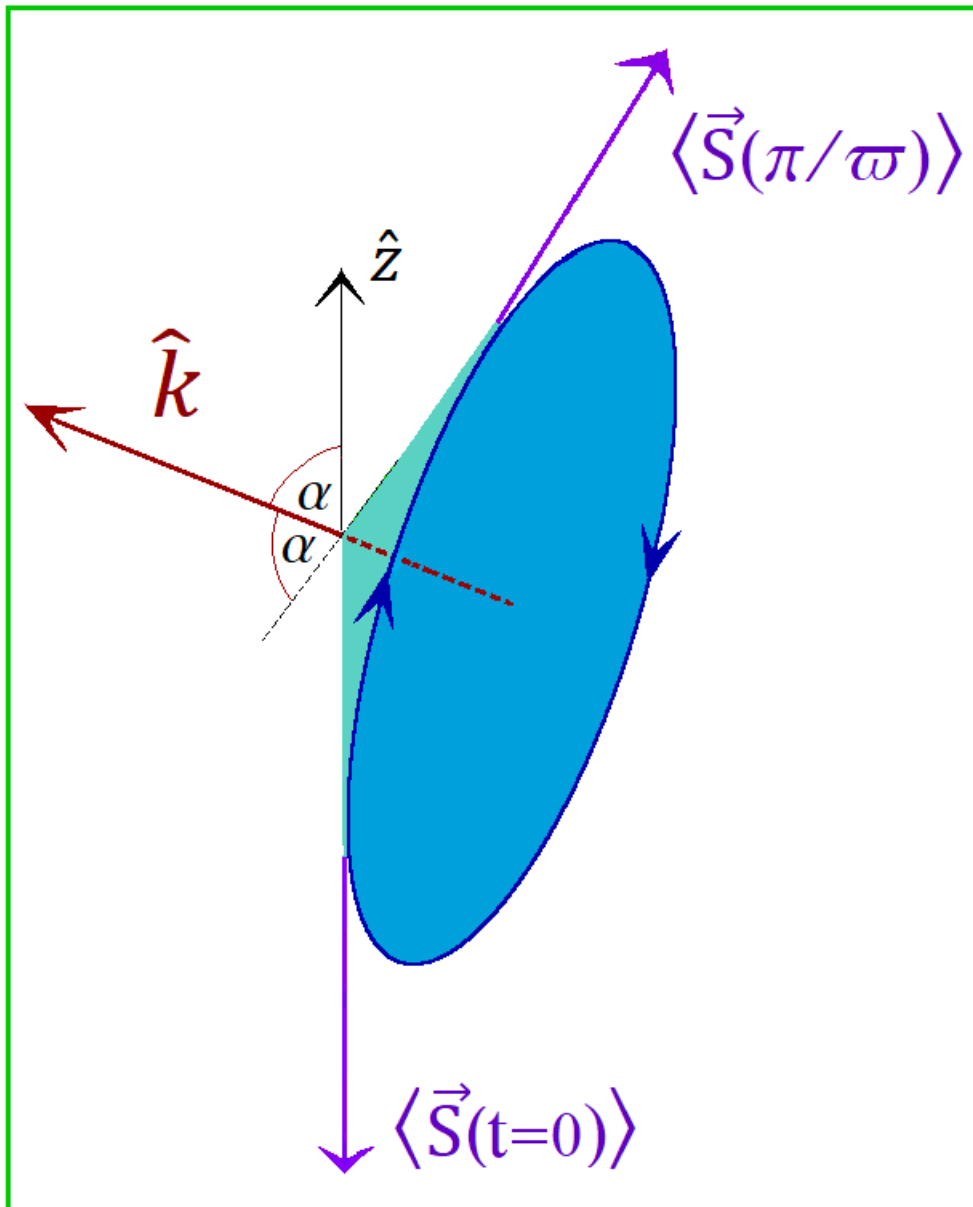
Resonancia Paramagnética-

Caso de mala sintonía: $|\Omega - \omega| \gg |\lambda|$ $\alpha \approx 0$



Resonancia Paramagnética-

Caso de buena sintonía: $|\Omega - \omega| \ll |\lambda|$ $\alpha \approx \pi/2$



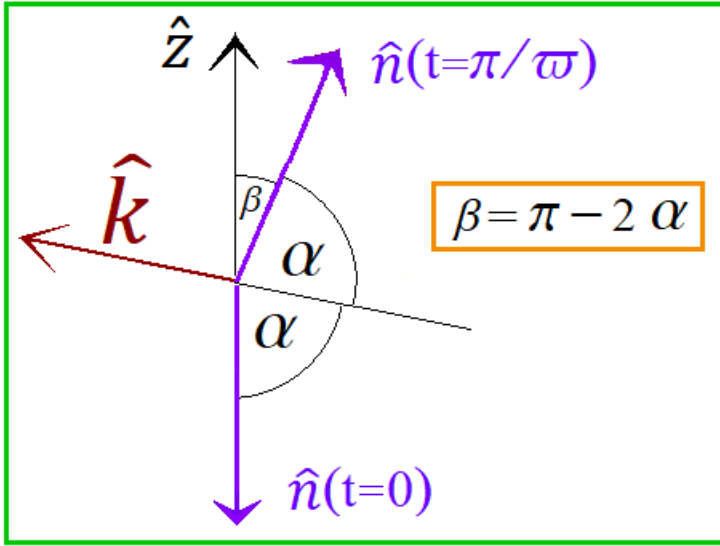
Para evitar confusiones de lenguaje, usemos el resultado [obvio de Rel. (II-14)]

$$|S, -M, \hat{n}\rangle = |S, M, -\hat{n}\rangle \quad (\text{II-45})$$

Con él, reescribimos (II-43) como

$$\tilde{\Psi}(t) = |S=1/2, M=1/2, \hat{n}(t)\rangle \quad \text{con} \quad \hat{n}(t) = -\mathbb{R}(\omega t \hat{k}) \hat{z}$$

Spin gira en torno al eje \hat{k} con frecuencia angular ω (II-46)



Mínima ($t=0$) y
máxima ($t=\pi/\varpi$)
probabilidad de
transición $\downarrow \rightarrow \uparrow$

Acorde a las figuras adjuntas (arriba), al partir con $\hat{n}(t=0) = -\hat{z} : \{ \text{ángulo } -\pi \text{ con eje } \hat{z} \}$ tendremos para el semi-ciclo que $\hat{n}(\pi/\varpi)$ forma un ángulo $\theta = \pi - 2\alpha$ con el eje \hat{z} . Justamente en el semi-ciclo *se minimiza el ángulo* entre $\hat{n}(t)$ y \hat{z} . Acorde a Rel.(II-30)_a tendremos entonces *la máxima probabilidad de transición* al estado \uparrow , cuyo valor es

$$Prob.\{\uparrow, \tilde{\Psi}(t=\pi/\varpi)\} = [\text{Cos}(\theta/2)]^2 = [\text{Sin}(\alpha)]^2 \quad (\text{II-47})_a$$

Y al usar Rels. (II-40), (II-42)

$$Prob.\{\uparrow, (t=\pi/\varpi)\} = Prob.\{\uparrow, \text{Máx}\} = \frac{\lambda^2}{(\Omega - \omega)^2 + \lambda^2} \quad (\text{II-47})_b$$

Probabilidad máxima de transición $\downarrow \rightarrow \uparrow$

Resonancia Magnética y Absorción o Emisión Estimulada de Fotones-

Volvamos al Hamiltoniano de Rel. (II-33)_a, que reescribimos como

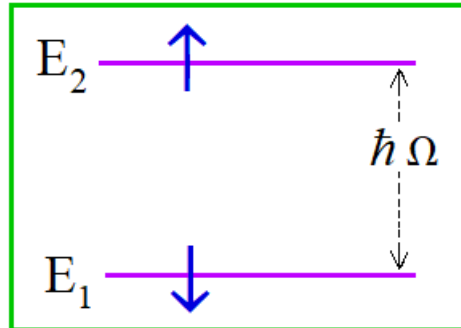
$$\tilde{H}(t) = \tilde{h}_0 + \tilde{V}_{\text{elect}}(t) \quad \tilde{h}_0 = \hbar \Omega S_z \quad (\text{II-48})$$

Acá \check{h}_0 es el Hamiltoniano "no perturbado", el cual posee dos niveles:

$E_1 = -\frac{1}{2} \hbar \Omega$ Autofunción \downarrow	$E_2 = +\frac{1}{2} \hbar \Omega$ Autofunción \uparrow
a)	b)

(II-49)

Niveles de \check{h}_0



Transición $E_1 \longrightarrow E_2$ con *absorción* de fotón de energía $\hbar \Omega$

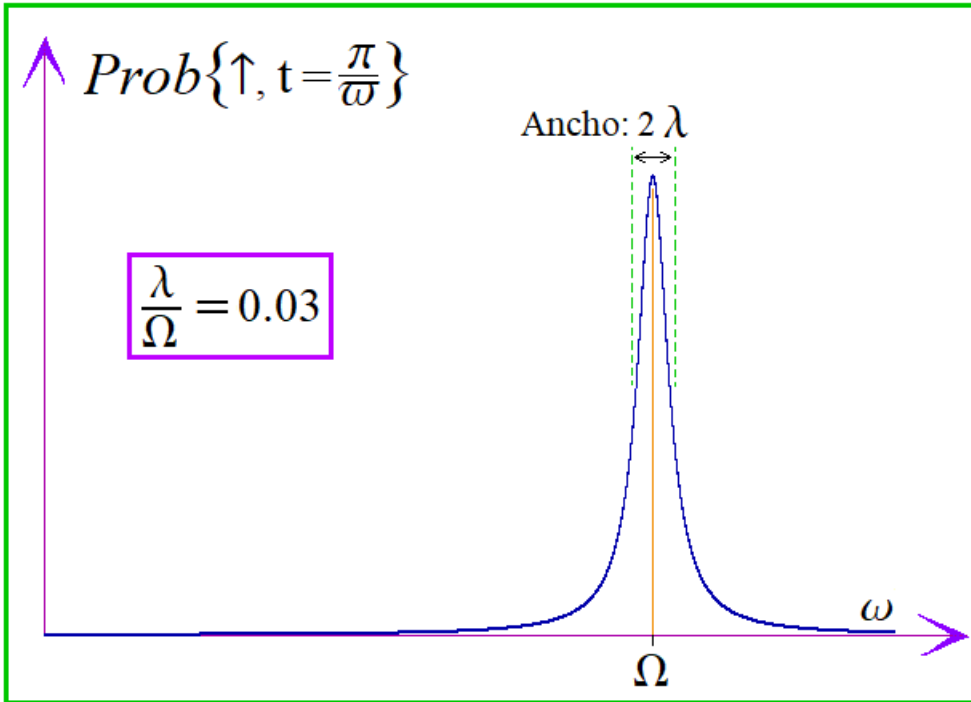
Transición $E_2 \longrightarrow E_1$ con *emisión estimulada* de fotón de energía $\hbar \Omega$

Como indica la figura, la transición entre los niveles E_1 y E_2 se produce por absorción o emisión estimulada del campo de radiación electromagnética. Ello entrega una herramienta para medir la separación $\hbar \Omega$, o bien determinar la densidad de spines polarizados en una determinada zona del espacio. Podemos barrer el espacio modificando localmente el campo magnético B_0 , de modo que sólo en una pequeña “tajada” del espacio se cumpla la condición de resonancia. Esto constituye el principio de la Tomografía, con la cual se puede hacer un mapa tridimensional de la densidad de momentos magnéticos. En el caso de una “Resonancia Magnética Nuclear” se puede trabajar con los momentos magnéticos de los protones, para mapear la densidad de tejidos en distintas partes del cuerpo, y así determinar si se trata de tejidos normales u anómalos. También se puede inyectar al sistema circulatorio, por ejemplo sales de Gadolinio, para analizar la existencia de aneurismas u otras anomalías vasculares. También la “Resonancia Magnética” puede usarse para determinar estructuras moleculares, pues la condición de resonancia se modifica ligeramente por el entorno químico.

El ancho de la resonancia es λ , acorde a Rel. (II-47)_b. Los estudios recién mencionados pueden ser muy precisos si la resonancia es muy estrecha, $\lambda \ll \Omega$. La figura adjunta ilustra lo último

Probabilidad de transición $\downarrow \rightarrow \uparrow$ en $t = \frac{\pi}{\omega}$

$$Prob\left\{\uparrow, t = \frac{\pi}{\omega}\right\} = \frac{\lambda^2}{(\Omega - \omega)^2 + \lambda^2}$$



Forma explícita de la función de estado $\Psi(t)$ –

Para tener un análisis más detallado de la evolución temporal de $\Psi(t)$, evaluemos Rel.(II-40) y (II-37). Notemos que en la base (II-28) se tiene

$$\text{Exp}\left[-i \tau \vec{S} \cdot \hat{z}\right] = \mathbb{1} \text{Cos}(\tau/2) - 2 i \text{Sin}(\tau/2) \vec{S} \cdot \hat{z} \quad \text{a)}$$

con $\mathbb{1} = \begin{array}{|c|c|} \hline 1 & 0 \\ \hline 0 & 1 \\ \hline \end{array} = \{\text{Identidad}\} \quad \text{b)} \quad \text{(II-50)}$

Ahora, simplemente rotamos este resultado, para llevar \hat{z} a la dirección de interés, $\hat{k} = \hat{z} \text{Cos}(\alpha) + \hat{x} \text{Sin}(\alpha)$. Para ello aplicamos sobre (II-50) $\tilde{U}\{\dots\}\tilde{U}^{-1}$ con $\tilde{U} = \text{Exp}\left[-i \vec{c} \cdot \vec{S}\right]$, y elegimos \vec{c} de modo que $\mathbb{R}(\vec{c}) \hat{z} = \hat{k}$.

Además usamos Rel. (R-11) y el hecho que para cualquier operador \check{A} , y función $f(x) \rightarrow f(\check{A})$, se cumple

$$\boxed{\tilde{U}\{f(\tilde{A})\}\tilde{U}^{-1} = f(\tilde{U}\tilde{A}\tilde{U}^{-1})} \quad (\text{II-51})$$

En base a lo recién expuesto, podemos modificar Rel.(II-50) simplemente cambiando $\hat{z} \longrightarrow \hat{k}$, con \hat{k} arbitrario

$$\boxed{\text{Exp}[-i \tau \vec{S} \cdot \hat{k}] = \mathbb{1} \text{Cos}(\tau/2) - 2 i \text{Sin}(\tau/2) \vec{S} \cdot \hat{k}} \quad (\text{II-52})_a$$

Usamos (II-28), obteniendo

$$\boxed{\text{Exp}[-i \tau \vec{S} \cdot \hat{k}] = \text{Operador de Rotación de spin 1/2}} \quad (\text{II-52})_b$$

$$= \begin{array}{|c|c|} \hline \text{Cos}(\tau/2) - i \text{Sin}(\tau/2) k_z & -i \text{Sin}(\tau/2) [k_x - i k_y] \\ \hline -i \text{Sin}(\tau/2) [k_x + i k_y] & \text{Cos}(\tau/2) + i \text{Sin}(\tau/2) k_z \\ \hline \end{array}$$

Ponemos $\tau = \varpi t$, $\hat{k} = [\hat{z} (\Omega - \omega) + \lambda \hat{x}] / \varpi$ para implementar de un modo explícito la evolución temporal de $\tilde{\Psi}(t)$ según Rel.(II-40),

$$\boxed{\text{Exp}[-i t \vec{k} \cdot \vec{S}] = \text{Operador de Evolución Temporal, sistema de coordenadas giratorio}} \quad (\text{II-53})$$

$$\begin{array}{|c|c|} \hline \text{Cos}\left(\frac{\varpi t}{2}\right) - i \frac{(\Omega - \omega)}{\varpi} \text{Sin}\left(\frac{\varpi t}{2}\right) & -i \frac{\lambda}{\varpi} \text{Sin}\left(\frac{\varpi t}{2}\right) \\ \hline -i \frac{\lambda}{\varpi} \text{Sin}\left(\frac{\varpi t}{2}\right) & \text{Cos}\left(\frac{\varpi t}{2}\right) + i \frac{(\Omega - \omega)}{\varpi} \text{Sin}\left(\frac{\varpi t}{2}\right) \\ \hline \end{array}$$

Usando esta expresión en Rel.(II-40) con la condición inicial $\tilde{\Psi}(t=0) = \downarrow$, concluimos

$$\boxed{\tilde{\Psi}(t) = \begin{array}{|c|} \hline -i \frac{\lambda}{\varpi} \text{Sin}\left(\frac{\varpi t}{2}\right) \\ \hline \text{Cos}\left(\frac{\varpi t}{2}\right) + i \frac{(\Omega - \omega)}{\varpi} \text{Sin}\left(\frac{\varpi t}{2}\right) \\ \hline \end{array}} \quad (\text{II-54})_a$$

Mediante Rels. (II-35) y (II-37) pasamos desde el sistema de coordenadas giratorio al inercial, obteniendo

$$\Psi(t) = \frac{-i \frac{\lambda}{\omega} \sin\left(\frac{\omega t}{2}\right) \exp\left(\frac{-i\omega t}{2}\right)}{\left\{ \cos\left(\frac{\omega t}{2}\right) + i \frac{(\Omega - \omega)}{\omega} \sin\left(\frac{\omega t}{2}\right) \right\} \exp\left(\frac{i\omega t}{2}\right)} \quad (\text{II-54})_b$$

Con este resultado evaluamos las probabilidades de tener al spin en los estados \uparrow o \downarrow

$$\begin{aligned} \text{Prob}\{\uparrow, t\} &= \frac{\lambda^2}{[(\Omega - \omega)^2 + \lambda^2]} \sin^2\left(\frac{\omega t}{2}\right) & \text{a)} \\ \text{Prob}\{\downarrow, t\} &= \cos^2\left(\frac{\omega t}{2}\right) + \frac{(\Omega - \omega)^2}{[(\Omega - \omega)^2 + \lambda^2]} \sin^2\left(\frac{\omega t}{2}\right) & \text{b)} \end{aligned} \quad (\text{II-55})$$

Con este resultado general podemos ver que $\text{Prob}\{\uparrow, t\}$ es máxima para un semi-período, $t = \pi/\omega$, caso donde recuperamos Rel.(II-47)_b.

Caso estrictamente resonante, $\omega = \Omega$ -

Al particularizar (II-54)_b al caso $\omega = \Omega$ y comparar con Rel.(II-30)_a, podemos asignar una dirección $\hat{n}(t)$ al spin en cada instante “t” (lo último, en el contexto de dicha expresión). Para comparar ambas expresiones debemos notar que en Mecánica Cuántica sólo es relevante la fase relativa, en este caso la diferencia de fases entre las amplitudes asociadas a las componentes \uparrow y \downarrow de la función de onda. Usando que en el caso resonante se cumple $\omega = \lambda$, tenemos $\lambda t = \pi - \theta$, $\omega t = \varphi + \pi/2$.

Al reemplazar lo último en Rel.(II-29)_a concluimos

$$\hat{n}(t) = -\hat{Z} \cos(\lambda t) + \sin(\lambda t) [\hat{Y} \cos(\omega t) - \hat{X} \sin(\omega t)] \quad (\text{II-56})$$

Esta expresión nos dice que:

(a) Para un semi-período: $\lambda t = \pi$, el spin se invierte $\downarrow \rightarrow \uparrow$, como antes discutido.

(b) Para un cuarto de período, $\lambda t = \pi/2$, vemos que el spin adopta una orientación horizontal; si a partir de ese momento apagamos la radio-frecuencia ($\lambda=0$) entonces el spin seguirá precesando debido al campo estático $B_0 \hat{Z}$, cumpliéndose

$$\hat{n}(t) = \hat{Y} \cos(\Omega t) - \hat{X} \sin(\Omega t) \quad t > \pi/2\lambda \quad (\text{II-57})$$

Esta configuración es especialmente útil, pues al girar el momento magnético en el plano $\{x, y\}$, se tiene un campo de inducción fácil de detectar.

Relajación “longitudinal” y “transversal” de la magnetización, y técnicas de Imagen-

Empecemos por notar que, usualmente, la polarización neta del “ensamble” de spines (nucleares o electrónicos) es baja. De hecho, de acuerdo a Rel.(II-49) tenemos

$$\frac{N_{\downarrow} - N_{\uparrow}}{N_{\downarrow} + N_{\uparrow}} = \frac{\text{Exp}(-E_1/k_B T) - \text{Exp}(-E_2/k_B T)}{\text{Exp}(-E_1/k_B T) + \text{Exp}(-E_2/k_B T)} \quad (\text{II-58})_a$$

Pero dado que usualmente $E_2 = -E_1 = \hbar \Omega / 2 \ll k_B T$, concluimos

$$\frac{N_{\downarrow} - N_{\uparrow}}{N_{\downarrow} + N_{\uparrow}} \approx \frac{\hbar \Omega}{2 k_B T} \quad (\text{II-58})_b$$

Así, la fracción de spines polarizados es del orden de 10^{-5} (caso nuclear) a 10^{-2} (caso electrónico). Sólo esta fracción contribuye a los procesos de “Resonancia Magnética”, pues los spines inicialmente opuestos, evolucionan de tal modo, cancelándose sus momentos magnéticos (ver siguiente ejercicio).

Ejercicio 1-

Considere las dos condiciones iniciales

$$\Psi_1(t=0) = \downarrow \quad \Psi_2(t=0) = \uparrow \quad (\text{E1-1})$$

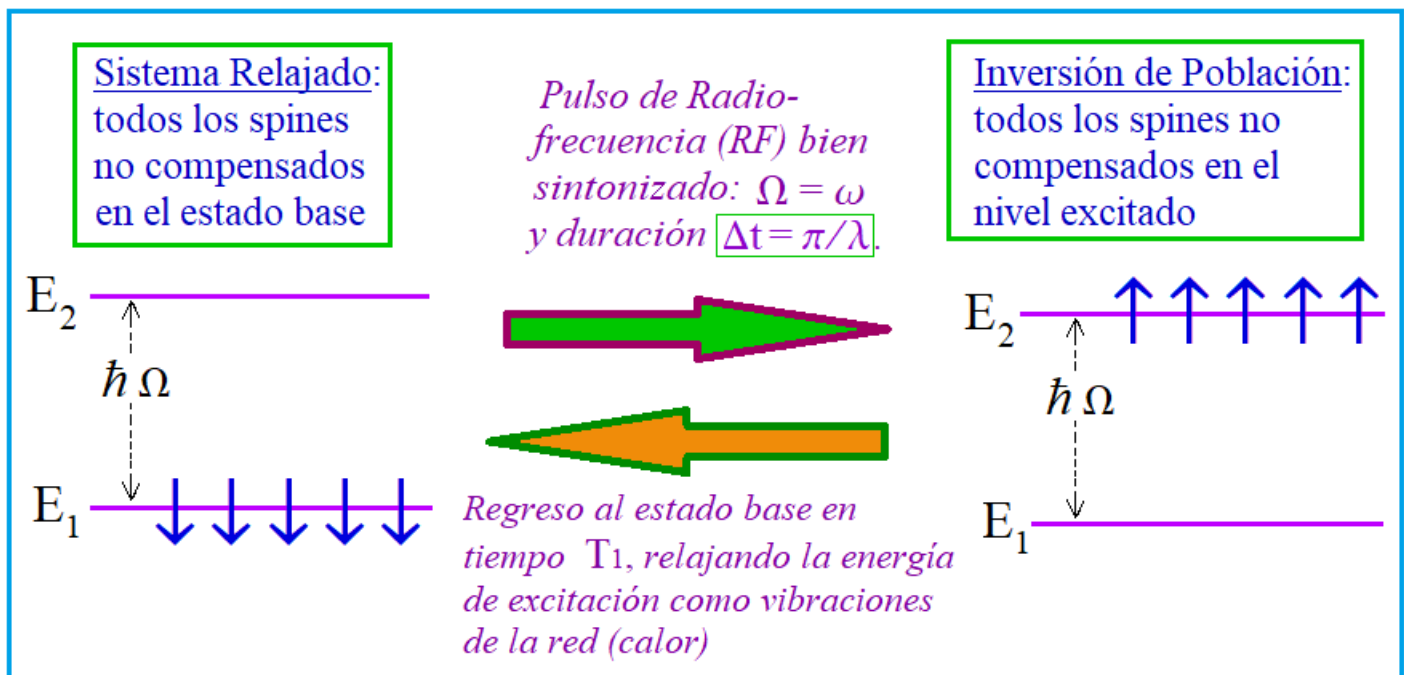
(Spines apareados). Haga ver que ellos evolucionarán temporalmente de modo que persista la cancelación de los momentos magnéticos; eso es, en la notación de Rel. (II-30) se tendrá

$$\langle \vec{S}_1(t) \rangle = \frac{1}{2} \hat{n}_1(t) = -\langle \vec{S}_2(t) \rangle = -\frac{1}{2} \hat{n}_2(t) \quad (\text{E1-2})$$

Así, la magnetización de los spines “apareados” se cancela, y la magnetización neta del sistema será proporcional a $N_{\downarrow} - N_{\uparrow}$, dado por Rel.(II-58)_b.

Usos de Resonancia Magnética, breve resumen-

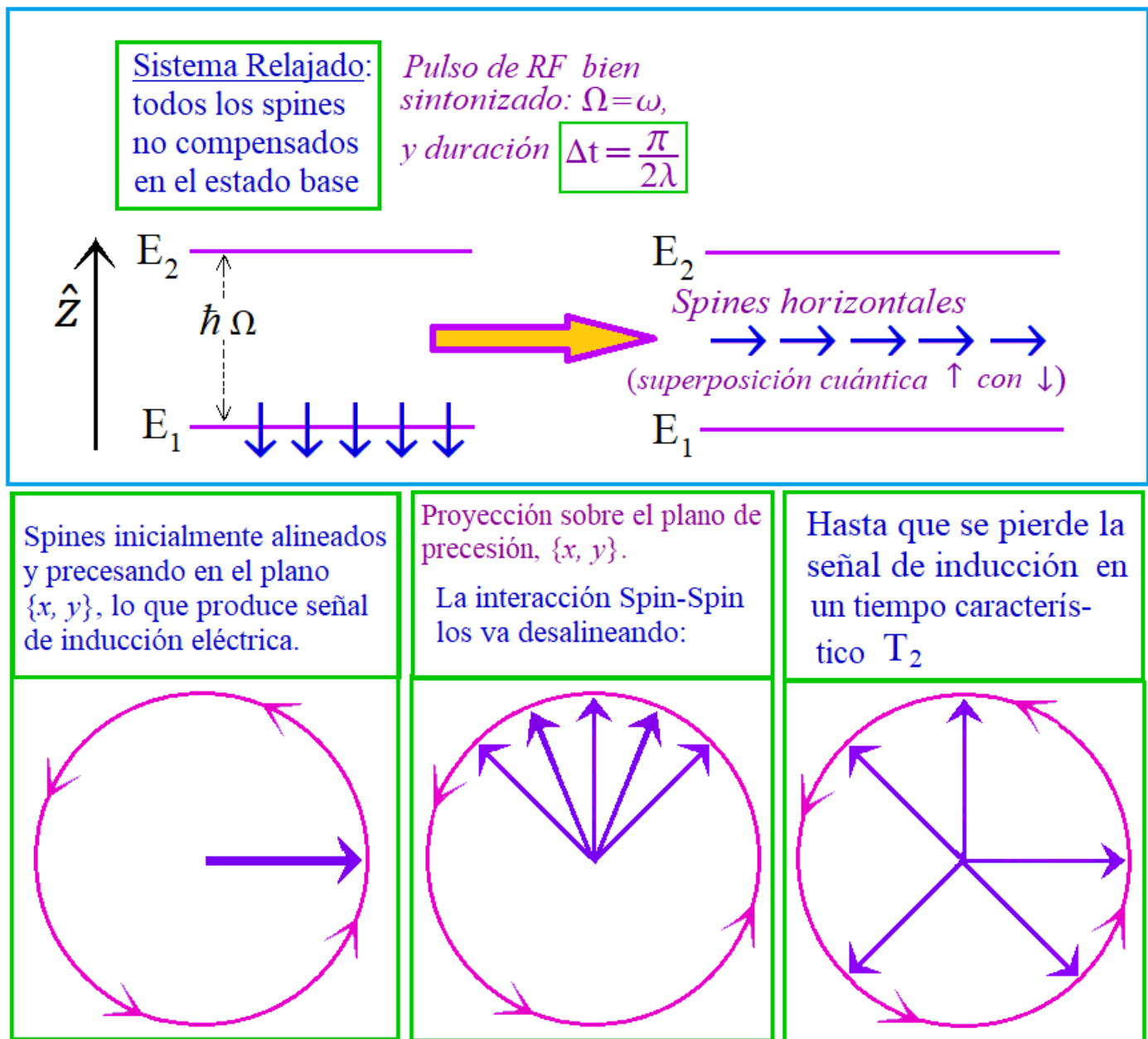
En general, en resonancia magnética se trabaja con una radiofrecuencia (RF) ω fija, modificando el campo estático B_0 con un “campo gradiente”, para que sólo una estrecha “tajada” de la zona en estudio esté en resonancia, $\omega = \Omega = \mu B_0 / \hbar$. Ello permite hacer *Tomografías* que llevan a un mapa tridimensional. La radiofrecuencia (RF) lleva los spines desde el nivel fundamental $E_1 = -\hbar\Omega/2$ al excitado $E_2 = \hbar\Omega/2$, siendo absorbida parte de la RF en este proceso. La misma RF puede llevar los spines al estado base en un proceso de “Emisión Estimulada” (análogo al Láser). Lo último permite medir la densidad de núcleos cuyos momentos magnéticos estamos utilizando (p.ej. protones), esta densidad se abrevia como PD (proton density).



(a) Como ya señalado, los pulsos de RF pueden tener un semi-período de duración, $\Delta t = \pi/\lambda$, y producen una *inversión de población*, teniendo ahora un exceso ($N_{\downarrow} - N_{\uparrow}$) de spines en el nivel excitado. Ellos decaen al estado base en un tiempo característico T_1 (“*tiempo de relajación spin-red*”) al interactuar con la red atómica, ver figura adjunta. La medición del tiempo de decaimiento T_1 entrega información sobre la naturaleza del tejido en estudio (acuoso, fibras de proteína, grasas,...).

(b) También podemos trabajar con pulsos de RF con 1/4 de período de duración, esto es $\Delta t = \pi/2\lambda$. Ellos llevan los spines al plano ortogonal al campo, como señala

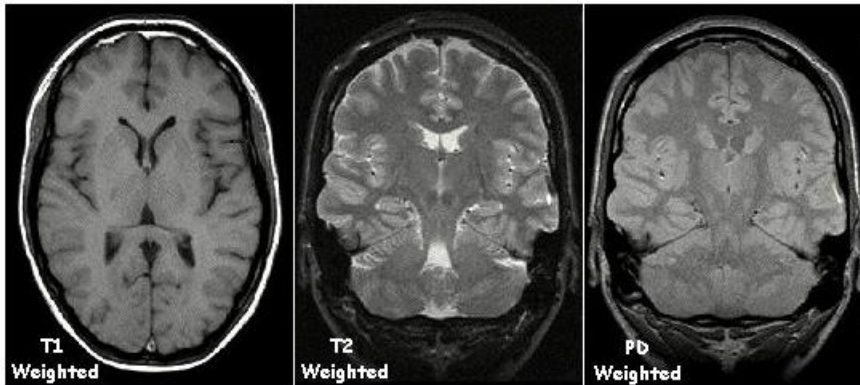
Rel.(II-57); allí podemos observar el campo electromagnético de inducción, asociado a la precesión de los spines con la frecuencia de Larmor.



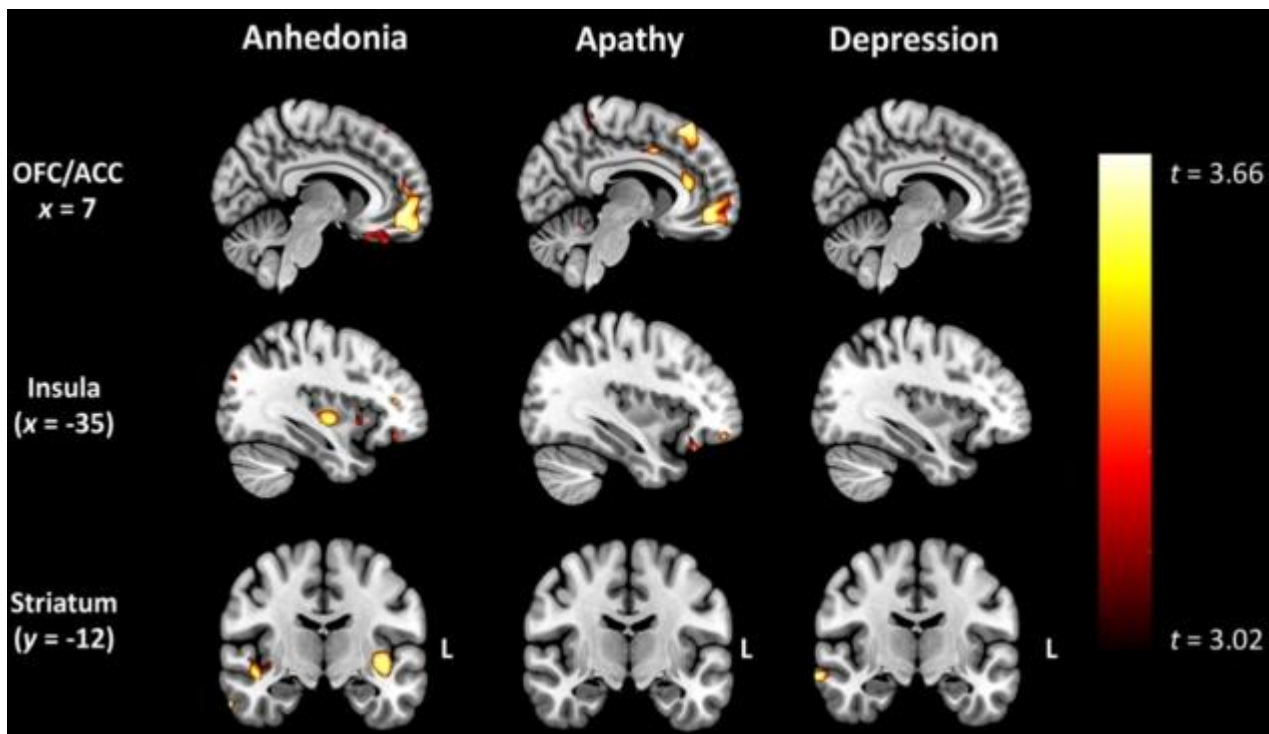
Pero ahora es la **interacción spin-spin** la que desalinea los spines (ver figura adjunta), perdiéndose la magnetización en un tiempo característico T_2 . Este tiempo T_2 difiere de T_1 (en general $T_1 > T_2$) por tratarse de mecanismos de relajación diferentes, y por ende entrega una caracterización complementaria del tejido en estudio. La figura inmediatamente adjunta, abajo, muestra cómo estas 3 magnitudes: PD, T_1 , T_2 , ofrecen visiones complementarias de un tejido (acá el cerebro).

Imágenes del Cerebro mediante Resonancia Magnética Nuclear-

En ellas se usan los tiempos T_1 (relajación spin-red), T_2 (relajación spin-spin) y "densidad de protones" (PD). Esta figura muestra cómo los distintos tipos de medición caracterizan diferentes características de los tejidos en estudio (mayor o menor concentración de agua, proteínas, grasas,...).



La figura inferior muestra cómo las imágenes de “Resonancia Magnética” pueden detectar problemas mentales incipientes, que podrían desembocar en demencia:



Proyecciones del análisis de Resonancia Magnética-

El análisis recién mostrado puede proyectarse en varias direcciones:

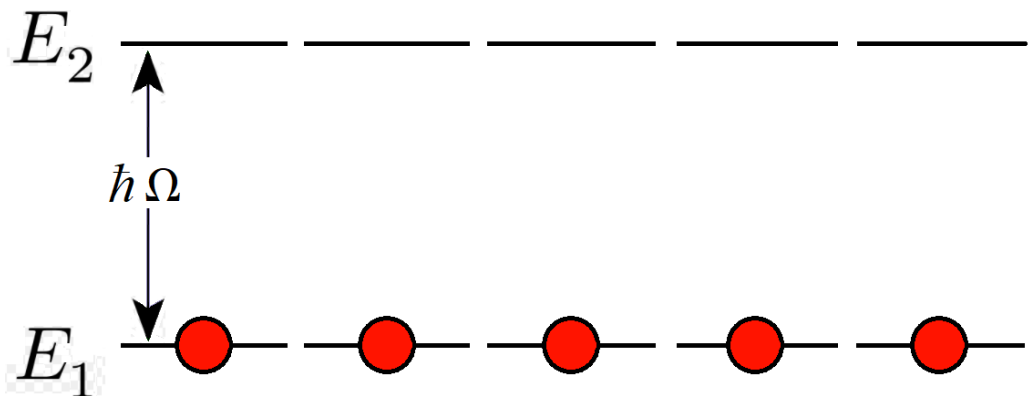
(i) Producción de imágenes médicas y estudio de estructuras moleculares, p.ej. midiendo los tiempos T_1 , T_2 , como ya visto.

(ii) Estudio de Sistema con dos niveles relevantes, sometido a radiación electromagnética (EM). Por el estado fundamental de energía E_1 y un nivel excitado E_2 , con $E_2 - E_1 \approx \hbar \omega$, siendo ω la frecuencia angular de la radiación EM aplicada sobre el sistema. Podrían tratarse de niveles atómicos, niveles de impureza, subestructura fina o hiperfina,...

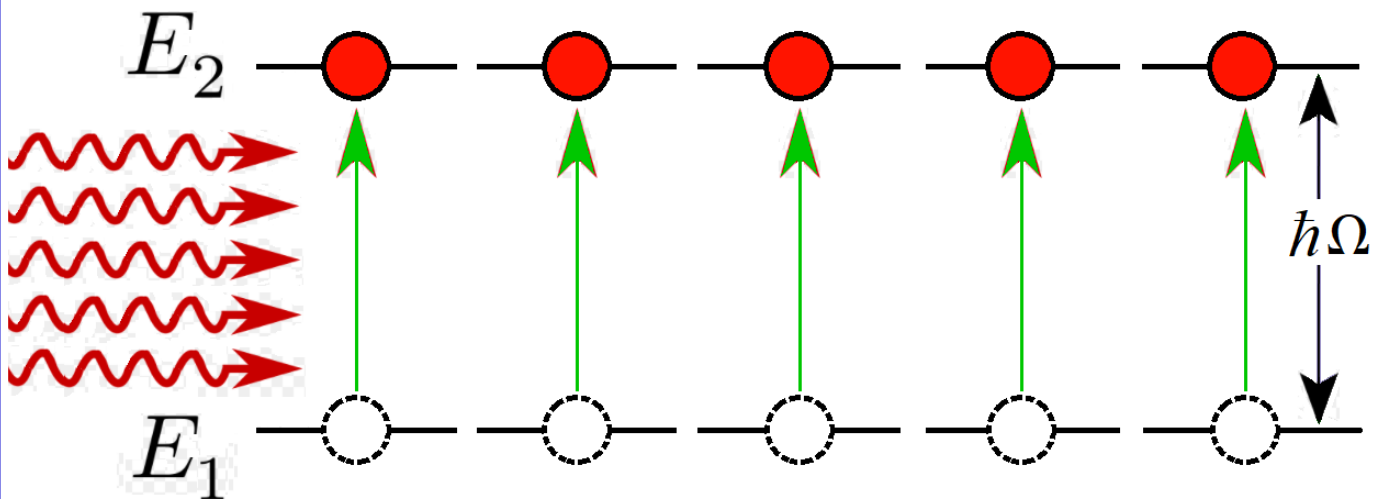
(iii) Láseres y Máseres- En especial, esta idea se aplica en los láseres o máseres. Allí E_1 , E_2 pueden ser niveles atómicos, o de impurezas en cristales (caso del Láser de Rubí), etc... Mediante un pulso inicial se excitan los átomos o impurezas del sistema, produciéndose una inversión de población (más componentes en el nivel excitado E_2 que en el estado base E_1 , en contraposición a distribución de Boltzmann). Al desexcitarse uno de los átomos o impurezas, se emite un fotón de energía $\hbar \Omega = E_2 - E_1$, el produce una *emisión estimulada* de otro fotón $\hbar \Omega$, al regresar al estado base un segundo átomo. Este fotón induce una tercera desexcitación, con la correspondiente emisión fotónica, y así sucesivamente. Todos estos fotones se producen con coherencia de fases.

$$E_2 - E_1 = \hbar \Omega$$

Inicialmente,
los N átomos
en el estado
base, con
energía E_1



Se aplica un intenso flujo de fotones, c/u con energía $\hbar \Omega = E_2 - E_1$. Ello lleva a los átomos al nivel excitado E_2 , produciéndose una "*Inversión de Población*"



Este proceso de excitación puede entenderse a través de Rel. (II-47)_b, pues se tiene una perfecta sintonía entre la frecuencia de la radiación incidente y la separación entre los niveles de energía, $\hbar \Omega = E_2 - E_1$. Pero también Rel.(II-54)_b nos dice que la radiación “bien sintonizada” lleva los átomos desde el nivel excitado al fundamental. De hecho, para $\omega = \Omega$ (caso donde $\varpi = \lambda$) la Rel.(II-54)_b toma la forma

$$\Psi(t+\pi/\lambda) = \frac{\cos\left(\frac{\lambda t}{2}\right)}{-i \sin\left(\frac{\lambda t}{2}\right) \exp[i \Omega (t+\pi/\lambda)]} \quad (\text{II-59})_a$$

Acá se ha extraído un factor de fase común (irrelevante). Estamos partiendo con el átomo excitado:

$$t=0 \quad \Psi = \frac{1}{0} = |E_2\rangle \quad \text{En } t=0 \text{ tenemos el átomo excitado} \quad (\text{II-59})_b$$

Pero, por efecto de la radiación electromagnética de frecuencia angular $\omega = \Omega$, el átomo regresa al estado base en $t = \pi/\lambda$:

$$t=\pi/\lambda \quad \Psi = \frac{0}{\exp(i \varphi)} = |E_1\rangle e^{i \varphi} \quad (\text{II-59})_c$$

Regreso al estado base en $t = \pi/\lambda$ por *Emisión Estimulada* de fotón con energía $\hbar \Omega = E_2 - E_1$

Acá $\varphi = 2 \pi \Omega / \lambda - \pi/2$ es una fase irrelevante

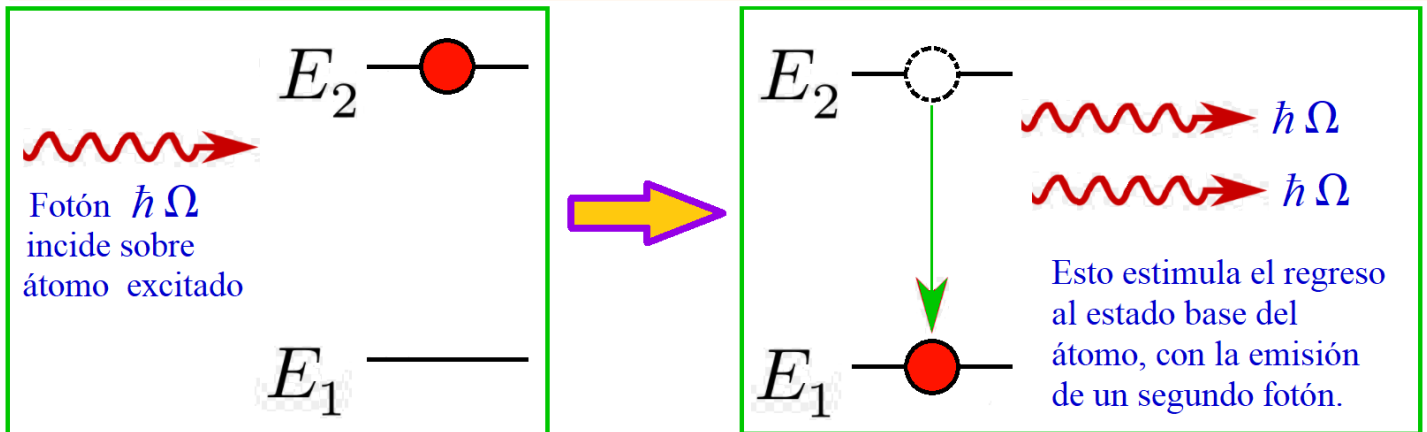
Esquemáticamente,

$$|E_2\rangle + \{\text{Fotón } \hbar \Omega\} \longrightarrow |E_1\rangle + \{\text{Fotón } \hbar \Omega\} + \{\text{Fotón } \hbar \Omega\} \quad (\text{II-60})$$

“Emisión Estimulada”

Si bien la relación (II-59)_c procede de un análisis clásico de la radiación EM, *sus consecuencias persisten al cuantizar el campo de fotones*, como indicamos esquemáticamente en la relación (II-60).

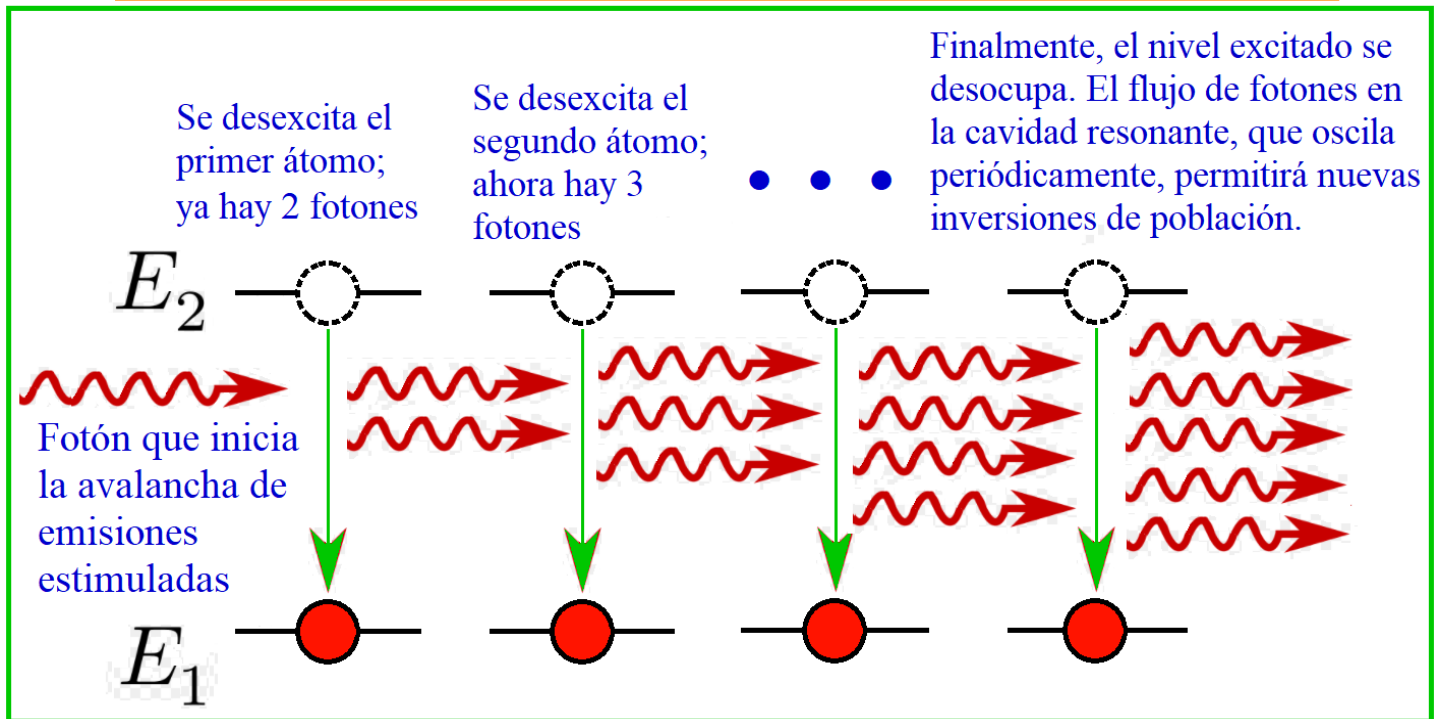
Representación esquemática de la *Emisión Estimulada*, producida por fotón de energía $\hbar \Omega = E_2 - E_1$



La emisión estimulada es clave en el funcionamiento del LÁSER. Al tener la población invertida, con un gran número de átomos excitados (muy por encima de la situación de equilibrio térmico), la desexcitación del primer átomo produce un fotón que estimula la desexcitación de un segundo átomo, teniéndose entonces dos fotones de energía $\hbar \Omega$. Ahora estos dos fotones estimularán otros átomos excitados, para llevarlos al estado base; ello produce una reacción en cadena, terminándose con casi todos los átomos en el estado base (acorde al equilibrio térmico). Los fotones de emisión estimulada surgen en fase con el fotón estimulante.

Lo anterior se realiza en la práctica en una “Cavidad Resonante”, donde son los mismos fotones producidos en la desexcitación los que “bombean” nuevamente energía para llevar a cabo los procesos $|E_1\rangle + \{\text{fotón}\} \longrightarrow |E_2\rangle$, todo esto de un modo cíclico, acorde a Rel. (II-59)_a. Se está inyectando constantemente energía externa a la cavidad, así como extrayéndola en forma del haz del láser o másér. Los Másér funcionan con el mismo principio del Láser, pero en vez de transiciones con energías del orden del e-Volt (fotones del orden del visible) lo hacen en el rango de las micro-ondas, típicamente usando transiciones atómicas en la estructura hiperfina. En este último caso la energía se puede inyectar átomos excitados al sistema, para alimentar el proceso.

Representación esquemática del funcionamiento de un Láser o Máser, mediante la "*Emisión Estimulada*"



(iv) Relojes atómicos- Ellos funcionan usando la estructura hiperfina, haciendo oscilar el ensamble de átomos en la ocupación de los niveles E_1 (base) y E_2 (excitado). Los átomos están en una *Cavidad Resonante*, cuya frecuencia se sintoniza de un modo muy preciso, de modo de maximizar la inversión de poblaciones que surge periódicamente, acorde a Rel. (II-54)_b. Al mantener una estricta periodicidad de la oscilación, podemos medir muy precisamente el tiempo dividiendo el número de oscilaciones por la frecuencia de la cavidad. Recordamos que la “Estructura Hiperfina” surge del acoplamiento dipolo-dipolo magnético entre el núcleo y la nube electrónica, I y J respectivamente, a un momento angular total F . Por ejemplo, para el Hidrógeno atómico tenemos $I=J=1/2$, y $F = \{0, 1\}$; allí la separación $E_{F=1} - E_{F=0}$ da lugar a la famosa emisión de 21 cm de las nubes de gas interestelar. El reloj atómico usado como “estándar” en la definición del segundo emplea Cesio-133, con $I=7/2$, $J=1/2$, y por tanto $F = \{3, 4\}$. Allí la diferencia de energías entre tales niveles es

$$E_{F=4} - E_{F=3} = \hbar \Omega = h \nu \quad \text{con} \quad \nu = 9.192631770 \text{ GHz} \quad (\text{II-61})$$

Definición internacional del segundo

(v) Computación Cuántica y manipulación de Q-bits- En el desarrollo de la futura “Computación Cuántica” (que ya muestra primeros éxitos) es vital la manipulación de los Q-bits. Por analogía al “bit” clásico, el Q-bit cuántico se define en un sistema de dos estados, digamos $|0\rangle$ y $|1\rangle$, siendo el estado $|\Psi\rangle = \alpha |0\rangle + \beta |1\rangle$; acá α, β son complejos arbitrarios, con la restricción $|\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1$, y siendo relevante sólo la fase relativa entre estos dos estados, lo que entrega 3 parámetros libres. La relación (II-54)_b nos muestra cómo podemos manipular estos Q-bits ajustando ω , Ω y λ para cualquier tiempo. Con muchas unidades de Q-bits podemos construir un “Estado enmarañado” (“[entangled](#)” en Inglés)

$$\Psi = \sum_{\sigma_1, \sigma_2 \dots \sigma_N} \Psi_{\sigma_1, \sigma_2 \dots \sigma_N} |\sigma_1\rangle |\sigma_2\rangle \dots |\sigma_N\rangle \quad (\text{II-62})$$

donde $\sigma_1, \sigma_2 \dots \sigma_N = \{0, 1\}$

El estado cuántico Ψ involucra en principio 3^N números complejos (en la medida que logremos enmarañar a gusto estos Q-bits); ellos serán la “condición inicial” para el problema. A modo de ejemplo, podemos usar como condición inicial el estado base de un sistema de spines 1/2 no interactuantes, y hacerlo evolucionar “adiabáticamente” al conectar lentamente las interacciones spin-spin. Al final del proceso el sistema estará en el estado base del sistema de spines interactuantes, lo que es un logro gigantesco, pues en general el problema de spines interactuantes es muy complejo, sin solución exacta ni siquiera para el estado base.

Al margen de la metodología empleada, la medición del estado cuántico sólo se debe efectuar al final del proceso, pues una medición intermedia destruye tal estado.

Se ha planteado usar directamente *Resonancia Magnética* en la implementación de la Computación Cuántica, donde el Q-bit se armaría a partir de los estados $|0\rangle = \downarrow$ y $|1\rangle = \uparrow$. Esto se propone en el artículo: [Nuclear magnetic resonance for quantum computing: Techniques and recent achievements](#); Tao-Xin et al. Chinese Physical Society and IOP Publishing Ltd. *Chinese Phys. B* **27** 020308 (2018).

(vi) Método de Rabi y fuerzas inerciales cuánticas: Ver documento adjunto.

[III] La Energía de Intercambio –

Ir a documento adjunto de tal nombre

[IV] Átomo o ion aislado, y su Momento Magnético -

En ausencia de un campo magnético, el Hamiltoniano de un átomo o ion tiene la forma

$$\begin{aligned} \tilde{H} = \sum_{i=1}^N \left\{ \frac{1}{2m} \vec{p}_i^2 - Z_0 \frac{e^2}{r_i} \right\} + \sum_{i<j}^N \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \\ + \sum_{i=1}^N \zeta(r_i) \vec{L}_i \cdot \vec{S}_i \equiv \tilde{H}_0 + \tilde{V}_{e-e} + \tilde{V}_{s-o} \end{aligned} \quad (IV-1)$$

Acá \tilde{H}_0 es el Hamiltoniano de los electrones independientes (excluyendo todo efecto relativista), donde Z_0 es la carga central del núcleo; \tilde{V}_{e-e} es la interacción electrón-electrón; por último \tilde{V}_{s-o} es la interacción spin-órbita, asociada a efectos relativistas; esta última es relevante para átomos relativamente “pesados”. Nosotros trabajaremos sólo con los N electrones de la última capa atómica, parcialmente llena. Esto se denota por el símbolo $(n, \ell)^N$; acá n es el número cuántico principal, y ℓ es el momento angular individual. Por ejemplo tenemos las configuraciones:

C^0 {Carbono neutro}: $(2, p)^2$; O^0 {Oxígeno neutro}: $(2, p)^4$;

Cu^{+1} {Cobre ionizado}: $(3, d)^{10}$; Cu^{+2} {Cobre ionizado 2 veces}: $(3, d)^9$;

Fe^{+2} {Ion Ferroso}: $(3, d)^6$; Fe^{+3} {Ion Férrico}: $(3, d)^5$.

La repulsión de los electrones de las capas cerradas internas se trabajan como un potencial promedio de “apantallamiento” $V_a(r_i)$ que posee simetría esférica (pues las capas cerradas poseen una distribución de carga con igual simetría). Sumamos este potencial con el término Coulombiano asociado a la atracción del núcleo,

$$V_a(r_i) - Z_0 e^2/r_i \equiv V_0(r_i) \quad \text{Potenciales de "screening" y nuclear} \quad (IV-2)_a$$

Ahora

$$\tilde{H}_0 = \sum_{i=1}^N \left\{ \frac{1}{2m} \vec{p}_i^2 + V_0(r_i) \right\} \quad (\text{IV-2})_b$$

Al considerar la configuración electrónica $(n, \ell)^N$, implícitamente nos estamos limitando a los $(2\ell + 1)$ estados monoelectrónicos, autoestados de \tilde{H}_0 :

$$\left\{ \frac{1}{2m} \vec{p}^2 + V_0(r) \right\} \Psi_{n\ell m}(\vec{r}) = \mathcal{E}_{n\ell} \Psi_{n\ell m}(\vec{r}) \quad (\text{IV-3})$$

$$m = \ell, \ell-1, \dots, -\ell \quad \text{Degeneración } (2\ell + 1)$$

Si además consideramos la parte de spin, entonces el nivel $\mathcal{E}_{n\ell}$ tiene una degeneración neta $2(2\ell + 1)$. Así por ejemplo para $\ell=1$ (nivel “p”) tenemos una degeneración 6, y para $\ell=2$ (nivel “d”) la degeneración es 10. De este modo, para configuración $(n, p)^2$ tenemos $6!/[4! 2!] = 15$ estados cuánticos de dos electrones; para configuración $(n, d)^2$ tenemos $10!/[8! 2!] = 45$ estados de dos electrones; todo esto acorde a los respectivos “coeficientes de Newton”.

Como antes señalado, para átomos livianos, la parte spin-órbita es pequeña,

$$\langle V_{s-o} \rangle \ll \langle V_{e-e} \rangle \quad \{\text{átomos livianos}\}$$

$$\tilde{H} \approx \tilde{H}_0 + \tilde{V}_{e-e} \equiv \tilde{H}_1 \quad \text{Hamiltoniano a estudiar inicialmente} \quad (\text{IV-4})$$

$$\tilde{V}_{s-o} : \{\text{Parte perturbativa}\}$$

(a) Simetría Esférica del Hamiltoniano: Notemos que el Hamiltoniano es invariante ante una rotación simultánea de los N electrones:

$$\tilde{U}(\vec{\phi}) = \text{Exp}(-i \vec{\phi} \cdot \vec{L}) \quad \text{Operador de rotación de todas las posiciones electrónicas por igual, como un rígido} \quad a)$$

$$\text{Acá } \vec{L} = \sum_{i=1}^N \vec{L}_i \quad \text{Momento angular orbital total} \quad b) \quad (\text{IV-5})$$

Se tiene

$$\tilde{U}(-\vec{\phi}) \tilde{H}_1 \{ \vec{r}_i, \vec{p}_i \}_{i=1,\dots,N} \tilde{U}(\vec{\phi}) = \tilde{H}_1 \{ \vec{r}_i^*, \vec{p}_i^* \}_{i=1,\dots,N} \quad \forall \vec{\phi} \quad (\text{IV-6})_a$$

con $\vec{r}^* = \mathbb{R}(\vec{\phi}) \vec{r} \quad \vec{p}^* = \mathbb{R}(\vec{\phi}) \vec{p} \quad (\text{IV-6})_b$

Acá $\mathbb{R}(\vec{\phi})$ es una rotación euclidiana en torno al eje $\vec{\phi}$, en un ángulo $|\vec{\phi}|$. Ella preserva la norma del espacio ordinario tridimensional, de modo que

$$|\vec{r}_i^*| = |\vec{r}_i| \quad |\vec{r}_i^* - \vec{r}_j^*| = |\vec{r}_i - \vec{r}_j| \quad |\vec{p}_i^*| = |\vec{p}_i|.$$

De acá, la relación (IV-6) y la expresión para \tilde{H}_1 concluimos

$$\text{Exp}(i \vec{\phi} \cdot \vec{L}) \tilde{H}_1 \text{Exp}(-i \vec{\phi} \cdot \vec{L}) = \tilde{H}_1 \quad \forall \vec{\phi} \quad (\text{IV-7})$$

Dado que $\vec{\phi}$ es arbitrario, concluimos al tomar $\vec{\phi} \rightarrow 0$ en (IV-7),

$$[\tilde{H}_1, \vec{L}] = 0 \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{El momento Angular Total es} \\ \text{una constante de movimiento} \end{array} \right. \quad (\text{IV-8})$$

Además, ya que los operadores asociados a partículas distintas conmutan, tenemos que el Momento Angular Total es un “Operador de Momento Angular”,

$$[L_\alpha, L_\beta] = i \sum_\gamma \epsilon_{\alpha\beta\gamma} L_\gamma \quad (\text{IV-9})$$

Esto último dice que \vec{L} posee todas las propiedades de los operadores de momento angular (observables compatibles, autovalores, operadores de subida y bajada,...). La única restricción está en el hecho que, por ser operadores de posición, tanto los $\{\vec{L}_i\}$ como el momento angular total, sus autovalores son enteros (excluyéndose son semi-enteros). Lo anterior, para asegurar que las funciones de estado sean monovaluadas.

En vista de las relaciones (IV-8) y (IV-9) tenemos que

$$\{\tilde{H}_1, \vec{L}^2, L_z\} \text{ observables compatibles} \quad (\text{IV-10})$$

De acá sigue que las autoenergías de las podemos clasificar usando los autovalores de \vec{L}^2

y L_z :

$$\tilde{H}_1 \Psi_{\nu, L, M}(\vec{r}_1, \dots \vec{r}_N) = E_{\nu, L} \Psi_{\nu, L, M}(\vec{r}_1, \dots \vec{r}_N) \quad (\text{IV-11})_a$$

$$\vec{L}^2 \Psi_{\nu, L, M}(\vec{r}_1, \dots \vec{r}_N) = L(L+1) \Psi_{\nu, L, M}(\vec{r}_1, \dots \vec{r}_N) \quad (\text{IV-11})_b$$

$$L_z \Psi_{\nu, L, M}(\vec{r}_1, \dots \vec{r}_N) = M \Psi_{\nu, L, M}(\vec{r}_1, \dots \vec{r}_N) \quad (\text{IV-11})_c$$

$$L = 0, 1, 2, 3, \dots$$

$$M = L, L-1, L-2, \dots, -L \text{ \{Índice de Degeneración\}}$$

$$\text{Deg}\{E_{\nu, L}\} = 2L + 1 \quad (\text{IV-12})$$

Acá ν es un índice de enumeración de las autoenergías con L fijo.

Ejercicio 2-

En primera instancia la energía podría depender del índice “ M ”; es decir

$E = E_{\nu, L, M}$. Usando que el operador de bajada $L^{(-)} = L_x + i L_y$ conmuta con el Hamiltoniano \tilde{H}_1 , acorde a Rel.(IV-8), concluya que

$$E_{\nu, L, M=L} = E_{\nu, L, M=L-1} = E_{\nu, L, M=L-2} = \dots = E_{\nu, L, M=-L} \quad (\text{E2-1})$$

Con esto Ud. verifica Rel.(IV-12)

Simetría de Permutación de Posiciones-

Dado que los distintos electrones tienen igual carga y masa, el Hamiltoniano queda invariante al permutar la posición de dos de ellos. Para simplificar la notación tomemos sólo dos electrones. Sea $\{|\vec{r}_1, \vec{r}_2\rangle\}$ la base de posición; definimos el operador de permutación de posiciones por

$$P_{12}^r |\vec{r}_1, \vec{r}_2\rangle = |\vec{r}_2, \vec{r}_1\rangle \quad (\text{IV-13})$$

Es obvio que

$$(P_{12}^r)^2 = 1 \quad \text{a)}$$

Por tanto sus autovalores son

$$P_{12}^r = \pm 1 \quad \text{b)}$$

(IV-14)

Además

$$\begin{aligned} P_{12}^r \{\vec{r}_1, \vec{r}_2\} P_{12}^r &= \{\vec{r}_2, \vec{r}_1\} \\ P_{12}^r \{\vec{p}_1, \vec{p}_2\} P_{12}^r &= \{\vec{p}_2, \vec{p}_1\} \end{aligned}$$

(IV-15)

De acá sigue

$$P_{12}^r \tilde{H}_1 P_{12}^r = \tilde{H}_1 \implies [\tilde{H}_1, P_{12}^r] = 0 \quad (\text{IV-16})$$

De lo anterior sigue que

$$\{\tilde{H}_1, P_{12}^r, \vec{L}^2, L_z\} \text{ observables compatibles} \quad (\text{IV-17})$$

Así, las autofunciones de $\tilde{H}_1 = \tilde{H}_0 + \tilde{V}_{e-e}$ se clasifican además por el autovalor del operador de intercambio de posición. Sin embargo, al introducir la interacción spin-órbita se pierde esta simetría; por ejemplo tenemos

$$P_{12}^r \{\vec{L}_1 \cdot \vec{S}_1\} P_{12}^r = \vec{L}_2 \cdot \vec{S}_1 \implies P_{12}^r \text{ no es simetría de } \tilde{H} = \tilde{H}_1 + \tilde{H}_{so}$$

Fermiones y Principio de Pauli-

Ahora necesitamos introducir permutaciones de spines, para tratar formalmente el “Principio de Pauli”. Ellas se definen de modo análogo a las permutaciones de posición, pero ahora

afectando sólo a los grados de libertad de spin. Sólo ilustremos el caso de dos spines 1/2:

$$\begin{aligned} \mathbf{P}_{12}^s \begin{Bmatrix} \uparrow_1 \uparrow_2 \\ \downarrow_1 \downarrow_2 \end{Bmatrix} &= \begin{Bmatrix} \uparrow_1 \uparrow_2 \\ \downarrow_1 \downarrow_2 \end{Bmatrix} \\ \mathbf{P}_{12}^s \begin{Bmatrix} \uparrow_1 \downarrow_2 \\ \downarrow_1 \uparrow_2 \end{Bmatrix} &= \begin{Bmatrix} \downarrow_1 \uparrow_2 \\ \uparrow_1 \downarrow_2 \end{Bmatrix} \end{aligned} \quad (\text{IV-18})$$

Como es inmediato ver, esta permutación no sólo afecta a las funciones de estado, sino que también a los operadores de spin

$$\mathbf{P}_{12}^s \{ \vec{S}_1, \vec{S}_2 \} \mathbf{P}_{12}^s = \{ \vec{S}_2, \vec{S}_1 \} \quad (\text{IV-19})$$

Ahora, introducimos el *operador de permutación de partículas* \mathbf{P}_{12} , que intercambia tanto las partes de posición como de spin d la función de onda: Ya que los electrones son fermiones (spin semi-entero), se tiene

$$\mathbf{P}_{12} = \mathbf{P}_{12}^r \mathbf{P}_{12}^s = -1 \quad \text{Los electrones son fermiones} \quad (\text{IV-20})$$

El operador \mathbf{P}_{12} conmuta con cualquier observable de dos electrones, de allí *que* $\mathbf{P}_{12} = -1$ *es una relación inalterable*.

Acorde a Rel.(IV-17) los autoestados del Hamiltoniano de posición \tilde{H}_1 son también autoestados de \mathbf{P}_{12}^r

$$\begin{aligned} \tilde{H}_1 \Psi_{\nu, L, M}^{(\pm)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) &= E_{\nu, L}^{(\pm)} \Psi_{\nu, L, M}^{(\pm)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad \text{a)} \\ \mathbf{P}_{12}^r \Psi_{\nu, L, M}^{(\pm)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) &= \Psi_{\nu, L, M}^{(\pm)}(\vec{r}_2, \vec{r}_1) = \pm \Psi_{\nu, L, M}^{(\pm)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad \text{b)} \end{aligned} \quad (\text{IV-21})$$

Destacamos que, si función de estado es impar al intercambio de posiciones, entonces Rel. (IV-21)_b implica que ella se anula cuando ambos electrones están en el mismo punto del espacio

$$\Psi_{\nu, L, M}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \longrightarrow 0 \quad \text{si} \quad \vec{r}_1 \longrightarrow \vec{r}_2 \quad (\text{IV-22})$$

Este resultado sugiere que la interacción electrón-electrón promedio $\left\langle \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \right\rangle$ es menor en el caso $P_{12}^r = -1$. Pero lo último debe precisarse, especificando el contexto.

Autoestados del Spin Total-

Los operadores de spin total se definen del modo usual

$$\vec{S} = \vec{S}_1 + \vec{S}_2 \quad (\text{IV-23})$$

Los autoestados asociados cumplen con

$$\vec{S}^2 |S, M\rangle = S(S+1) |S, M\rangle \quad (\text{IV-24})_a$$

$$S_z |S, M\rangle = (S_{1z} + S_{2z}) |S, M\rangle = M |S, M\rangle \quad (\text{IV-24})_b$$

$$\begin{aligned} S^{(\pm)} |S, M\rangle &= [S_1^{(\pm)} + S_2^{(\pm)}] |S, M\rangle = \\ &= \sqrt{(S \mp M)(S \pm M + 1)} |S, M \pm 1\rangle \end{aligned} \quad (\text{IV-24})_c$$

En el caso de dos spines $1/2$ tenemos que el spin total sólo asume los valores $S = 1/2 \pm 1/2 = \{0, 1\}$, habiendo 3 estados con $S=1$ y uno con $S=0$. Los autoestados de S_z son:

$$M=1: \uparrow_1 \uparrow_2 \quad M=-1: \downarrow_1 \downarrow_2 \quad M=0: \{ \uparrow_1 \downarrow_2, \downarrow_1 \uparrow_2 \} \quad (\text{IV-25})$$

Para obtener los estados $\{|S, M\rangle\}$ partimos con los máximos valores máximos $S=1, M=1$, donde sólo participa $\uparrow_1 \uparrow_2$, para luego obtener los restantes valores de “M” aplicando $S^{(-)}$. El estado $|S=0, M=0\rangle$ se puede obtener al imponer ortogonalidad con $|S=1, M=0\rangle$, o bien imponiendo $S^{(+)} |S=0, M=0\rangle = 0$.

El procedimiento anterior nos entrega todos los estados $\{|S, M\rangle\}$:

$$\chi_{S=0, M=0}^{(1, 2)} \equiv |S=0, M=0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (\uparrow_1 \downarrow_2 - \downarrow_1 \uparrow_2) \quad (\text{IV-26})_a$$

$$\chi_{S=1, M=1}^{(1, 2)} \equiv |S=1, M=1\rangle = \uparrow_1 \uparrow_2 \quad (\text{IV-26})_b$$

$$\chi_{S=1, M=0}^{(1, 2)} \equiv |S=1, M=0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (\uparrow_1 \downarrow_2 + \downarrow_1 \uparrow_2) \quad (\text{IV-26})_c$$

$$\chi_{S=1, M=-1}^{(1, 2)} \equiv |S=0, M=0\rangle = \downarrow_1 \downarrow_2 \quad (\text{IV-26})_d$$

Notemos que estos autoestados del spin total son también autoestados del operador de intercambio P_{12}^S :

$$P_{12}^S \chi_{S=0, M=0}^{(1, 2)} = \chi_{S=0, M=0}^{(2, 1)} = - \chi_{S=0, M=0}^{(1, 2)} \quad (\text{IV-27})_a$$

$$P_{12}^S \chi_{S=1, M}^{(1, 2)} = \chi_{S=1, M}^{(2, 1)} = + \chi_{S=1, M}^{(1, 2)} \quad (\text{IV-27})_b$$

Lo último se resume como

$$P_{12}^S = (-1)^{S+1} \quad (\text{IV-28})$$

Al combinar con Rel.(IV-20) concluimos

$$P_{12}^r = (-1)^S \quad (\text{IV-29})$$

Esto implica que las *funciones impares al intercambio de posiciones poseen spin total máximo, $S=1$* , y las pares tienen $S=0$. Así, para spin máximo se anula la función de onda espacial cuando los dos electrones están en igual punto del espacio. Este resultado se puede extrapolar para varios electrones, siendo esencial para entender la “Regla de Hund”, y en último término, la existencia de ferromanéticos. De hecho, Rel.(IV-22) sugiere que la repulsión electrón-electrón se reduce al disponer los spines electrónicos paralelos, al menos en el caso de un nivel de energía degenerado (ver luego).

Acorde a Rel.(VI-29), en la función de estado total (con partes de spin y posición) podemos reemplazar el rótulo de paridad ante el intercambio de posiciones por el spin total

$$\Psi_{\nu, S=1, M_S, L, M_L}^{(1, 2)} = \chi_{S=1, M_S}^{(1, 2)} \Psi_{\nu, L, M_L}^{(-)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (\text{IV-30})_a$$

$$\Psi_{\nu, S=0, L, M_L}^{(1, 2)} = \chi_{S=0, M=0}^{(1, 2)} \Psi_{\nu, L, M_L}^{(+)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (\text{IV-30})_b$$

Configuración Electrónica $(n, \ell)^2$ -

Consideremos dos electrones ocupando el nivel atómico $\mathcal{E}_{n\ell}$ del Hamiltoniano monoeléctrico de Rel.(IV-3). Acá hablamos de la configuración $(n, \ell)^2$. La interacción electrón—electrón \tilde{V}_{e-e} mezcla diversas configuraciones, pero acá trabajaremos en “Teoría de Perturbaciones Degenerada”, considerando sólo los $(4\ell + 1) \cdot (2\ell + 1)$ estados permitidos por el “Principio de Pauli”. Primero consideremos sólo la parte de posición de la función de onda total, con

$(2\ell + 1)^2$ estados $\left\{ \Psi_{n\ell m_1}(\vec{r}_1) \Psi_{n\ell m_2}(\vec{r}_2) \right\}$. Acorde a Rels.(IV-11) necesitamos hacer

un cambio de base en este espacio de Dim. $(2\ell + 1)^2$ de modo de diagonalizar los observables de momento angular total $\{\vec{L}^2, L_z\}$, $\vec{L} = \vec{L}_1 + \vec{L}_2$. Como se sabe, ello da lugar a momentos angulares totales L en el rango

$|L_1 - L_2| \leq L \leq L_1 + L_2$, acá $L_1 = L_2 = \ell$. Ello lleva a

$$0 \leq L \leq 2\ell \quad (\text{IV-31})$$

Usando los coeficientes de Clebsh-Gordan pasamos a la base donde son diagonales $\{\vec{L}^2, L_z\}$

$$\Psi_{L, M}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \sum_{m_1, m_2 = -\ell}^{\ell} \langle \ell, m_1; \ell, m_2 | L, M \rangle \Psi_{n\ell m_1}(\vec{r}_1) \Psi_{n\ell m_2}(\vec{r}_2) \quad (\text{IV-32})$$

Se puede probar que los coeficientes de Clebsh-Gordan cumplen con

$$\langle \ell, m_2; \ell, m_1 | L, M \rangle = (-1)^{L+2\ell} \langle \ell, m_1; \ell, m_2 | L, M \rangle \quad \text{a)}$$

Acá ℓ entero, de modo que $(-1)^{2\ell} = +1$ b) (IV-33)

De hecho, Rel. (IV-33)_a explica la igualdad (IV-28) al tomar $\ell = 1/2$. En el presente caso, el cambio de signo ocurre si L es impar. Al combinar las relaciones (VI-32) y (VI-33) concluimos

$$\Psi_{L, M_L}(\vec{r}_2, \vec{r}_1) = (-1)^L \Psi_{L, M_L}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad \text{(IV-34)}$$

Al confrontar este resultado con Rel. (IV-30)_{a, b} concluimos que debemos asignar el spin total de los 2 electrones, S , acorde a

$$\begin{array}{ll} S=1 & \text{si } L = 1, 3, \dots, 2\ell - 1 \\ S=0 & \text{si } L = 0, 2, \dots, 2\ell \end{array} \quad \text{(IV-35)}$$

En el contexto de nuestro análisis perturbativo, debemos diagonalizar

$$\tilde{V}_{e-e} = \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \quad \text{(IV-36)}_a$$

en el espacio $\mathcal{H}_{n\ell} \otimes \mathcal{H}_{n\ell}$, con base $\left\{ \Psi_{n\ell m_1}(\vec{r}_1) \Psi_{n\ell m_2}(\vec{r}_2) \right\}$ (IV-36)_b

dimensión $(2\ell + 1)^2$ y donde \tilde{H}_0 es degenerado.

Dado $[\vec{L}_1 + \vec{L}_2, \tilde{V}_{e-e}] = 0$, tenemos que \tilde{V}_{e-e} es diagonal en la base (IV-32), y además los elementos de matriz no dependen del índice M :

$$\langle L, M | \tilde{V}_{e-e} | \tilde{L}, \tilde{M} \rangle = \delta_{L\tilde{L}} \delta_{M\tilde{M}} V_L \quad \text{(IV-37)}$$

Acá $|L, M\rangle$ es el estado $\Psi_{L, M}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ en notación de Dirac.

Ejercicio 3-

Verifique la relación (IV-37). Para ello use

$$\boxed{[\tilde{V}_{e-e}, \vec{L}^2] = 0 = [\tilde{V}_{e-e}, L_z]}_a) \quad \boxed{[\tilde{V}_{e-e}, L^{(-)}] = 0}_b) \quad (E3-1)$$

Acá $\boxed{\vec{L} = \vec{L}_1 + \vec{L}_2}$

Además los operadores $\{\vec{L}^2, L_z\}$ son diagonales en la base $\{|L, M\rangle\}$. Para chequear que V_{LM} es independiente de M , $V_{LM} = V_L$, pruebe $V_{LM} = V_{LM-1}$. La última igualdad se obtiene de Rel. (E3-1) junto con

$$\boxed{|L, M-1\rangle = \frac{L^{(-)} |L, M\rangle}{\sqrt{(L+M)(L-M+1)}}} \quad (E3-2)$$

$$\langle L, M-1 | L^{(-)} = \{L^{(+)} |L, M-1\rangle\}^\dagger = \sqrt{(L-M+1)(L+M)} |L, M\rangle \quad (E3-3)$$

De este modo, la energía de la configuración $(n, \ell)^2$ corregida a primer orden en la interacción electrón-electrón viene dada por

$$\boxed{E_L = 2 \varepsilon_{n\ell} + V_L} \quad (IV-38)_a$$

con $\boxed{V_L = \iint d^3r_1 d^3r_2 \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} |\Psi_{L,M}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)|^2} \quad (IV-38)_b$

Notemos que la función de onda se anula para $\vec{r}_1 \rightarrow \vec{r}_2$ en el caso L impar, $S=1$ ver relaciones (IV-22), (IV-34) y (IV-35). Ello hace plausible que en tal caso la energía es menor, en comparación al caso L par, $S=0$:

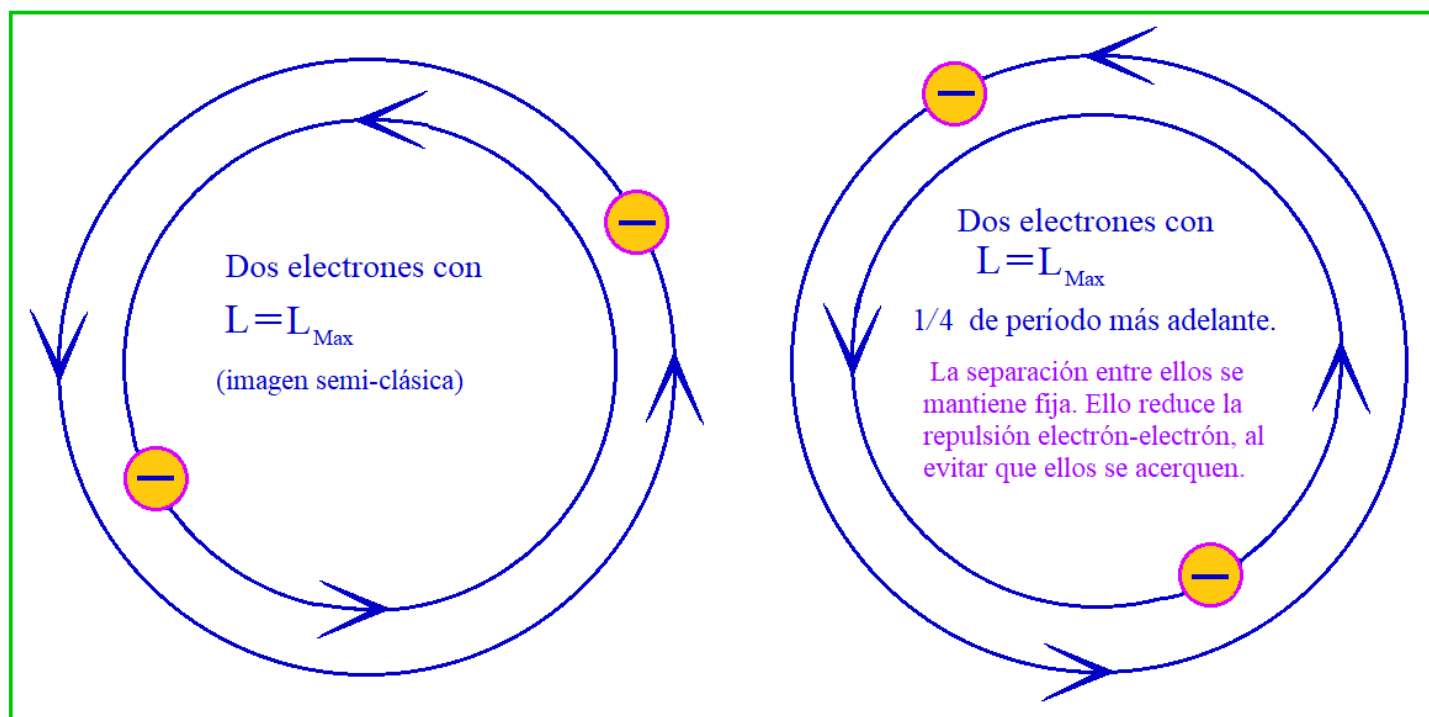
$$\boxed{\Psi_{L,M}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \longrightarrow 0} \quad \text{si} \quad \boxed{\vec{r}_1 \longrightarrow \vec{r}_2} \quad (IV-39)_a$$

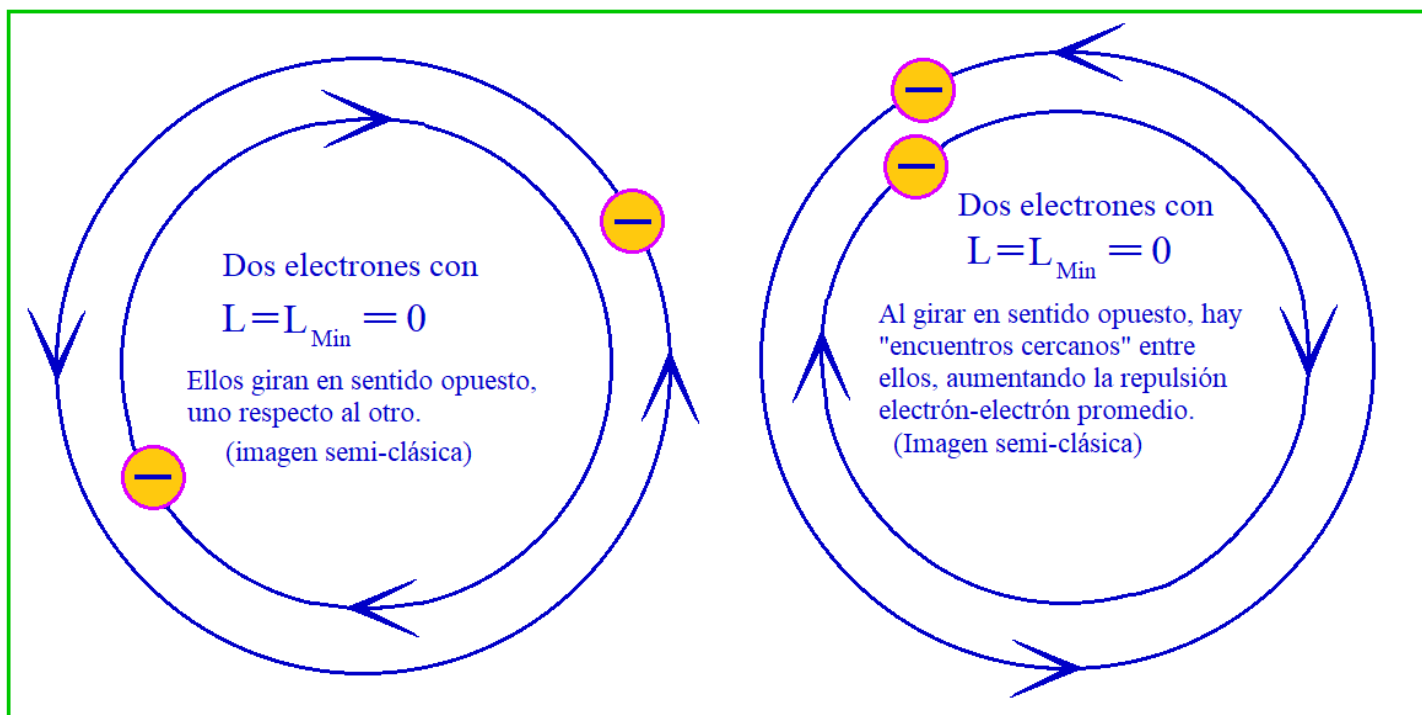
$L \text{ impar, } \boxed{S = 1 = S_{\text{Max}}}$

Es plausible esperar menores energías de interacción
electrón-electrón V_L para el caso de spin máximo

(IV-39)_b

Como veremos luego, este criterio es válido para el estado base del átomo o ion, pero no siempre es correcto para los niveles excitados. Un segundo criterio, menos prioritario, para ordenar los niveles atómicos, tiene una motivación semi-clásica: consideremos dos electrones de energía $\mathcal{E}_{n\ell}$; el momento angular total de ellos es L , y elegimos $L_{1z} + L_{2z} = L = M_{\text{Max}}$. Esto nos lleva a una imagen clásica donde ambos electrones orbitan sobre el mismo plano. Contrastemos los casos de $L = L_{\text{Max}}$ con $L=0 = L_{\text{Min}}$ ilustrados en figura adjunta:





Resumimos lo último:

Ya establecidos los estados de máximo spin, $S = S_{\text{Max}}$, es plausible que la menor energía de interacción V_L ocurra para $L = L_{\text{Max}}$. (IV-40)

Las conjeturas (IV-39) y (IV-40) se confirman plenamente, al limitarnos al estado fundamental del átomo o ion en la configuración $(n, \ell)^2$. Esto último, tanto con cálculos teóricos, como en el trabajo experimental con distintos átomos e iones. En “Apartado” adjunto mostramos resultados teóricos y experimentales al respecto para la configuración $(n, p)^2$, $\ell = 1$.

Extensión a una configuración $(n, \ell)^N$ con $N > 2$ -

El aspecto central del análisis anterior es la relación entre simetrías al intercambio de posiciones y el valor del spin total. Esta relación se generaliza para una configuración $(n, \ell)^N$, con $N > 2$.

Empecemos por notar que

$$D = 2(2\ell + 1): \{\text{degeneración de orbital } (n, \ell)\} \quad (\text{IV-41})$$

Acá estamos considerando tanto la degeneración orbital (rango de $L_z = m$), como de spin. Acorde al “Principio de Pauli” sólo podemos acomodar “D” electrones en

el nivel $\mathcal{E}_{n\ell}$; luego $N \leq D$. Nosotros trabajaremos primero con el caso

$$N \leq D/2 = (2\ell+1): \{\text{capa a lo más semi-llena por electrones}\} \quad (IV-42)$$

Acá trabajamos con electrones

Si $N > 2\ell+1$, tendremos $\tilde{N} = D - N < 2\ell+1$ huecos (estados sin ocupar) en la capa llena. Se puede probar usando el formalismo de “Segunda Cuantización” que el Hamiltoniano $\tilde{H}_1 = \tilde{V}_{e-e} \tilde{H}_0 + \tilde{V}_{e-e}$ posee la “Simetría Electrón-Hueco” (en el presente contexto, la interacción spin-órbita viola esta simetría). Esta simetría consistente en reemplazar el estado vacío $|0\rangle$ [capa (n, ℓ) sin electrones] por el caso de la capa (n, ℓ) totalmente llena, $N=D$:

$$|0\rangle = |(n, \ell)^{N=0}\rangle \longrightarrow |F\rangle = |(n, \ell)^{N=D}\rangle$$

*Cambiamos la capa (n, ℓ) totalmente vacía, por una totalmente ocupada.
En ambos casos los momentos angulares totales son nulos: $L=0, S=0$*

(IV-43)_a

Además

$$(a_{n\ell})^\dagger \longrightarrow a_{n\ell}$$

*{ Cambiamos operadores de
creación por destrucción*

(IV-43)_b

La simetría electrón-hueco implica que las conclusiones que saquemos sobre los niveles de energía para el primer caso, donde $N \leq D/2 = (2\ell+1)$, son extensibles al segundo caso, $N > 2\ell+1$. De hecho, allí el número de huecos es

$$\tilde{N} = 2(2\ell+1) - N < (2\ell+1) \quad \{\text{Capa más que semi-llena} \quad (IV-44)$$

Esta restricción es equivalente a la condición (IV-42), con la cual trabajaremos. Destacamos:

(i) Se puede probar que la capa totalmente llena tiene momento angular total nulo, tanto en la parte de spin, $S=0$, como orbital, $L=0$. Lo último implica simetría esférica (como se ve al usar el “Teorema de Unsöld”).

(ii) La simetría electrón-hueco es análoga a la simetría más fundamental, llamada “conjugación de Carga”, o “C”, consistente en cambiar partículas por antipartículas. Esta simetría es válida en los procesos con los que usualmente trabajamos, pero se

viola en el caso del decaimiento Beta (cambiandose por simetría “CP”) o al considerar partículas “extrañas”. La transformación Partícula—Antipartícula implica un cambio de signo en la carga. En el presente contexto (al igual que en la Física del Sólido”) también debemos considerar un cambio de signo al pasar de electrones (con carga $-e$) a huecos (carga $+e$). Esto implica un *cambio de signo en la interacción spin-órbita*, pues nuestra transformación no cambia el signo de la carga nuclear ni la de los electrones internos, apantallantes:

$$\boxed{\check{V}_{\text{spin-órbita}} \longrightarrow -\check{V}_{\text{spin-órbita}}} \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{Transformación} \\ \text{electrón-hueco} \end{array} \right. \quad (\text{IV-45})$$

Spin Total Máximo y paridad al intercambio de spines-

Recordemos la relación (IV-28), según la cual la operación de intercambio de spines tiene autovalor $+1$ para $S = 1 = S_{\text{Max}}$ para el caso $N=2$. Es fácil probar que este resultado se extiende para un número N arbitrario de spines $1/2$. Para chequear lo anterior notemos que el caso $S = S_{\text{Max}} = N/2$, $S_z = S_{\text{Max}}$ tiene como autofunción

$$\boxed{|S = N/2, M = N/2\rangle = \uparrow_1 \uparrow_2 \uparrow_3 \cdots \uparrow_N} \quad (\text{IV-46})$$

Caso de Spin total máximo, y S_z también máximo.

Acá estamos denotando por $|S, M\rangle$ a un autoestado de $\{\vec{S}^2, S_z\}$, donde

$$\boxed{\vec{S} = \vec{S}_1 + \vec{S}_2 + \cdots \vec{S}_N}, \quad \boxed{S_z = S_{1z} + S_{2z} + \cdots S_{Nz}} \quad (\text{IV-47})_a$$

$$\boxed{\vec{S}^2 |S, M\rangle = S(S+1) |S, M\rangle} \quad (\text{IV-47})_b$$

$$\boxed{S_z |S, M\rangle = M |S, M\rangle} \quad (\text{IV-47})_c$$

Es evidente que el estado (IV-46) cumple con (IV-47)_c. Para chequear que también cumple (IV-47)_b usemos la expresión del spin total

$$\boxed{\vec{S}^2 = S_z(S_z + 1) + S^{(-)} S^{(+)}} \quad (\text{IV-48})$$

Pero $\boxed{S_i^{(+)} \uparrow_i = 0} \implies \boxed{S^{(+)} |S = N/2, M = N/2\rangle = 0} \quad (\text{IV-49})_a$

Usando este resultado junto con las relaciones (IV-47)_c y (IV-48) concluimos

$$\vec{S}^2 |S=N/2, M=N/2\rangle = S(S+1) |S=N/2, M=N/2\rangle \quad (\text{IV-49})_b$$

Con ello verificamos que es correcta la asignación de números cuánticos indicada en Rel.(IV-46).

Para obtener los estados $|S=N/2, M\rangle$ con $M < N/2$, aplicamos el operador de bajada del spin total $S^{(-)}$,

$$[S^{(-)}]^{S-M} |S, M=S\rangle = K_{S,M} |S, M\rangle \quad (\text{IV-50})_a$$

con
$$K_{S,M} = \sqrt{\frac{(2S)!(S-M)!}{(S+M)!}} \quad (\text{IV-50})_b$$

Acción del Operador de intercambio de spines-

Generalizamos la definición (IV-18) a este caso de un número arbitrario de spines 1/2:

$$\begin{aligned} P_{ij}^S \begin{Bmatrix} \uparrow_i \uparrow_j \\ \downarrow_i \downarrow_j \end{Bmatrix} &= \begin{Bmatrix} \uparrow_i \uparrow_j \\ \downarrow_i \downarrow_j \end{Bmatrix} \\ P_{ij}^S \begin{Bmatrix} \uparrow_i \downarrow_j \\ \downarrow_i \uparrow_j \end{Bmatrix} &= \begin{Bmatrix} \downarrow_i \uparrow_j \\ \uparrow_i \downarrow_j \end{Bmatrix} \end{aligned} \quad (\text{IV-51})$$

$$P_{ij}^S \{\vec{S}_i, \vec{S}_j\} P_{ij}^S = \{\vec{S}_j, \vec{S}_i\} \quad (\text{IV-52})$$

Acá $i \neq j$ P_{ij}^S no afecta a spines $k \neq i, j$

De Rel.(IV-52) es evidente que

$$P_{ij}^S \vec{S} = \vec{S} P_{ij}^S \quad \text{con} \quad \vec{S} = \vec{S}_1 + \vec{S}_2 + \cdots + \vec{S}_N \quad (\text{IV-53})$$

Además tenemos de Rels.(IV-46) y (IV-51)

$$P_{ij}^S |S=N/2, M=N/2\rangle = + |S=N/2, M=N/2\rangle$$

$$P_{ij}^S [S^{(-)}]^{S-M} = [S^{(-)}]^{S-M} P_{ij}^S \quad \text{De acá sigue}$$

$$P_{ij}^S |S_{\text{Max}}, M\rangle = + |S_{\text{Max}}, M\rangle \quad \forall M, i \neq j \quad (\text{IV-54})$$

$$\text{con } S_{\text{Max}} = N/2$$

Pero el carácter fermiónico de los electrones exige que

$$P_{ij}^S P_{ij}^r = -1 \quad \forall i \neq j \quad \text{Principio de Pauli} \quad (\text{IV-55})$$

$$\text{Acá } P_{ij}^r \text{ intercambia posiciones } \vec{r}_i \leftrightarrow \vec{r}_j$$

Combinando estas dos últimas relaciones tenemos

$$\text{Si } S = S_{\text{Max}} = N/2 \Rightarrow P_{ij}^S = -1 \quad P_{ij}^r = -1 \quad \forall i \neq j \quad (\text{IV-56})_a$$

$$\Psi_{L,M}(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_i \dots \vec{r}_j \dots \vec{r}_N) = -\Psi_{L,M}(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_j \dots \vec{r}_i \dots \vec{r}_N) \quad (\text{IV-56})_b$$

$$\Psi_{L,M}(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_i \dots \vec{r}_j \dots \vec{r}_N) \longrightarrow 0 \quad \text{si } \vec{r}_i \longrightarrow \vec{r}_j \quad \forall i \neq j \quad (\text{IV-56})_c$$

Lo último sugiere que $\left\langle \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right\rangle$ es pequeño para S_{Max}

Nuevamente, el estudio teórico y experimental de átomos y iones confirman esta conjetura también el caso $N > 2$, al menos para el estado base. Un resultado análogo se da para el momento angular orbital total, extendiéndose de este modo lo indicado para $N=2$ al caso $N > 2$. Precisamos lo anterior como las “Reglas de Hund”:

Primera Regla de Hund:

Para una configuración dada $(n, \ell)^N$ de un átomo o ion, el estado base siempre corresponde al spin total $S = S_{\text{Max}}$.

Segunda Regla de Hund:

Ya fijando el spin total en $S = S_{\text{Max}}$, el momento angular total del estado base corresponde al valor que lo maximice, $L = L_{\text{Max}}$, bajo la restricción de compatibilidad con S_{Max} .

Tercera Regla de Hund:

Ya fijos $S = S_{\text{Max}}$, $L = L_{\text{Max}}$, introducimos perturbativamente la interacción spin-órbita en el espacio $\mathcal{H}\{S_{\text{Max}}\} \otimes \mathcal{H}\{L_{\text{Max}}\}$, de dimensión $(2S_{\text{Max}}+1)(2L_{\text{Max}}+1)$. Se puede probar mediante el “Teorema de Wigner-Eckart” que en tal espacio se tiene

$$\tilde{V}_{s-o} = \sum_{i=1}^N \zeta(r_i) \vec{L}_i \cdot \vec{S}_i \xrightarrow{\text{Wigner-Eckart}} \zeta_{\text{Tot}} \vec{L} \cdot \vec{S} \quad (\text{IV-57})_a$$

Llevemos esta expresión a la forma

$$\tilde{V}_{s-o} \longrightarrow \frac{1}{2} \zeta_{\text{Tot}} [\vec{J}^2 - \vec{L}^2 - \vec{S}^2] \quad (\text{IV-57})_b$$

$$\text{con } \vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad (\text{IV-57})_c$$

$$\vec{J}^2 = J(J+1) \quad |L-S| \leq J \leq L+S \quad (\text{IV-57})_d$$

Según la última expresión, en el espacio $\mathcal{H}_s \otimes \mathcal{H}_L$ el estado base del átomo o ion corresponde a $J = |L-S|$ si $\xi_{\text{Tot}} < 0$ $J = L+S$ si $\xi_{\text{Tot}} > 0$

Ahora precisamos la “Tercera Regla de Hund”

(3-a) Para una configuración $(n, \ell)^N$ con $N < 2\ell + 1$ (capa menos que semi-llena) el estado base del átomo o ion cumple con $\xi_{\text{tot}} < 0 \Rightarrow$

$$J = |L_{\text{Max}} - S_{\text{Max}}| \quad N < 2\ell + 1 \quad (\text{IV-58})_a$$

(3-b) Para una capa más que semi-llena, $N > 2\ell + 1$, se tiene $\xi_{\text{tot}} > 0 \Rightarrow$

$$J = L_{\text{Max}} + S_{\text{Max}} \quad N > 2\ell + 1 \quad (\text{IV-58})_b$$

Tercera Regla de Hund

La “Tercera Regla de Hund” se conoce desde el curso de Mecánica Cuántica II para el caso $N=1$ (un solo electrón). El cambio de signo al pasar desde capa menos que semi-llena a más que semi-llena puede explicarse al considerar el segundo caso como una capa llena, a la que se le han introducido $2(2\ell + 1) - N$ huecos, de carga positiva. Ello cambia el signo de la interacción-spin-órbita, como indicado en la relación (IV-45).

Ejemplo- Configuración $(n, p)^N$

Una capa (n, p) corresponde a los estados electrónicos con $\ell = 1$. Las funciones de onda asociadas corresponden a los valores de $L_z = 1, 0, -1$. Ellas se pueden escribir en la forma

$$\begin{aligned} p_{m=1}(\vec{r}) &= \frac{-1}{\sqrt{2}} [x + i y] u(r) \\ p_{m=0}(\vec{r}) &= z u(r) \\ p_{m=-1}(\vec{r}) &= \frac{1}{\sqrt{2}} [x - i y] u(r) \end{aligned} \quad (\text{IV-59})$$

1- Caso $(n, p)^1$:

Acá $L = \ell = 1, S = 1/2, \Rightarrow J = 1 \pm 1/2 = \{1/2, 3/2\}$. Pero por tratarse de capa menos que semi-llena, el estado base corresponde al valor mínimo de J :

$$(n, p)^1 : \text{Estado base } [L=1, S=1/2, J=1/2] \text{ Notación usual: } {}^2P_{1/2} \quad (\text{IV-60})$$

$$\text{La notación espectroscópica, en general es } {}^{2S+1}L_J \quad (\text{IV-61})$$

Este caso corresponde al $\text{Be}^0, \text{C}^{+1}, \text{N}^{+2}, \text{Al}^0, \text{Si}^{+1}, \dots$

2- Caso $(n, p)^2$:

En este caso revisaremos todo el espectro del átomo o ion asociado a esta configuración, con 15 estados cuánticos l.i. Usamos los resultados (IV-31) y (IV-

35), más las reglas de Hund tenemos:

$$L=1, S=1 \Rightarrow J=\{0, 1, 2\}. \quad \boxed{\text{Estado Base } [L=1, S=1, J=0]} \quad \boxed{{}^3P_0} \quad (\text{IV-62})$$

Los niveles excitados corresponden a $\{S=0, L=0, 2\}$, en consonancia con la Primera Regla de Hund y Rel.(IV-35). Allí esperamos menor energía para mayor valor de L , en consonancia con la Segunda Regla de Hund (aunque ella no siempre vale para niveles excitados). En este caso, las 3 reglas de Hund también valen para los niveles excitados.

$$\text{Primer Nivel excitado:} \quad \boxed{[L=2, S=0, J=2]} \quad \boxed{{}^1D_2} \quad (\text{IV-63})_a$$

$$\text{Máximo Nivel excitado:} \quad \boxed{[L=0, S=0, J=0]} \quad \boxed{{}^1S_0} \quad (\text{IV-63})_b$$

Para ilustrar mejor la física, mostraremos las autofunciones de este caso, para cada valor de L y S , para luego indicar los resultados obtenidos en la energía de interacción electrón-electrón, y finalmente pasar a comparar este análisis perturbativo con datos experimentales.

Funciones de Estado $L=1, S=1$:

La parte de spin está indicada en Rels.(IV-26). La parte orbital se obtiene con el método usual de “Adición de Momento Angular, que en el presente caso equivale a tomar el producto de funciones de onda de uno y otro electrón, y antisimetrizarlo ante el intercambio de posiciones, ver (IV-34)

Por ambos métodos obtenemos para la parte de posición

$$\Psi_{L=1,M}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} u_1 u_2 (\vec{r}_1 \times \vec{r}_2) \cdot \hat{I}_M \quad (\text{IV-65})_a$$

y la parte de spin asociada

$$\chi_{S=1, M=1}^{(1,2)} = \uparrow_1 \uparrow_2$$

$$\chi_{S=1, M=0}^{(1,2)} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\uparrow_1 \downarrow_2 - \downarrow_1 \uparrow_2)$$

$$\chi_{S=1, M=-1}^{(1,2)} = \downarrow_1 \downarrow_2$$

(IV-65)_b

Acá $\hat{I}_{M=\pm 1} = \mp \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{x} \pm i \hat{y})$ $\hat{I}_{M=0} = \hat{z}$ (IV-66)

Insistimos, para esta función (asociada al estado base) se tiene

$$\Psi_{L=1,M}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \longrightarrow 0 \quad \text{si} \quad \vec{r}_2 \longrightarrow \vec{r}_1 \quad (\text{IV-67})$$

$$\Psi_{L=M=2}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{2} u_1 u_2 (x_1 + i y_1)(x_2 + i y_2) \quad (\text{IV-68})_a$$

$$\Psi_{L=0}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{3}} u_1 u_2 (\vec{r}_1 \cdot \vec{r}_2) \quad (\text{IV-68})_b$$

Ambos estados con parte de spin } $\chi_{S=0, M=0}^{(1,2)} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\uparrow_1 \downarrow_2 - \downarrow_1 \uparrow_2)$ (IV-68)_c

La corrección a la energía debido a la interacción electrón-electrón, V_L , se obtiene a través de la integral (IV-38)_b. El cálculo detallado aparece en un documento adjunto. El resultado corrobora la dos primeras “Reglas de Hund”, teniéndose

$$0 < V_{L=1} < V_{L=2} < V_{L=0} \quad (\text{IV-69})_a$$

Más precisamente

$$V_{L=2} = V_{L=1} + \frac{2}{5} \Delta \quad V_{L=0} = V_{L=1} + \Delta \quad \Delta > 0 \quad (\text{IV-69})_b$$

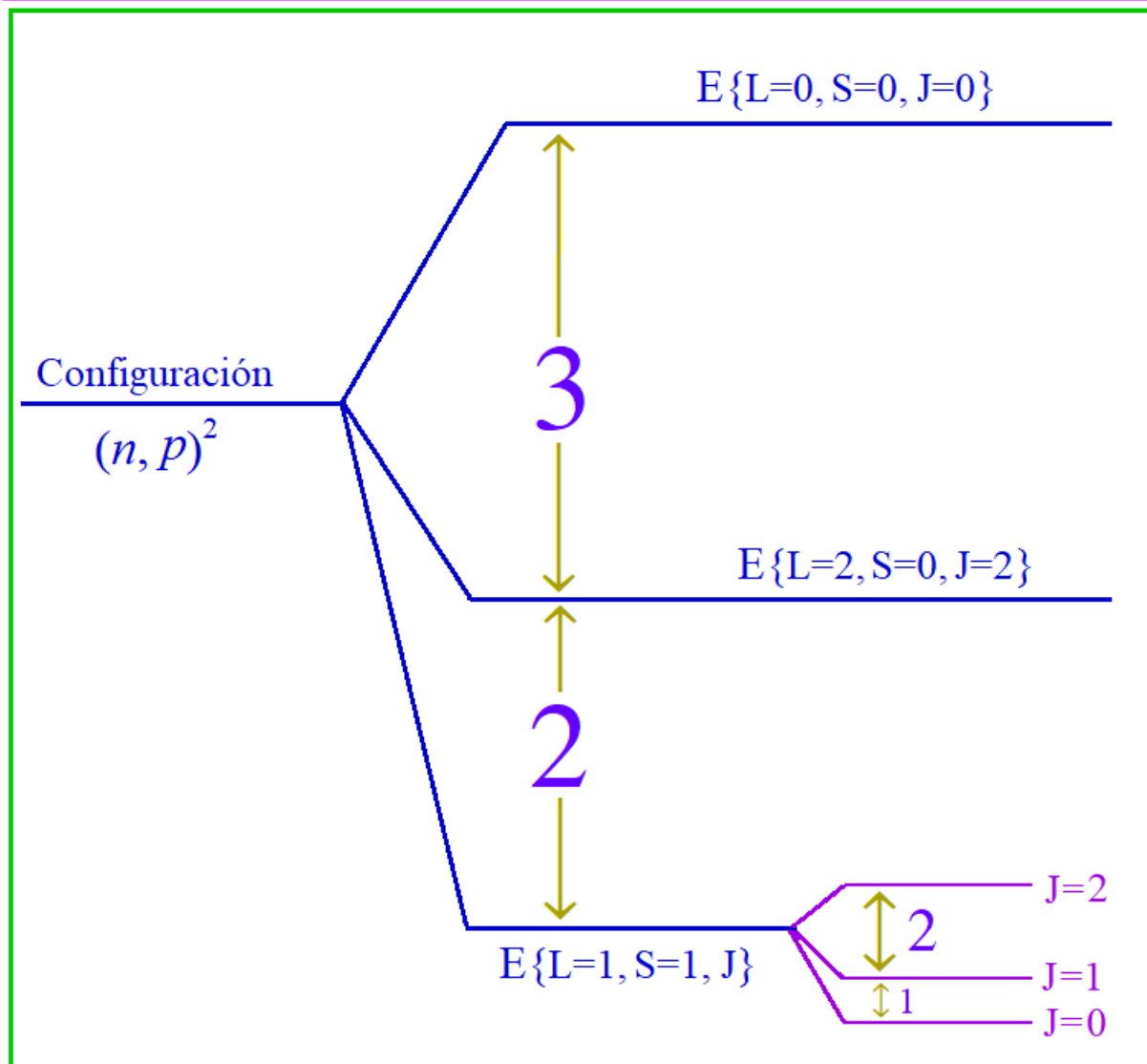
Recordar que la energía total del átomo o ion, ya corregida por la repulsión e-e, en este caso viene dada por

$$E\{(n, p)^2; L, S, J\} = 2\varepsilon_{np} + V_L + \frac{1}{2}\xi_{LS} [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)] \quad (\text{IV-70})$$

Acá tenemos $\xi_{LS} > 0$. Las relaciones (IV-69) y (IV-70) corroboran las tres reglas de Hund, siendo ellas aplicables también a los estados excitados. El diagrama adjunto ilustra Rel.(IV-69)_b, expresión ampliamente respaldada por las mediciones experimentales sobre un gran número de átomos y iones

Diagrama de niveles y sub-niveles, configuración $(n, p)^2$

La separación "gruesa" entre los niveles se debe a la repulsión electrón-electrón, y la "estructura fina" se debe a la interacción spin-órbita.



Correlación de posiciones electrónicas y energía Coulombiana-

Queremos explicar el ordenamiento de las energías electrónicas en base a la “Correlación electrón-electrón”, es decir, cómo la posición de un electrón afecta la probabilidad de presencia del segundo electrón. Para ello recordemos que

$$\left| \Psi_{L,M}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \right|^2 = P_{L,M}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \begin{cases} \text{Densidad de probabilidad de} \\ \text{tener el electrón "1" en punto } \vec{r}_1 \\ \text{y el electrón "2" en punto } \vec{r}_2 \end{cases} \quad (\text{IV-71})$$

Pueden darse tres casos cualitativamente diferentes:

>> Un electrón no influya sobre el segundo electrón; en tal caso se tendrá

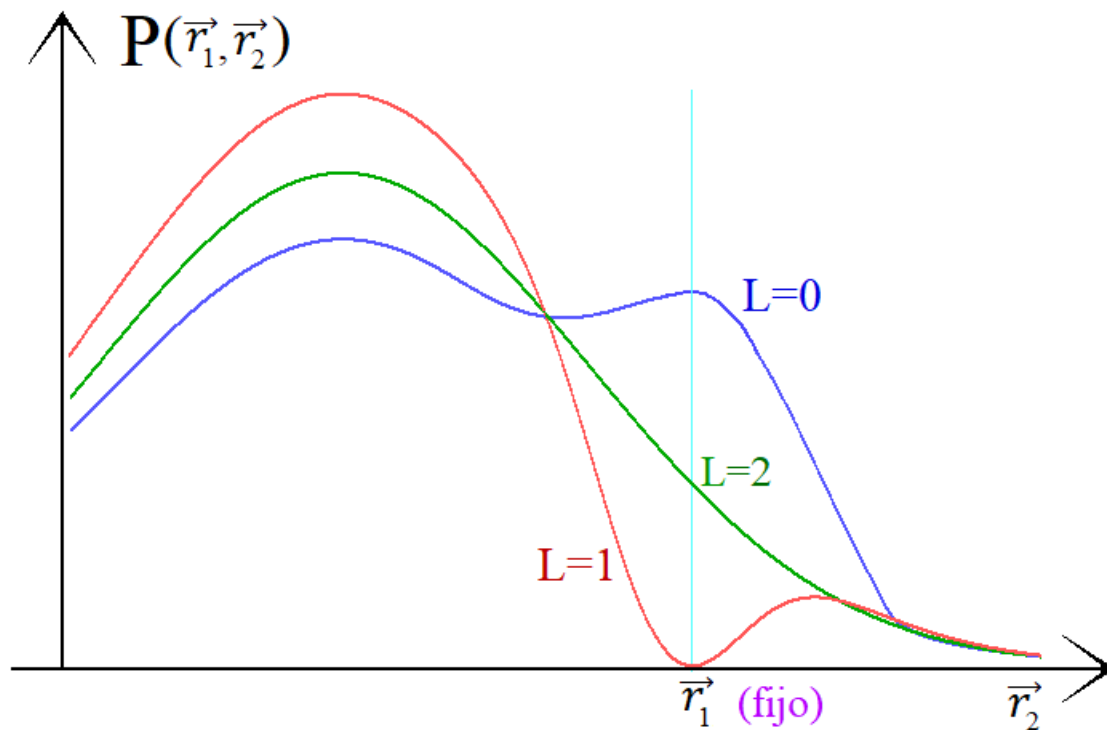
$$P(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = P(\vec{r}_1) P(\vec{r}_2) : \{ \text{Ausencia de Correlación} \}$$

>> La presencia de un electrón en \vec{r}_1 hace decrecer la probabilidad de presencia del segundo electrón en un punto cercano. Dado el carácter repulsivo de la interacción electrón-electrón, esperamos este tipo de correlación para los estados de baja energía.

>> A la inversa, puede que haya una tendencia a tener un electrón cercano al segundo. La figura adjunta ilustra los 3 casos:

Densidad de Probabilidad conjunta, de tener al electrón "1" en \vec{r}_1 y el electrón "2" en \vec{r}_2 , $|\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)|^2 = P(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$

- : Ausencia de correlación (un electrón no influye sobre el otro)
- : Correlación repulsiva (tendencia a alejarse uno del otro)
- : Correlación Atractiva (tendencia a acercarse uno al otro)



Evidentemente, la energía de interacción electrón-electrón V_L de Rel.(IV-38) se puede escribir usando la densidad de probabilidad conjunta de los dos electrones

$$V_L = \iint d^3r_1 d^3r_2 P_{L,M}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \quad (IV-72)$$

Examinando las funciones de onda de momento angular total, concluimos que el caso $L=1$ constituye una “Correlación repulsiva electrón-electrón, ver relación (IV-65)_a; el caso $L=2$ es un ejemplo de ausencia de correlación, ver Rel. (IV-68)_a. Por último $L=0$ representa una correlación atractiva, pues según la

relación (IV-68)_b se tiene $P_{L=0}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \propto \cos^2(\theta)$, siendo θ el ángulo $\{\vec{r}_1, \vec{r}_2\}$; factor que se maximiza cuando los electrones se acercan.

Según este análisis es natural esperar un energía de repulsión electrón-electrón mínima para correlación repulsiva (caso $L=1, S=1$); máxima para correlación atractiva ($L=0, S=0$), e intermedia para ausencia de correlación ($L=2, S=0$).

Ejercicio 4-

Evalúe las energías de interacción electrón-electrón V_L para $L=0, 1$ y 2 . Use las funciones de onda de Rels. (IV-65) y (IV-68). Además, para simplificar sus cálculos, tome una interacción repulsiva tipo “Delta”:

$$V(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = Q \delta(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \quad Q > 0 \quad (E4-1)$$

Concluya que esta simplificación también reproduce el resultado (IV-69).

3- Caso $(n, p)^3$:

Este caso de capa “ p ” ($\ell=1$) semi-llena se presenta en el nitrógeno neutro, N^0 , también para $P^0, As^0, O^{+1}, S^{+1}, Cl^{+2}, \dots$ Acá sólo discutiremos el estado base del átomo o ion en esta configuración. Para $N=3$, el estado base posee spin máximo, que en este caso (recién capa semi-llena) es $S_{Max} = N/2 = 3/2$. En tal caso vale Rel.(IV-54)

$$P_{ij}^s |S_{Max}, M\rangle = + |S_{Max}, M\rangle \quad \forall M, i \neq j \quad (IV-54)$$

con $S_{Max} = N/2$

Dado el carácter fermiónico de los electrones, ello exige que la parte espacial de la función de estado sea antisimétrica al intercambio de posiciones, como ya visto:

$$\text{Si } S = S_{\text{Max}} \Rightarrow P_{ij}^s = -1 \quad P_{ij}^r = -1 \quad \forall i \neq j \quad (\text{IV-56})_a$$

$$\Psi_{L,M}(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_i \dots \vec{r}_j \dots \vec{r}_N) = -\Psi_{L,M}(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_j \dots \vec{r}_i \dots \vec{r}_N) \quad (\text{IV-56})_b$$

$$\Psi_{L,M}(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_i \dots \vec{r}_j \dots \vec{r}_N) \rightarrow 0 \quad \text{si } \vec{r}_i \rightarrow \vec{r}_j \quad \forall i \neq j \quad (\text{IV-56})_c$$

Esta condición la cumplimos construyendo “*determinantes de Slater*” con las 3 funciones mono-electrónicas:

$$\begin{aligned} p_{m=1}(\vec{r}) &= \frac{-1}{\sqrt{2}} [x + i y] u(r) \\ p_{m=0}(\vec{r}) &= z u(r) \\ p_{m=-1}(\vec{r}) &= \frac{1}{\sqrt{2}} [x - i y] u(r) \end{aligned} \quad (\text{IV-59})$$

Pero con 3 funciones l. i. y 3 partículas, sólo podemos construir **un único** Determinante de Slater:

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) = \frac{1}{\sqrt{3!}} \text{Det} \begin{array}{|c|c|c|} \hline p_1(\vec{r}_1) & p_0(\vec{r}_1) & p_{-1}(\vec{r}_1) \\ \hline p_1(\vec{r}_2) & p_0(\vec{r}_2) & p_{-1}(\vec{r}_2) \\ \hline p_1(\vec{r}_3) & p_0(\vec{r}_3) & p_{-1}(\vec{r}_3) \\ \hline \end{array} \quad (\text{IV-72})_a$$

Evaluando este producto anti-simetrizado de funciones atómicas mediante (IV-59), obtenemos

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) = \frac{-i}{\sqrt{6}} (\vec{r}_1 \times \vec{r}_2) \cdot \vec{r}_3 \quad (\text{IV-72})_b$$

Esta función de onda es un invariante rotacional, pues $(\vec{r}_1 \times \vec{r}_2) \cdot \vec{r}_3$ es el volumen en el paralelepípedo $\{\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3\}$, volumen que no cambia al rotar el paralelepípedo.

Lo recientemente indicado se formaliza usando el operador de rotación (IV-5):

$$\tilde{U}(\vec{\phi}) = \text{Exp}(-i \vec{\phi} \cdot \vec{L}) \quad \text{Operador de rotación de todas las posiciones electrónicas por igual, como un rígido} \quad \text{a)}$$

Acá $\vec{L} = \sum_{i=1}^N \vec{L}_i$ Momento angular orbital total b) (IV-5)

Rotamos por igual los 3 electrones,

$$\begin{aligned} \text{Exp}(-i \vec{\phi} \cdot \vec{L}) \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) &= \\ &= \frac{-i}{\sqrt{6}} (\mathbb{R} \vec{r}_1 \times \mathbb{R} \vec{r}_2) \cdot \mathbb{R} \vec{r}_3 = \frac{-i}{\sqrt{6}} (\vec{r}_1 \times \vec{r}_2) \cdot \vec{r}_3 \end{aligned} \quad \text{(IV-73)}_a$$

con $\mathbb{R} = \mathbb{R}(-\vec{\phi})$ {Rotación Euclidea}

De acá vemos que la función de onda queda inalterada. Al usar que $\vec{\phi}$ es arbitrario, y tomar el límite $\vec{\phi} \rightarrow 0$, concluimos

$$\vec{L} \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) = 0 \implies L = 0 \quad \text{(IV-73)}_b$$

Momento angular orbital total nulo para esta capa semi-llena

De acá concluimos que la configuración $(n, p)^3$ tiene como estado base

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Estado base,} \\ \text{configuración } (n, p)^3 \end{array} \right\} [L=0, S = 3/2, J= 3/2] \quad {}^4S_{3/2} \quad \text{(IV-74)}$$

En el lado derecho, estamos usando la notación espectroscópica de Rel. (IV-61).

La parte de Spin para spin total $S=3/2$ –

Usando las relaciones (IV-46) y (IV-50) concluimos en este caso, $N=3$,

$$\begin{aligned}
|S=3/2, M=3/2\rangle &= \uparrow_1 \uparrow_2 \uparrow_3 \quad \text{a)} \\
|S=3/2, M=1/2\rangle &= \frac{1}{\sqrt{3}} (\downarrow_1 \uparrow_2 \uparrow_3 + \uparrow_1 \downarrow_2 \uparrow_3 + \uparrow_1 \uparrow_2 \downarrow_3) \quad \text{b)} \\
|S=3/2, M=-1/2\rangle &= \frac{1}{\sqrt{3}} (\uparrow_1 \downarrow_2 \downarrow_3 + \downarrow_1 \uparrow_2 \downarrow_3 + \downarrow_1 \downarrow_2 \uparrow_3) \quad \text{c)} \\
|S=3/2, M=-3/2\rangle &= \downarrow_1 \downarrow_2 \downarrow_3 \quad \text{d)} \quad \text{(IV-75)}
\end{aligned}$$

Destacamos que estos estados son simétricos al intercambio de spines,

$$\begin{aligned}
\mathbf{P}_{ij}^S &= +1, \text{ como corresponde al caso de spin máximo,} \\
S &= S_{\text{Max}} = N/2, \text{ ver Rel. (IV-54).}
\end{aligned}$$

Estado Base de iones de Metales de Transición y Tierras Raras-

Usando la experiencia adquirida con las configuraciones $(n, p)^N$, analizaremos *el estado base* para iones de metales de transición y “tierras raras”. Ellos son de interés en la física de la materia condensada, pues en diversas situaciones mantienen sus momentos magnéticos al incorporarse en moléculas y sólidos. Procederemos de un modo más abreviado, sin sobrepasar inicialmente el caso de “capa semi-llena”, $N \leq 2\ell + 1$. En tal caso el spin del estado base toma su valor máximo, $S = S_{\text{max}} = N/2$, sin violar el “Principio de Pauli”, como sigue de las relaciones (IV-56):

$$\text{Si } S = S_{\text{Max}} = N/2 \Rightarrow \mathbf{P}_{ij}^S = -1 \quad \mathbf{P}_{ij}^r = -1 \quad \forall i \neq j \quad \text{(IV-56)}_a$$

$$\Psi_{L,M}(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_i \dots \vec{r}_j \dots \vec{r}_N) = -\Psi_{L,M}(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_i \dots \vec{r}_j \dots \vec{r}_N) \quad \text{(IV-56)}_b$$

$$\Psi_{L,M}(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_i \dots \vec{r}_j \dots \vec{r}_N) \longrightarrow 0 \quad \text{si } \vec{r}_i \longrightarrow \vec{r}_j \quad \forall i \neq j \quad \text{(IV-56)}_c$$

De hecho, con $N \leq 2\ell + 1$ orbitales monoelectrónicos $\Psi_{n,\ell,m}(\vec{r})$ podemos

construir “Determinantes de Slater” que cambian de signo al permutar las posiciones de dos electrones, $\vec{r}_i \leftrightarrow \vec{r}_j$. Para $N > 2\ell + 1$ esto ya no es posible, pues aparecerían índices “ m ” repetidos, lo que implica que el determinante de Slater se anularía idénticamente (recordar que $-\ell \leq m \leq \ell$).

Para cumplir con la “Segunda Regla de Hund”, que exige elegir el momento angular orbital total L con su máximo, tomamos

$$\boxed{m_1 = \ell, m_2 = \ell - 1, m_3 = \ell - 2, \dots, m_N = \ell + 1 - N \geq -\ell} \quad (IV-76)_a$$

$$\Rightarrow \boxed{N \leq 2\ell + 1}$$

Con esta estrategia obtenemos el máximo posible valor de L_z , que al mismo tiempo es el máximo valor posible de L (como se sabe del curso de Mecánica Cuántica):

$$\boxed{M_{\max} = m_1 + m_2 + \dots + m_N = L_{\max}} \quad (IV-76)_b$$

(A) Iones de Metales de Transición, configuración $(n, d)^N$.

Los metales de transición (Ti, V, Cr, Fe, Ni,...) tienen la sub-capa $\ell = 2$ incompleta. Los orbitales con $\ell = 2$ se denotan por “ d ”. Analicemos pues el estado base de estos iones, partiendo con el caso $N \leq 2\ell + 1 = 5$, de modo que debemos elegir $J = J_{\min} = |L - S|$. Usamos la notación (IV-61) para describir el estado base (en recuadro violeta).

$$\underline{(n, d)^1}: \text{ Acá } \boxed{L = \ell = 2} \quad \boxed{S = 1/2} \quad \boxed{J = 2 - 1/2 = 3/2} \quad \boxed{{}^2D_{3/2}} \quad (IV-77)$$

$\underline{(n, d)^2}$: Ahora $S = 2/2 = 1$; buscamos L_{\max} : {máximo momento angular orbital}, compatible con la condición de antisimetría ante el intercambio $\vec{r}_1 \leftrightarrow \vec{r}_2$. Para ello construimos un “Determinante de Slater” siguiendo la estrategia indicada en Rels. (IV-76)_{a, b}. Ello nos lleva a la función de estado con $M = M_{\max} = L_{\max}$:

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \text{Det}[d_{m=2}, d_{m=1}] =$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}} \text{Det} \begin{array}{|c|c|} \hline d_{m=2}(\vec{r}_1) & d_{m=1}(\vec{r}_1) \\ \hline d_{m=2}(\vec{r}_2) & d_{m=1}(\vec{r}_2) \\ \hline \end{array} \quad (\text{IV-78})_a$$

Sumamos los momentos angulares individuales, $m_1 + m_2 = M = 2 + 1 = 3$. Así, en este caso $M_{\max} = L_{\max} = 3$. Según las “reglas de Hund”, esto nos lleva al estado base

$$\text{Estado Base } (n, d)^2 : [L=3, S=1, J=3-1=2] \quad {}^3F_2 \quad (\text{IV-78})_b$$

$(n, d)^3$: Acá $S = 3/2$. Construimos el Determinante de Slater usando la estrategia de Rels. (IV-76)_{a, b}:

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) = \frac{1}{\sqrt{3!}} \text{Det}[d_{m=2}, d_{m=1}, d_{m=0}] =$$

$$= \frac{1}{\sqrt{3!}} \text{Det} \begin{array}{|c|c|c|} \hline d_{m=2}(\vec{r}_1) & d_{m=1}(\vec{r}_1) & d_{m=0}(\vec{r}_1) \\ \hline d_{m=2}(\vec{r}_2) & d_{m=1}(\vec{r}_2) & d_{m=0}(\vec{r}_2) \\ \hline d_{m=2}(\vec{r}_3) & d_{m=1}(\vec{r}_3) & d_{m=0}(\vec{r}_3) \\ \hline \end{array} \quad (\text{IV-79})_a$$

En este caso $m_1 + m_2 + m_3 = 2 + 1 + 0 = M_{\max} = L_{\max} = 3$, acorde a la relación (IV-76)_b. Además $J = J_{\min} = |L - S| = 3 - 3/2$.

$$\text{Estado Base } (n, d)^3 : [L=3, S=3/2, J=3/2] \quad {}^4F_{3/2} \quad (\text{IV-79})_b$$

$(n, d)^4$: Acá $S_{\max} = 4/2 = 2$. El Determinante de Slater que maximiza M y L es

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \vec{r}_4) = \frac{1}{\sqrt{4!}} \text{Det}[d_{m=2}, d_{m=1}, d_{m=0}, d_{m=-1}] \quad (\text{IV-80})_a$$

De acá sigue $m_1 + m_2 + m_3 + m_4 = 2+1+0-1 = 2 = L_{\max}$. Al tenerse capa menos que semi-llena $J = |L_{\max} - S_{\max}| = 0$. Así

$$\text{Estado Base } (n, d)^4 : [L=2, S=2, J=0] \quad {}^5D_0 \quad (\text{IV-80})_b$$

$(n, d)^5$: Hemos llegado al caso de capa semi-llena, donde se maximiza el spin total. En este caso $S_{\max} = 5/2$. El Determinante de Slater que maximiza M y L es

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \vec{r}_4, \vec{r}_5) = \frac{1}{\sqrt{5!}} \text{Det}[d_{m=2}, d_{m=1}, d_{m=0}, d_{m=-1}, d_{m=-2}] \quad (\text{IV-81})_a$$

Ahora $m_1 + m_2 + m_3 + m_4 + m_5 = 2+1+0-1-2 = 0 = L_{\max}$.

Por tanto $J = |L_{\max} - S_{\max}| = 5/2$. Así

$$\text{Estado Base } (n, d)^5 : [L=0, S=5/2, J=5/2] \quad {}^6S_{5/2} \quad (\text{IV-81})_b$$

Se puede probar (y se visualiza del último análisis) que para capa semi-llena, $N=2\ell+1$, siempre se tiene $L=0$, de modo que:

$$N=2\ell+1 \Rightarrow L=0, S=J=N/2 \quad (\text{IV-82})$$

Capa más que semi-llena, $(n, d)^N$ con $N > 5 = 2\ell + 1$.

En este caso aplicamos la simetría electrón-hueco para la parte de interacción electrón-electrón (responsable de valores de L, S), y elegimos el momento angular total como $J = J_{\max} = L + S$.

En el presente caso, la capa llena corresponde a $2(2\ell+1)=10$ electrones. Así, si la capa está más que semi-llena, $N>5$, entonces trabajamos con los $\tilde{N} = 10-N$ huecos, $\tilde{N} < 10$. Los valores de L, S del estado base son los mismos obtenidos en el caso de \tilde{N} electrones, ya analizado. Por ejemplo, $N=7$ electrones, $\tilde{N}=3$ huecos coincide con el caso de 3 electrones, en cuanto a valores de $\{L, S\}$. Acá $\{L=3, S=3/2\}$; pero ahora $J = L+S = 9/2$. Ya indicada la metodología, y sin más detalles, mostramos los valores de estos números cuánticos para $6 \leq N \leq 10$:

$$\text{Estado Base } (n, d)^6 : [L=2, S=2, J=4] \quad {}^5D_4 \quad (\text{IV-83})_a$$

$$\text{Estado Base } (n, d)^7 : [L=3, S=3/2, J=9/2] \quad {}^4F_{9/2} \quad (\text{IV-83})_b$$

$$\text{Estado Base } (n, d)^8 : [L=3, S=1, J=4] \quad {}^3F_4 \quad (\text{IV-83})_c$$

$$\text{Estado Base } (n, d)^9 : [L=2, S=1/2, J=5/2] \quad {}^2D_{5/2} \quad (\text{IV-83})_d$$

$$\text{Estado Base } (n, d)^{10} : [L=0, S=0, J=0] \quad {}^1S_0 \quad (\text{IV-83})_e$$

El último caso, donde la capa “ d ” ya está completa, equivale a una capa totalmente vacía, con spin y momento angular orbital nulo. En tal caso los estados con momentos angulares $L_z = m$ y $L_z = -m$ están ambos ocupados por 2 electrones, que se compensan; lo anterior vale para todo m , lo que lleva a un momento angular orbital total nulo. Lo mismo vale para el spin, teniéndose que todo estado $[m, \uparrow]$ está compensado por un estado $[m, \downarrow]$, dando spin total nulo. Lo recién explicado cualitativamente, puede formalizarse; este es el caso extremo de la Simetría Electrón-Hueco, donde el estado totalmente lleno equivale al estado vacío.

(B) Tetales de Tierras Raras, configuración $(4, f)^N$.

Los metales de “Tierras Raras” (Ce, Nd, Sm, Gd, Dy,...) tienen la sub-capa $\ell = 3$ (denominada “capa f ”) parcialmente ocupada. Mostraremos de un modo muy abreviado cómo determinar los números cuánticos L, S y J , pero sólo para el estado base. Para

ello trabajaremos primero hasta capa semi-llena, $N \leq 7 = 2\ell + 1$; allí $S = N/2$. El momento angular orbital L lo evaluamos usando (IV-76)_{a, b}, y a partir de allí el momento angular total $J = J_{\min} = |L - S|$. Al pasar a capa más que semi-llena, $N \geq 8$, empleamos la simetría electrón-hueco, cambiando $N \rightarrow \tilde{N} = 14 - N$; $\tilde{N} \leq 7$. En tal caso $J = J_{\max} = L + S$. Mostramos este análisis de un modo compacto en tabla adjunta:

$(4f)^N$	$m_1 + m_2 + \dots m_N = L_{\max}$	$L = L_{\max}$	$S = N/2$ $= S_{\max}$	$J = L - S $ $= J_{\min}$
$(4f)^1$	3	3	1/2	5/2
$(4f)^2$	3 + 2	5	1	4
$(4f)^3$	3 + 2 + 1	6	3/2	9/2
$(4f)^4$	3 + 2 + 1 + 0	6	2	4
$(4f)^5$	3 + 2 + 1 + 0 - 1	5	5/2	5/2
$(4f)^6$	3 + 2 + 1 + 0 - 1 - 2	3	3	0
$(4f)^7$	3 + 2 + 1 + 0 - 1 - 2 - 3	0	7/2	7/2

Caso de Capa más que semi-llena

$(4f)^N$	L	S	J = L + S
$(4f)^8$	3	3	6
$(4f)^9$	5	5/2	15/2
$(4f)^{10}$	6	2	8
$(4f)^{11}$	6	3/2	15/2
$(4f)^{12}$	5	1	6
$(4f)^{13}$	3	1/2	7/2
$(4f)^{14}$	0	0	0

Momento Magnético de Átomo o Ion “liviano”

Recordemos la relación (II-9), que describe el acoplamiento entre un campo magnético y los electrones de un átomo o ion.

$$V_{\text{Mag}} = \sum_{i=1}^N \left\{ \mu_B \vec{B} \cdot (2 \vec{S}_i + \vec{L}_i) + \frac{e^2 B^2}{8 m_e c^2} (x_i^2 + y_i^2) \right\} \quad (\text{II-9})$$

Acoplamiento entre campo magnético $B \hat{z}$ y sistema de N electrones

En el presente caso de átomos “livianos” (digamos, con número atómico menor que 50 para electrones s , p , d , e inferir a 72 para electrones f) podemos omitir la interacción spin-órbita (de carácter relativista) en un primer análisis, como el realizado hasta acá. Entonces el átomo o ion tiene valores definidos del spin total S , y del momento angular orbital total, L , como recientemente detallado. En tal caso, y al considerar campos magnéticos débiles (condición que cumplen los campos típicos de laboratorio) podemos descartar la contribución B^2 de Rel. (II-9). Esto nos lleva a la expresión

$$\tilde{V}_{\text{Mag}} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} \quad (\text{IV-84})_a$$

$$\text{con } \vec{\mu} = -\mu_B (2 \vec{S} + \vec{L}) = -\mu_B (\vec{S} + \vec{J}) \quad (\text{IV-84})_b$$

$$\text{y } \vec{J} = \vec{S} + \vec{L} \quad (\text{IV-84})_c$$

Bajo la presente hipótesis, $V_{e-e} \gg V_{s-o}$, donde las autoenergías del átomo pertenecen al espacio $\mathcal{H}\{S\} \otimes \mathcal{H}\{L\}$, con estados bases $\{|S, M_s\rangle | L, M_L\rangle\}$, podemos usar el “Teorema de Wigner-Eckart”. Dicho teorema permite reemplazar

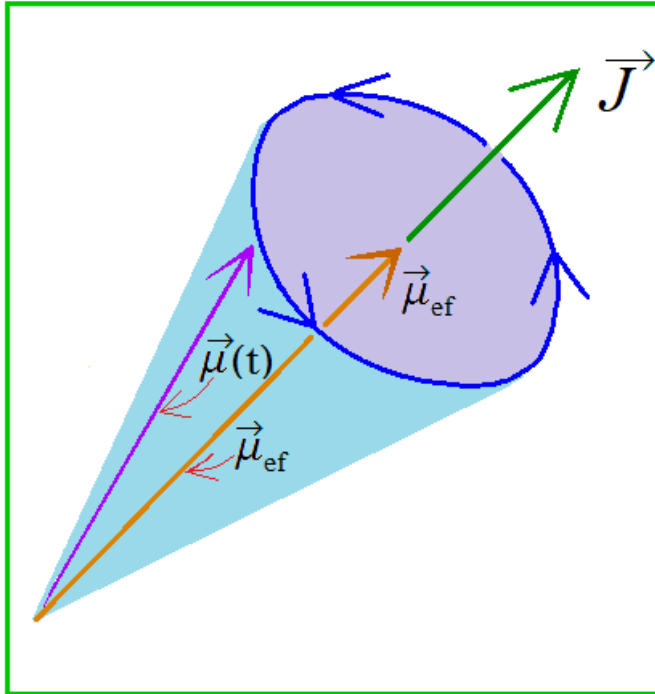
$$\vec{\mu} \longrightarrow \hat{J} (\hat{J} \cdot \vec{\mu}) = \vec{\mu}_{\text{ef}} \quad \text{con} \quad \hat{J} = \frac{\vec{J}}{\sqrt{J(J+1)}} \quad (\text{IV-85})_a$$

Lo anterior, en el subespacio $\mathcal{H}\{J\} \leq \mathcal{H}\{S\} \otimes \mathcal{H}\{L\}$, donde

$$\vec{J}^2 = J(J+1) \quad \text{con} \quad \hat{J}^2 = 1 \quad (\text{IV-85})_b$$

La motivación “semi-clásica” de dicho teorema está en la figura adjunta; allí mostramos al momento magnético (que ya no es una constante de movimiento al introducir la interacción spin-órbita), el cual precesa en torno al momento angular

total $\vec{J} = \vec{S} + \vec{L}$, que sí es constante de movimiento. Dicha precesión (con una frecuencia del orden de la interacción spin-órbita) cancela las componentes de $\vec{\mu}$ no paralelas al momento angular total, sólo persistiendo la componente paralela al momento angular.



El "Teorema de Wigner-Eckart" permite aproximar el momento magnético del átomo, $\vec{\mu}$, por su proyección sobre el Momento Angular Total del átomo, \vec{J}

Lo anterior es válido si la interacción electrón-electrón es mucho mayor que el término spin-órbita, y este último es muy superior respecto a la interacción de los electrones con el campo magnético de laboratorio.

En términos intuitivos, si la velocidad angular de precesión de Larmor (debida al campo magnético) es pequeña en comparación a la precesión del momento magnético en torno a \vec{J} (por la interacción spin órbita), entonces es válido reemplazar el momento magnético por su proyección sobre \vec{J} .

Cuantitativamente, la aproximación (IV-85)_a es válida si el magnético asociado a la interacción spin-órbita es mucho mayor que el campo de laboratorio. Como este último no supera los 100 Tesla (con la tecnología actual), esta condición es siempre válida para átomos o iones de transición y "tierras raras".

Acorde a relaciones (IV-85)_{a, b} tenemos

$$\vec{\mu}_{\text{ef}} = -\mu_B \vec{J} \left[\frac{\vec{J} \cdot (\vec{S} + \vec{J})}{J(J+1)} \right] \quad (\text{IV-85})_c$$

Evaluamos $\vec{J} \cdot \vec{S}$ usando que $\vec{J} - \vec{S} = \vec{L}$, y además (IV-85)_d

$$\vec{J}^2 + \vec{S}^2 - (\vec{J} - \vec{S})^2 = 2 \vec{J} \cdot \vec{S} = J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)$$

Combinando las últimas expresiones concluimos

$$\vec{\mu}_{\text{ef}} = -\mu_B g_{L S J} \vec{J} \quad (\text{IV-86})_a$$

$$g_{L S J} = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (\text{IV-86})_b$$

Acá $g_{L S J}$ es el "factor giromagnético".

Definimos el "Momento magnético efectivo" (en unidades de magnetones de Bohr) como

$$\Gamma = g_{L S J} \sqrt{J(J+1)} \quad \text{Momento magnético efectivo} \quad (\text{IV-87})$$

Esta definición, bastante natural al considerar la relación (IV-86), describe la susceptibilidad magnética (por átomo) de iones sometidos a un campo magnético B :

$$\chi \equiv \frac{M}{B} = \frac{(\mu_B \Gamma)^2}{3 k_B T} \quad (\text{IV-88})$$

Acá M es el momento magnético, T es la temperatura (en °K) y k_B es la constante de Boltzmann. Esta expresión vale para campos magnéticos débiles y/o temperaturas elevadas. Ella se demuestra en el documento "Paramagnetismo y Diamagnetismo".

A continuación mostramos dos tablas, donde indicamos los números cuánticos correspondientes al estado base para iones de metales de transición y "Tierras Raras", así como el momento magnético efectivo, dado por Rel.(IV-87); este último se compara con los resultados experimentales, obtenidos de la susceptibilidad magnética a altas temperaturas. La tabla sobre iones de transición muestra también una columna denominada Γ_{spin} ; ella se obtiene al evaluar Γ tomando $L=0$ en Rel.(IV-87). Esto último corresponde a incorporar el denominado "quenching" del momento angular orbital; más adelante motivaremos teóricamente lo último. De momento, sólo nos interesa la comparación con los resultados experimentales.

Al tomar L=0 en Rel. (IV-86) se concluye de inmediato

$$\Gamma_{\text{spin}} = 2 \sqrt{S(S+1)} \quad (\text{IV-89})$$

Las siguientes tablas muestran los números cuánticos de distintos iones de transición y “Tierras Raras”, así como los momentos magnéticos “efectivos” y observados para estos iones incorporados en moléculas o sólidos:

Tabla para Iones de Transición

Config.	Iones	L	S	J	$\Gamma_{\text{teórico}}$	Γ_{spin}	$\Gamma_{\text{experimen}}$
(3 d) ¹	Ti ⁺³ , V ⁺⁴	2	1/2	3/2	1.55	1.73	1.8
(3 d) ²	V ⁺³	3	1	2	1.63	2.83	2.8
(3 d) ³	V ⁺² , Cr ⁺³	3	3/2	3/2	0.77	3.87	3.8
(3 d) ⁴	Cr ⁺² , Mn ⁺³	2	2	0	0	4.90	4.9
(3 d) ⁵	Mn ⁺² , Fe ⁺³	0	5/2	5/2	5.92	5.92	5.9
(3 d) ⁶	Fe ⁺²	2	2	4	6.70	4.90	5.4
(3 d) ⁷	Co ⁺²	3	3/2	9/2	6.63	3.87	4.8
(3 d) ⁸	Ni ⁺² , Cu ⁺³	3	1	4	5.59	2.83	3.2
(3 d) ⁹	Cu ⁺²	2	1/2	5/2	3.55	1.73	1.9
(3 d) ¹⁰	Cu ⁺¹ , Zn ⁺²	0	0	0	0	0	0

<i>Tabla para Iones de Tierras Raras</i>						
Config.	Iones	L	S	J	$\Gamma_{\text{teórico}}$	$\Gamma_{\text{experiment}}$
$(4f)^1$	Ce ⁺³	3	1/2	5/2	2.54	2.4
$(4f)^2$	Pr ⁺³	5	1	4	3.58	3.5
$(4f)^3$	Nd ⁺³	6	3/2	9/2	3.62	3.5
$(4f)^4$	Pm ⁺³ (inestable)	6	2	4	2.68	-----
$(4f)^5$	Sm ⁺³	5	5/2	5/2	0.84	1.5
$(4f)^6$	Sm ⁺² , Eu ⁺³	3	3	0	0	3.4
$(4f)^7$ (capa semi-llena)	Eu ⁺³ , Gd ⁺³	0	7/2	7/2	7.94	8.0
$(4f)^8$	Tb ⁺³	3	3	6	9.72	9.5
$(4f)^9$	Dy ⁺³	5	5/2	15/2	10.63	10.6
$(4f)^{10}$	Ho ⁺³	6	2	8	10.60	10.4
$(4f)^{11}$	Er ⁺³	6	3/2	15/2	9.59	9.5
$(4f)^{12}$	Tm ⁺³	5	1	6	7.57	7.3
$(4f)^{13}$	Yb ⁺³	3	1/2	7/2	4.54	4.5
$(4f)^{14}$ (capa llena)	Lu ⁺³	0	0	0	0	

En el caso iones de Metales de Transición en moléculas o sólidos, hay una mejor descripción del momento magnético efectivo experimental usando sólo la parte de spin del ion, Γ_{spin} ; ello equivale a asumir que el momento angular orbital es nulo, $L=0$, de modo que “S” juega el rol de “J”. Para iones de Tierras Raras sí son relevantes los valores de L, S, J.

Esta situación se debe al efecto del campo electrostático de la molécula o cristal, que es muy relevante en los iones de Metales de Transición, pues allí el radio de los orbitales “d”, R_d , es comparable con la separación interatómica “a”: $R_d \lesssim a$. Tal campo puede reducir o eliminar la degeneración orbital $(2\ell + 1)$ de los niveles atómicos, y los sub-niveles resultantes pueden tener momento angular promedio nulo, $\langle \vec{L} \rangle = 0$.

En cambio, los orbitales ($4, f$) de los iones de Tierras raras tienen radios medios mucho menores que la separación interatómica, $R_f \ll a$. Ello implica que el campo cristalino afecta muy poco la estructura electrónica, teniéndose una situación similar a la de un ion aislado. En la siguiente sección analizaremos en más detalles lo anterior.

El Disprosio- Llama la atención el elevado momento magnético de este metal de “Tierras Raras” (ver última Tabla). Ello permite importantes aplicaciones de este elemento. En particular, basta añadir un 3% a 6% de Dy en los imanes de Neodimio-Hierro-Boro para aumentar considerablemente la temperatura de Curie y el campo coercitivo asociado. Ello mejora el rendimiento de motores y dínamos, esenciales en la creciente industria de autos eléctricos y energía eólica (esenciales para una economía amigable con el medio ambiente). El Disprosio es ferromagnético bajo 85 °K, con una saturación magnética que casi duplica la del Hierro. También el Disprosio es una componente del compuesto $Tb_xDy_{1-x}Fe_2$, notable por su elevada magneto-restricción (capacidad de expandirse o contraerse bajo la acción de campos magnéticos), lo que lleva a aplicaciones como transductor de ultra-sonido. Aunque es difícil la obtención del Disprosio, por las dificultades para separarlo de otras Tierras Raras, es un elemento relativamente abundante en la corteza terrestre (5.2 mg/Kg), siendo unas 11 veces más abundante que el Yodo y 3 veces más que el Arsénico.

Ejercicio 5-

En relación a los desarrollos sobre la constante giromagnética g_{LSJ} , se señaló que ese análisis era válido bajo dos condiciones

(a) La Interacción spin-órbita debe ser mucho menor que la electrón-electrón,

$$V_{s-o} \ll V_{e-e}$$

(b) La Interacción spin-órbita debe ser mucho mayor que el acoplamiento Zeeman, de los electrones atómicos con el campo de laboratorio:

$$B \mu_B \ll V_{s-o}$$

Bajo estas dos hipótesis, ponga a prueba la relación (IV-86)_{a, b} considerando el caso especial donde $L=1, S=1/2$. Trabajando con $\hbar=1, b = B \mu_B$, considere el Hamiltoniano sólo con las contribuciones Zeeman y Spin-orbita

$$\tilde{H} = \zeta \vec{S} \cdot \vec{L} - b [2 S_z + L_z] \quad (\text{E5-1})$$

Tomaremos $L=1, S=1/2$, de modo que trabajaremos en el subespacio $\mathcal{H}_{L=1} \otimes \mathcal{H}_{S=1/2}$, con base $\{|L=1, M_L\rangle \otimes |S, M_S\rangle\}$. Tal espacio puede

escribirse como
$$\mathcal{H}_{L=1} \otimes \mathcal{H}_{S=1/2} = \mathcal{H}_{J=3/2} \oplus \mathcal{H}_{J=1/2}.$$

[1-] Pruebe que \tilde{H} preserva $J_z = S_z + L_z$ (aunque no lo hace con el número cuántico J , como Ud. se percatará luego),

$$[\tilde{H}, J_z] = [\tilde{H}, S_z + L_z] = 0 \quad (\text{E5-2})$$

[2-] Acorde a (E5-2), trabaje sólo el caso $J_z = 1/2$, que involucra sólo el subespacio con base $\{|L=1, 0\rangle \otimes |S=1/2, 1/2\rangle, |1, 1\rangle \otimes |1/2, -1/2\rangle\}$. Muestre que el Hamiltoniano se puede escribir como

$$\tilde{H} = \frac{1}{2} \zeta [\vec{J}^2 - \frac{11}{4}] - b [\frac{1}{2} + S_z] \quad (\text{E5-3})$$

Posiblemente a Ud. le sea más fácil trabajar en la base donde \vec{J}^2 sea diagonal; para $J_z = 1/2$ ella es

$$|J=3/2, J_z=1/2\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} \{\sqrt{2} |L=1, 0\rangle \uparrow + |L=1, 1\rangle \downarrow\} \quad (\text{E5-4})_a$$

$$|J=1/2, J_z=1/2\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} \{|L=1, 0\rangle \uparrow - \sqrt{2} |L=1, 1\rangle \downarrow\} \quad (\text{E5-4})_b$$

Definiendo

$$|J = 3/2, J_z = 1/2\rangle = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix}$$

$$|J = 1/2, J_z = 1/2\rangle = \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix}$$

$$E_0 = -\frac{1}{4} \zeta - \frac{1}{2} b \quad (E5-5)$$

concluya

$$\tilde{H} = E_0 + \begin{array}{|c|c|} \hline \frac{3}{4} \zeta - \frac{1}{6} b & -\frac{\sqrt{2}}{3} b \\ \hline -\frac{\sqrt{2}}{3} b & -\frac{3}{4} \zeta + \frac{1}{6} b \\ \hline \end{array} \quad (E5-6)$$

De acá siguen las autoenergías

$$E^{(\pm)} = E_0 \pm \sqrt{\frac{2}{9} b^2 + \left(\frac{3}{4} \zeta - \frac{1}{6} b\right)^2} \quad (E5-7)$$

Muestre que para $V_{s-o} \gg B \mu_B$, o equivalentemente $\zeta \gg b$, se tiene (al descartar términos del orden b^2/ζ)

$$E^{(+)} = \frac{1}{2} \zeta - \frac{2}{3} b \quad E^{(-)} = -\zeta - \frac{1}{3} b \quad \text{descartando } \mathcal{O}\{b^2\} \quad (E5-8)$$

De acá obtenga la magnetización usando el “Teorema de Hellmann-Feynman”, i.e. derive la energía respecto al campo b . Concluirá

$$M^{(\pm)} = -\frac{d}{db} E^{(\pm)} = \left\{ \begin{array}{c} \frac{2}{3} \\ \frac{1}{3} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{c} \frac{4}{3} \\ \frac{2}{3} \end{array} \right\} J_z \quad (E5-9)$$

$$\text{Recordar que } J_z = \frac{1}{2}$$

Compare con Rel. (IV-86)_b; concluya que los términos del corchete derecho son los factores giromagnéticos asociados con $J_z = 3/2$ (parte superior) y $J_z = 1/2$ (parte inferior). *De este modo Ud. ha verificado que es correcto aplicar el “Teorema de Wigner-Eckart” en la obtención del factor giromagnético de Rel. (IV-86)_b; esto, si el*

campo magnético de laboratorio es muy inferior al campo asociado con la interacción spin-órbita.

[V] Paramagnetismo en partículas con spin-

Consideremos un conjunto de partículas de spin S , sometidas a un campo magnético en la dirección z . Ignoramos los grados de libertad posicionales y cualquier interacción entre ellas. Ello nos permite concentrarnos en una sola partícula, descrita con el espacio \mathcal{H}_S , donde $\vec{S}^2 = S(S+1)$. La dimensión de este espacio es $(2S+1)$, y la base donde S_z es diagonal corresponde a

$$\{|S, M\rangle \mid M=S, S-1, S-2, \dots, -S\} \quad \text{Base de espacio } \mathcal{H}_S \quad (V-1)$$

El Hamiltoniano de cada spin es

$$\tilde{H} = -\mu \vec{B} \cdot \vec{S} = -\mu B S_z \quad (V-2)$$

Los vectores bases de Rel.(V-1) diagonalizan el Hamiltoniano,

$$\tilde{H} |S, M\rangle = -\mu B M |S, M\rangle = E_M |S, M\rangle \quad (V-3)_a$$

$$\text{con } E_M = -\mu B M \quad (V-3)_b$$

A partir de estas autoenergías evaluamos la función partición para cada spin individual,

$$Q = \sum_{M=-S}^S \text{Exp}(-\beta E_M) = \frac{\text{Exp}[\beta \mu B (S+1/2)] - \text{Exp}[-\beta \mu B (S+1/2)]}{\text{Exp}(\beta \mu B / 2) - \text{Exp}(-\beta \mu B / 2)} \quad (V-4)$$

donde $\beta = 1/k_B T$ y k_B es la constante de Boltzmann.

Recordemos que la “Función Partición” nos entrega la Energía Libre de Helmholtz $F(B)$, $Q = \text{Exp}[-\beta F(B)]$.

De acuerdo al “Teorema de Hellmann-Feynman” se tiene

$$\boxed{-\frac{d}{dB} F(B, T) = \left\langle\left\langle -\frac{d}{dB} \tilde{H} \right\rangle\right\rangle = M(B, T)} \quad (V-5)_a$$

Acá $\langle\langle \dots \rangle\rangle$ representa el doble promedio, cuántico y estadístico. Recordemos que tal promedio tiene la forma general

$$\boxed{\langle\langle \tilde{A} \rangle\rangle = \frac{1}{Q} \sum_{\nu} \text{Exp}(-\beta E_{\nu}) \langle \nu | \tilde{A} | \nu \rangle} \quad (V-5)_b$$

Acá $|\nu\rangle$ es una autofunción del Hamiltoniano, con autovalor E_{ν} .

Puesto que $Q = \text{Exp}[-\beta F(B)]$, tenemos

$$\boxed{k_B T \frac{d}{dB} \text{Log}(Q) = M(B, T)} \quad (V-6)$$

Usando la relación (V-4) obtenemos la magnetización para este caso de iones aislados:

$$\boxed{M(B, T) = \mu(S + 1/2) \text{Coth}[(S + 1/2) \beta \mu B] - \mu/2 \text{Coth}[\beta \mu B/2]} \quad (V-7)_a$$

Acá $\boxed{\text{Coth}(u) = \frac{\text{Exp}(u) + \text{Exp}(-u)}{\text{Exp}(u) - \text{Exp}(-u)}}$

Una forma más convencional de esta expresión es

$$\boxed{M(B, T) = \mu S \mathcal{B}_s(X)} \quad \boxed{\text{Magnetización como función de la temperatura y el campo magnético}} \quad (V-7)_b$$

con $\boxed{X = S \mu B / k_B T}$ (V-7)_c

$$\boxed{\mathcal{B}_s(X) = \left(1 + \frac{1}{2S}\right) \text{Coth}\left[\left(1 + \frac{1}{2S}\right) X\right] - \frac{1}{2S} \text{Coth}\left[\frac{X}{2S}\right]} \quad (V-7)_d$$

La función de Brillouin

La figura adjunta muestra que esta expresión se ajusta muy bien con los datos experimentales de sales tales como alumbres de Potasio- Cromo, Potasio-Hierro y

sulfato de Gadolinio octohidratado. En estos 3 casos los iones magnéticos están suficientemente separados entre sí, como para evitar un acoplamiento spin-spin. Además, en ellos se cumple $S=J$, lo que obvia el problema de cuan efectivo es el “quenching” del momento angular orbital, L .

En lo que sigue pondremos $\mu = \mu_0 g$, donde μ_0 es el magnetón de Bohr o nuclear, según el contexto

Límites Asintóticos-

(A) Caso de Bajas Temperaturas, $X \rightarrow \infty$. Aquí tenemos el límite asintótico

$$\text{Coth}(u) \rightarrow 1 + 2 \text{Exp}(-2u) \quad \text{para } u \rightarrow \infty.$$

Esto lleva a

$$M(B, T) \rightarrow \mu_0 g [S - \text{Exp}(-\mu_0 g B / k_B T)] \quad \text{con } T \rightarrow 0 \text{ °K} \quad (\text{V-8})$$

La figura adjunta muestra que este límite se cumple muy bien para las sales allí consideradas, esto, al usar la constante giromagnética del electrón, $g=2$.

(B) Caso de Altas Temperaturas, $X \rightarrow 0$. Aquí usamos la expansión

$$\text{Coth}(u) \rightarrow \frac{1}{u} + \frac{u}{3} \quad \text{para } u \rightarrow 0. \quad \text{Con ella obtenemos}$$

$$M(B, T) \rightarrow \frac{C}{T} B \quad \text{donde} \quad C = (\mu_0 g)^2 \frac{S(S+1)}{3 k_B} \quad (\text{V-9})$$

Ley de Curie

Este resultado también es muy consistente con sistemas de spines no interactuantes, o con acoplamiento muy débil (por ejemplo, los spines nucleares del Helio-3). La interacción spin-spin implica desviaciones de la Ley de Curie. Según esta expresión, la fracción de spines polarizados por el campo magnético podemos estimarla en $\mu_0 g B(S+1) / 3 k_B T$. Por ejemplo, para iones con $S=1/2$, $g=2$, temperatura ambiente y un campo magnético de 1 Tesla tenemos una fracción del orden de 10^{-3} spines polarizados. En el caso de spines nucleares, e igual temperatura y campo magnético, hay una fracción del orden de 10^{-6} núcleos polarizados. Lo último muestra las dificultades técnicas para realizar “resonancias

magnéticas nucleares” de carácter clínico, donde obviamente debe trabajarse a la temperatura corporal del paciente.

Gráficos del Momento Magnético por ion versus B / T para 3 sales:

- (I) $K^{+1} Cr^{+3} (SO_4^{-2})_2$ {Alumbre de Potasio-Cromo}.
- (II) $(NH_4)^{+1} Fe^{+3} (SO_4^{-2})_2$ {Alumbre Hierro-Amonio}.
- (III) $Gd_2 (SO_4)_3 (H_2 O)_8$ {Sulfato de Gadolinio Octa-hidrato}.

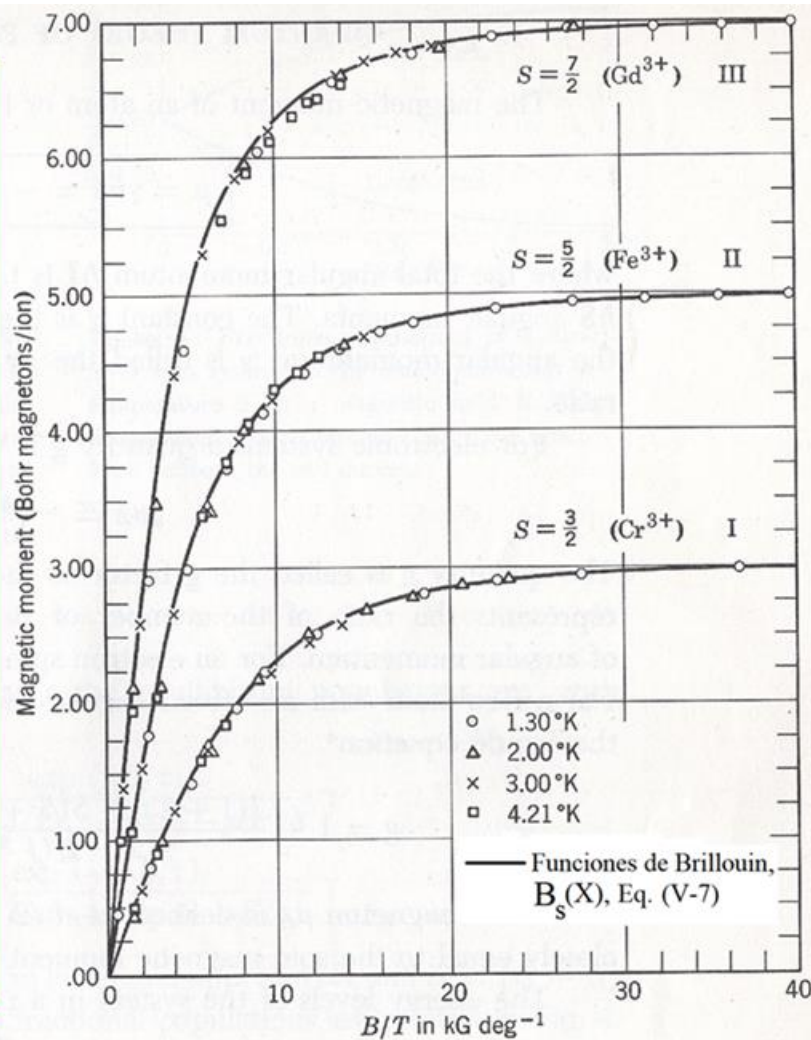
Se consideran muestras esféricas. La magnetización se mide en magnetones de Bohr por ion. Se alcanza un 99.5% de la saturación para 1.3 °K y un campo magnético de 5 Tesla. Los valores teóricos y experimentales de la saturación de la magnetización, M_{sat} , coinciden:

Gd^{+3} ($S=J=7/2$, $L=0$),
 $M_{sat} = 2 J = 7$.

Fe^{+3} ($S=J=5/2$, $L=0$),
 $M_{sat} = 2 S = 5$.

Cr^{+3} ($S=J=3/2$, $L=3$),
 $M_{sat} = 2 S = 3$.

Ver W. E. Henry; Phys. Rev. 88, 559 (1952).



Apartado: Enfriamiento por Desmagnetización Adiabática-

Un sistema de N spines S completamente desordenado (temperatura $T=\infty$) posee una entropía

$$S = N k_B \text{Log}(2S+1)$$

Consideremos el caso de iones de spin 1/2 a una temperatura inicial $T_i = 1$ °K. Entonces, en ausencia de un campo magnético externo, el sistema de spines está casi totalmente desordenado. En tal caso sólo la interacción dipolo-dipolo magnético (que produce un campo B_{d-d} del orden de unos 0.01 Tesla) introduce cierto orden.

Esta situación se revierte al aplicar un campo magnético externo B_e del orden de 1 Tesla, manteniendo fija la temperatura; con ello la entropía de la parte de spin del sistema se reduce en un 50% aproximadamente.

Si ahora “apagamos” el campo magnético externo aislando térmicamente el sistema (entropía constante), la parte de spin del sistema absorberá el calor asociado a las vibraciones de la red. Pero a bajas temperaturas la entropía vibracional es muy pequeña (pues ella decrece como T^3), siendo despreciable respecto a la parte de spin.

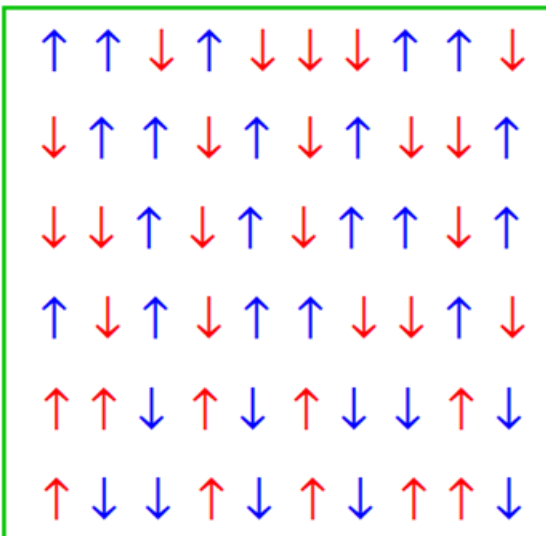
Lo último implica que la parte de spin se desordena muy poco por este traspaso de calor, de modo que la entropía anterior a la termalización con las vibraciones de la red, S_i , casi coincide con la posterior a la termalización, $S_i \approx S_f$.

Dado que la entropía de la parte de spin solo depende de la razón $X = \mu B / k_B T$, $S = S(X)$, tendremos $X_i \approx X_f$, es decir $B_e / T_i \approx B_{d-d} / T_f$, donde T_f es la temperatura final. De este modo

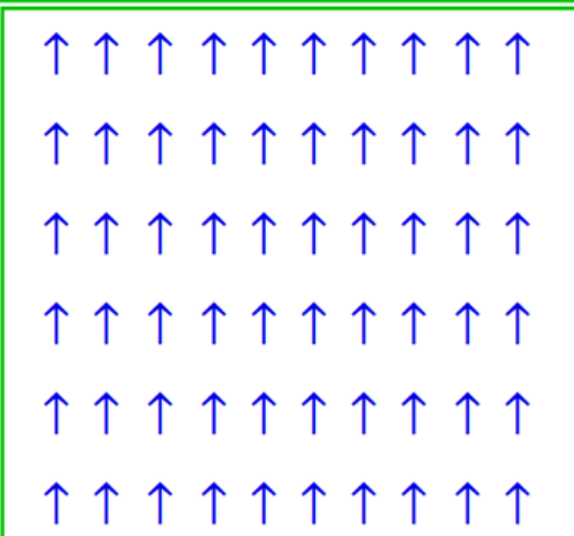
$$T_f \approx T_i B_{d-d} / B_e \approx 0.01 T_i = 0.01 \text{ } ^\circ\text{K}$$

Así pues, este método de Desmagnetización adiabática permite alcanzar temperaturas muy bajas.

Sistema de spines desordenado, con entropía $S = N k_B \text{Log}(2S+1)$



Sistema de spines ordenado (entropía nula); caso de un gran campo magnético externo y baja temperatura.



[VI] Iones de Transición y Tierras Raras en Moléculas o Cristales-

Consideremos un ion inserto en molécula o cristal, y por ende, sometido al campo cristalino de los iones circundantes. En esta sección nos limitaremos al caso donde los orbitales atómicos del ion no se traslapan mayormente con orbitales de átomos vecinos, sino que sólo pueden ser afectados por el campo electrostático del entorno.

Para estudiar en forma más precisa la respuesta de un ion a su entorno, sea dentro de una molécula o un sólido, consideremos las distintas contribuciones a su energía:

(A) La energía de los electrones externos de la última capa, (n, ℓ) , parcialmente llena, primero al omitir la interacción entre ellos,

$$\tilde{H}_0 = \sum_{i=1}^N \left\{ \frac{1}{2m} \vec{p}_i^2 + V_0(r_i) \right\} \quad (VI-1-A)$$

$$\left\{ \frac{1}{2m} \vec{p}^2 + V_0(r) \right\} \Psi_{n\ell m}(\vec{r}) = \mathcal{E}_{n\ell} \Psi_{n\ell m}(\vec{r})$$

$m = \ell, \ell-1, \dots, -\ell$ Degeneración $(2\ell+1)$

(B) La interacción entre los electrones externos

$$\tilde{V}_{e-e} = \sum_{i < j}^N \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (VI-1-B)$$

(C) La interacción spin-órbita

$$\tilde{V}_{s-o} = \sum_{i=1}^N \zeta(r_i) \vec{L}_i \cdot \vec{S}_i \quad (VI-1-C)$$

(D) El campo electrostático del entorno, molecular o cristalino

$$\tilde{V}_{cr} = \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha}^{\text{vecinos}} V_{\alpha}(\vec{r}_i - \vec{v}_{\alpha}) \quad (VI-1-D)$$

α : rótulo de ion vecino en posición \vec{v}_{α}

(E) La acción de un campo magnético de laboratorio,

$$\check{V}_{\text{mag}} = \sum_{i=1}^N \mu_B \vec{B} \cdot (2 \vec{S}_i + \vec{L}_i) \quad (\text{VI-1-E})$$

Debemos ordenar estos términos según su magnitud. Consideraremos H_0 la contribución más relevante, lo que implica limitarnos sólo a los N orbitales de la configuración $(n, \ell)^N$. Ello implica ignorar “mezcla de configuraciones” (por ejemplo, ignorar híbridos $(3, d)-(4, s)$).

Ya mencionamos que para átomos “livianos” podemos suponer

$$V_{e-e} \gg V_{s-o} \quad (\text{VI-2})$$

Ello nos permite trabajar perturbativamente V_{s-o} . Incluimos como “átomos livianos” a la primera fila de metales de transición $(3, d)$ y las Tierras Raras $(4, f)$; en el último caso tenemos elevados números atómicos, pero los electrones “ f ” se afectan menos por la interacción spin-órbita. Por cierto que el trabajo perturbativo es sólo una hipótesis simplificatoria, que podría revertirse para un trabajo más acabado.

La influencia del potencial cristalino es diferente en el caso de metales de transición respecto a las “Tierras Raras”. Para estimarla, consideremos un par de aniones dispuestos simétricamente respecto a un ion metálico,

$$V_{\text{cr}} \sim \frac{e^2}{|\vec{r}-\vec{a}|} + \frac{e^2}{|\vec{r}+\vec{a}|} \approx 2 \frac{e^2}{a} + \frac{e^2}{a^5} [3(\vec{r} \cdot \vec{a})^2 - r^2 a^2] \sim e^2 \frac{r^2}{a^3} \quad (\text{VI-3})$$

Caso $r \ll a$; domina potencial cuadrupolar

Para simetría octaédrica se tiene la estimación $V_{\text{cr}} \sim e^2 r^4 / a^5$.

Podemos estimar la separación interatómica “ a ” en unos 2 \AA (0.2 nm). A su vez los radios de los orbitales de transición $(3, d)$ son del orden de $0.7\text{—}0.9 \text{ \AA}$, mientras que para los orbitales $(4, f)$ tenemos radios del orden de $0.3\text{—}0.5 \text{ \AA}$.

De acá podemos concluir que el campo cristalino puede competir con la interacción electrón-electrón en los metales de transición, pero en la “Tierras Raras” V_{cr} puede considerarse un término perturbativo, incluso inferior a la interacción spin-órbita. A su vez, el pequeño valor del radio medio de los orbitales $(4, f)$ implica un incremento de la interacción electrón-electrón dentro de la capa $(4, f)$. **Abusando un**

poco del símbolo “ \gg ” para facilitar un análisis perturbativo, resumimos lo anterior como

$$\text{Iones de Transición (3, } d\text{): } V_{e-e} \sim V_{cr} \gg V_{s-o} \gg V_{mag} \quad (VI-4)_a$$

$$\text{Iones de Tierras Raras (4, } f\text{): } V_{e-e} \gg V_{s-o} \gg V_{cr} \gg V_{mag} \quad (VI-4)_b$$

En ambos casos hemos considerado despreciable la acción del campo magnético externo, pensando en los valores hoy en día accesibles en los laboratorios (donde difícilmente B supera los 40 Tesla, lo que lleva a energías $V_{mag} \sim 0.01$ e-V). Sin embargo, pueden darse casos donde campos magnéticos accesibles en los laboratorios provocan efectos drásticos, al reorientar los orbitales atómicos.

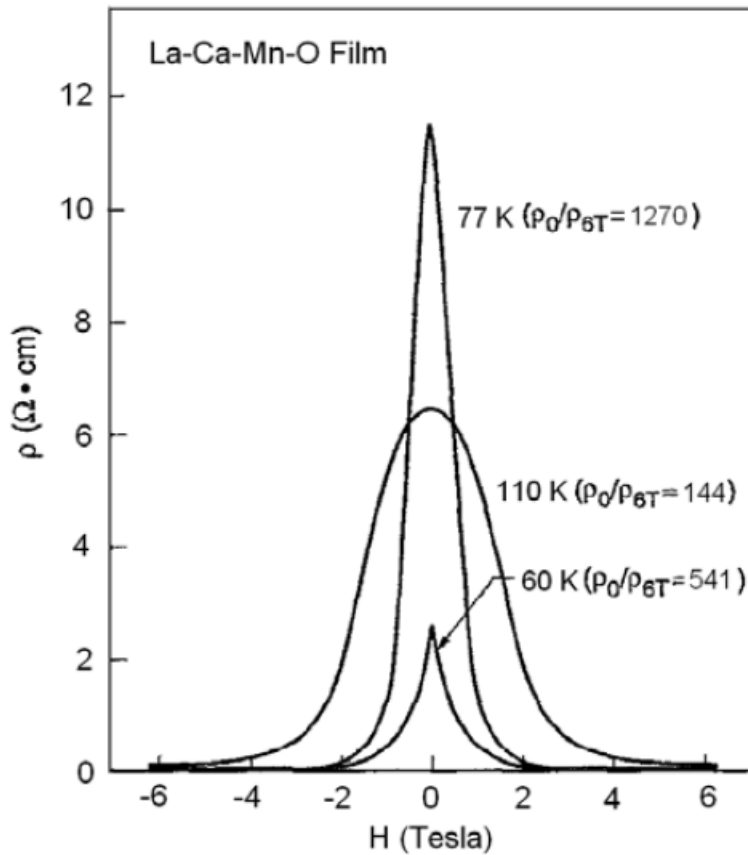
Situaciones de este tipo se dan en la *Magneto-restricción gigante* del compuesto $Tb_xDy_{1-x}Fe_2$.

También campos magnéticos de laboratorio tienen efectos notables la *Magneto-resistencia colosal* observada en compuestos conocidos como “Manganitas”, de composición $R_x M_{1-x} Mn O_3$, con $R=La, Nd, Pr, Sm$; $M=Ca, Sr, Ba$); acá un campo magnético de sólo 2 Tesla puede producir una “*Transición Aislante—Metal*”, lo que tiene enormes aplicaciones tecnológicas; ver detalles de este interesante efecto en Ramírez, A. P. (1997). "Colossal magneto-resistance". *Journal of Physics: Condensed Matter*. **9** (39): 8171–8199, o en artículo subido a U-Cursos referente a figura inferior

Magneto-resistencia Colosal en Manganitas.

Acá un campo magnético de 6 Tesla puede reducir la resistencia en un factor 1270 (caso $T = 77 \text{ }^{\circ}\text{K}$).

Ver: "Colossal Magnetoresistance Manganites and Related Prototype Devices"; Liu Yukuai, Yin Yuewei, and Li Xiaoguang. En portal "U-cursos"



Magnetic field dependence of resistivity of $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ thin film at different temperatures.

Efecto del Campo Cristalino sobre un electrón aislado en un nivel atómico (n, ℓ)-

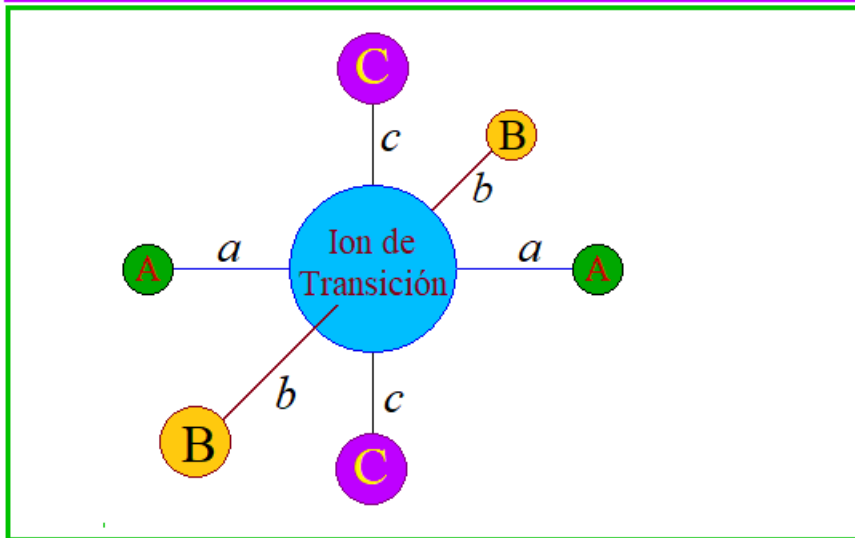
En esta sección sólo discutiremos someramente el efecto del “Campo Cristalino” sobre iones de metales de transición. Partamos con el caso de un solo electrón en el

nivel atómico (n, ℓ) , con degeneración espacial $2\ell + 1$. La base del espacio de degeneración es $\{\Psi_{n, \ell, m} \mid m = \ell, \ell - 1, \dots, -\ell\}$. La corrección a la energía $\mathcal{E}_{n, \ell}$ debido al campo cristalino son los autovalores de la matriz

$$\left[\langle \ell, m \mid \check{V}_{\text{cr}} \mid \ell, \tilde{m} \rangle \right]_{(2\ell+1) \times (2\ell+1)} \quad (\text{VI-5})$$

Esta tarea se simplifica bastante cuando el potencial tiene algunas simetrías. Consideremos el caso mostrado en figura adjunta

Ion de Transición rodeado de 6 aniones en configuración ortorrómbica: los enlaces son ortogonales, pero las separaciones anión-catión son diferentes, $a \neq b \neq c$.



La molécula de la figura corresponde a la fórmula $\text{MA}_2\text{B}_2\text{C}_2$, donde M es un ion metálico, y A, B, C son aniones (p.ej. O^{2-} , Cl^{-1} , F^{-1}). Si $\text{A}=\text{B}$, esperamos que las distancias al ion central coincidan, $a=b$, a menos que se tenga una “*distorsión Jahn-Teller*” (ver más adelante).

El potencial tiene la forma

$$V_{\text{cr}}(\vec{r}) = \frac{e q_A}{|\vec{r} - \vec{a}|} + \frac{e q_A}{|\vec{r} + \vec{a}|} + \frac{e q_B}{|\vec{r} - \vec{b}|} + \frac{e q_B}{|\vec{r} + \vec{b}|} + \frac{e q_C}{|\vec{r} - \vec{c}|} + \frac{e q_C}{|\vec{r} + \vec{c}|} \quad (\text{VI-6})$$

Acá $\vec{a} = a \hat{x}$, $\vec{b} = b \hat{y}$, $\vec{c} = c \hat{z}$. Este potencial cumple

$$V_{\text{cr}}(x, y, z) = V_{\text{cr}}(\pm x, \pm y, \pm z) \quad (\text{VI-7})_a$$

Sea I_x la operación que cambia $x \rightarrow -x$, y definiciones análogas para I_y, I_z . Según Rel.(VI-7)_a se cumple

$$[\check{V}_{\text{cr}}, I_\alpha] = 0 \quad \alpha = x, y, z \quad (\text{VI-7})_b$$

Además

$$(I_\alpha)^2 = 1 \Rightarrow \text{Los autovalores de } I_\alpha \text{ son } \lambda_\alpha = \pm 1 \quad (\text{VI-7})_c$$

Lo anterior significa que se anulan los elementos de matriz de \check{V}_{cr} con funciones de distintas paridades ante los I_α .

Diagonalicemos la matriz (VI-5) para un espacio de degeneración de orbitales “d” ($\ell=2$); empecemos recordando la forma de estos últimos:

$$d_{m=\pm 2}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{8}} u(r) (x \pm i y)^2 \quad (\text{VI-8})_a$$

$$d_{m=\pm 1}(\vec{r}) = \mp \frac{1}{\sqrt{2}} u(r) (x \pm i y) z \quad (\text{VI-8})_b$$

$$d_{m=0}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{12}} u(r) (3 z^2 - r^2) \quad (\text{VI-8})_c$$

Efectuamos combinaciones lineales de estos orbitales tales que diagonalicen las inversiones $\{I_x, I_y, I_z\}$; ellas son

$$d_{xz}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{2}} [d_{m=-1} - d_{m=1}] = u(r) x z \quad (\text{VI-9})_a$$

$$d_{yz}(\vec{r}) = \frac{i}{\sqrt{2}} [d_{-1} + d_1] = u(r) y z \quad (\text{VI-9})_b$$

$$d_{xy}(\vec{r}) = \frac{i}{\sqrt{2}} [d_{-2} - d_2] = u(r) x y \quad (\text{VI-9})_c$$

$$d_{x^2-y^2}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{2}} [d_{-2} + d_2] = \frac{1}{2} u(r) (x^2 - y^2) \quad (\text{VI-9})_d$$

$$d_{z^2}(\vec{r}) = d_0 = \frac{1}{\sqrt{12}} u(r) (3 z^2 - r^2) \quad (\text{VI-9})_e$$

Orbital “d”	Autovalor de I_x	Autovalor de I_y	Autovalor de I_z
d_{xz}	-1	1	-1
d_{yz}	1	-1	-1
d_{xy}	-1	-1	1
$d_{x^2-y^2}$	1	1	1
d_{z^2}	1	1	1

La tabla adjunta muestra los autovalores que tienen las inversiones al actuar sobre estas funciones. De ella notamos que d_{xz} , d_{yz} , d_{xy} difieren entre sí en algunos autovalores, y también difieren de $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} . En base a (VI-7)_b concluimos que se anulan los elementos de matriz

$$\langle d_\alpha | \check{V}_{cr} | d_\beta \rangle = 0 \quad \forall \alpha \neq \beta \quad \text{excepto si} \quad \alpha, \beta = \begin{cases} x^2 - y^2 \\ z^2 \end{cases} \quad (\text{VI-10})$$

Persiste una mezcla $\{d_{x^2-y^2}, d_{z^2}\}$. Pero tal mezcla será débil si se tiene de modo aproximado una simetría cuadrada en el plano $\{x, y\}$: $q_A = q_B$, $a \approx b$. Lo último se concluye usando esta simetría aproximada. Haremos esta hipótesis para facilitar la discusión, de modo que supondremos que \check{V}_{cr} es diagonal en la

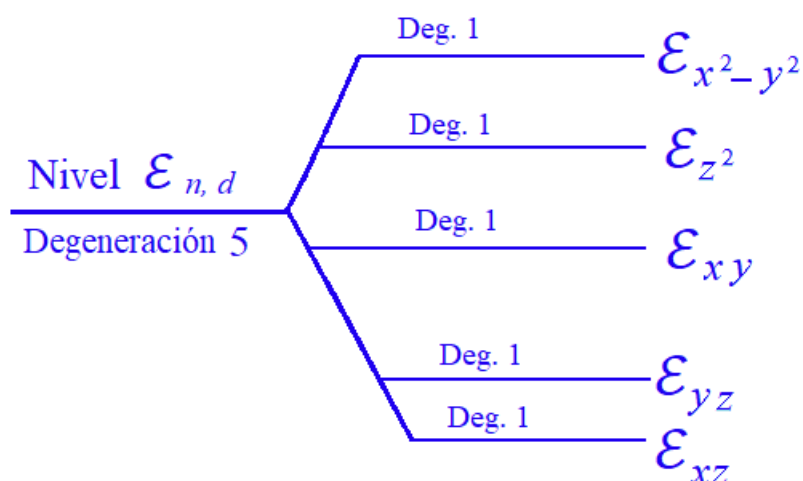
nueva base (VI-9). Ahora el nivel $\mathcal{E}_{n,d}$ con degeneración 5 se ha separado en 5 sub-niveles con energías

$$\mathcal{E}_{n,d,\alpha} = \mathcal{E}_{n,d} + \langle d_\alpha | \check{V}_{cr} | d_\alpha \rangle \quad \alpha = xz, yz, xy, x^2-y^2, z^2 \quad (\text{VI-11})$$

Expandiendo el potencial cristalino (VI-6) mediante la relación (VI-3) podemos tener expresiones explícitas para las energías $\mathcal{E}_{n,d,\alpha}$.

El diagrama adjunto muestra el desdoblamiento del nivel degenerado $\mathcal{E}_{n,d}$ para este campo ortorrómbico. También anexamos diagramas para el caso de simetría cuadrada, $q_A = q_B$, $a=b$, y cúbica (también llamada “octaédrica”), $q_A = q_B = q_C$, $a=b=c$. En cada sub-nivel indicamos los orbitales asociados; el ordenamiento es algo arbitrario, pero adecuado al tenerse una simetría aproximada de tipo octaédrico.

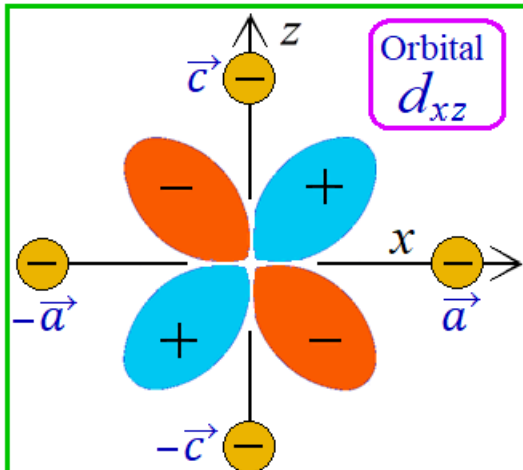
Remoción de la degeneración de nivel d ($\ell=2$) por potencial cristalino ortorrómbico



Ion de
Transición
Aislado



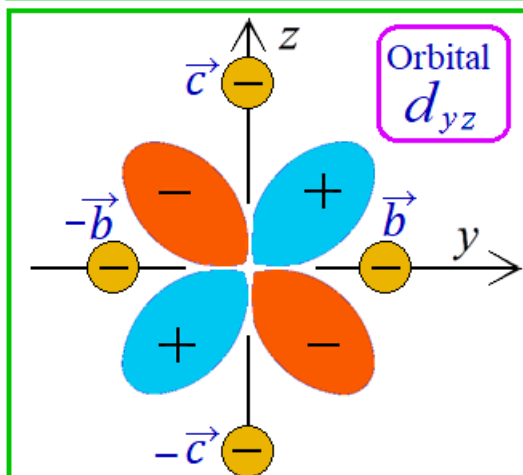
Ion en Red
Ortorrónica



Orbitales d_{xz} (arriba) y d_{yz} (abajo)

Los primeros están en torno al plano $\{x, z\}$, siendo más afectados por los aniones en $\pm \vec{a}$, $\pm \vec{c}$. En cambio, los orbitales d_{yz} son más afectados por los aniones en $\pm \vec{b}$, $\pm \vec{c}$. Como $b < a$, hay mayor repulsión electrón—anión para el orbital d_{yz} en comparación al orbital d_{xz} .

Ello implica $\mathcal{E}_{xz} < \mathcal{E}_{yz}$

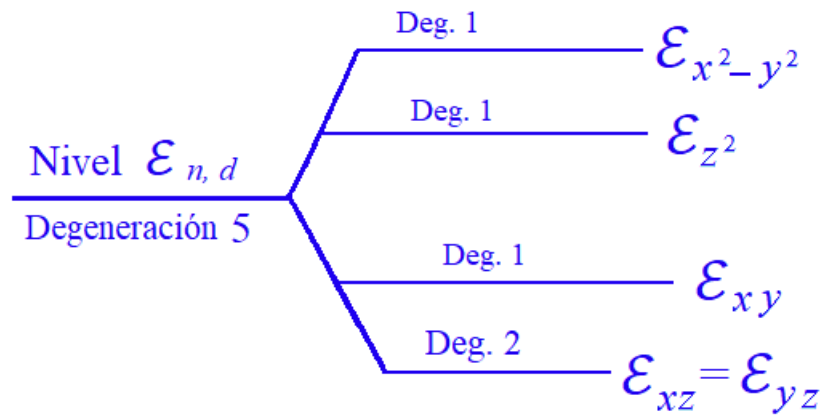


Los símbolos \pm en los lóbulos de cada orbital indica el signo de la función de onda, ¡no significan carga!

Si bien hemos ordenado de un modo algo arbitrario, hay que destacar que el orden de los niveles se puede entender intuitivamente en base a la repulsión electrostática entre los lóbulos de los orbitales y los aniones circundantes. Esto se ilustra en las figuras de orbitales que acá se muestran.

Remoción de la degeneración de nivel d ($\ell=2$)
por potencial cristalino tetragonal:

$$a = b \neq c ; \quad q_A = q_B$$



Ion de
Transición
Aislado



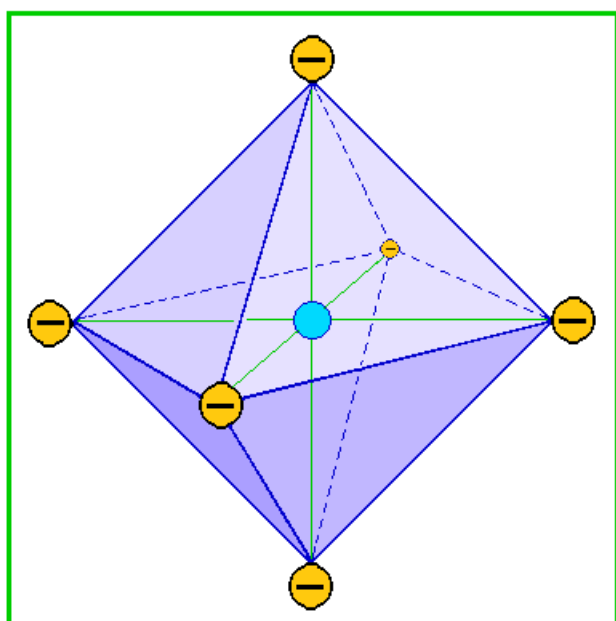
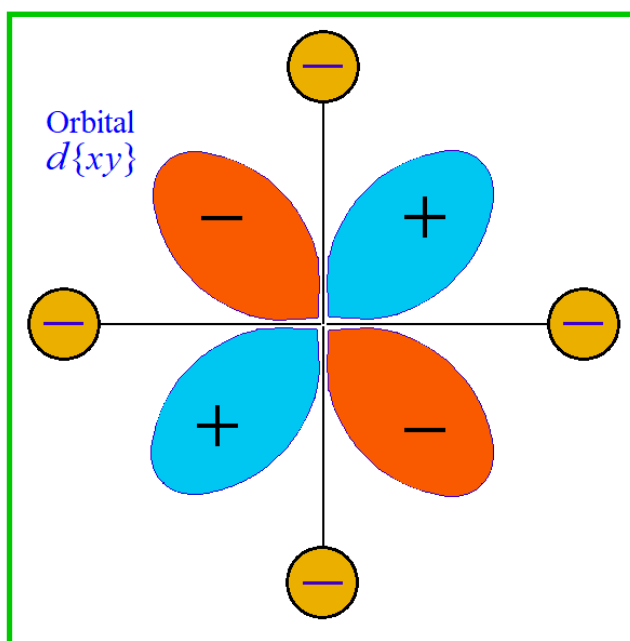
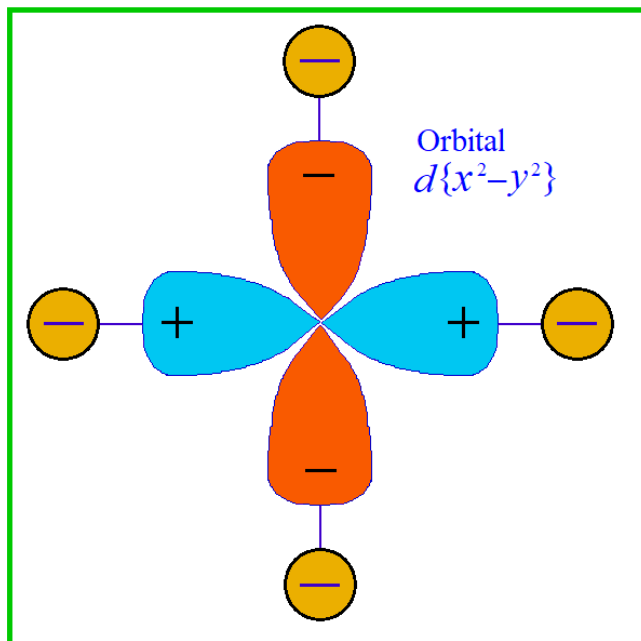
Ion en Red
Tetragonal

Ion de Transición rodeado por aniones en puntos $\pm \hat{x}a, \pm \hat{y}a$

(simetrías del cuadrado u octaedro).

Mostramos orbitales $d\{xy\}$ y $d\{x^2-y^2\}$; los lóbulos positivo y negativo aparecen en celeste y rojo respectivamente (no confundir signos \pm con cargas). El electrón en orbital $d\{x^2-y^2\}$ se repele fuertemente con aniones, pues sus 4 lóbulos apuntan hacia ellos. En cambio los lóbulos del orbital $d\{xy\}$, en direcciones diagonales, eluden óptimamente los aniones; por ello

$$E[d\{x^2-y^2\}] > E[d\{xy\}]$$



Complejo de Transición MA_6 -

El átomo central M tiene electrones "d" externos. La degeneración 5 ha sido parcialmente removida, teniéndose:

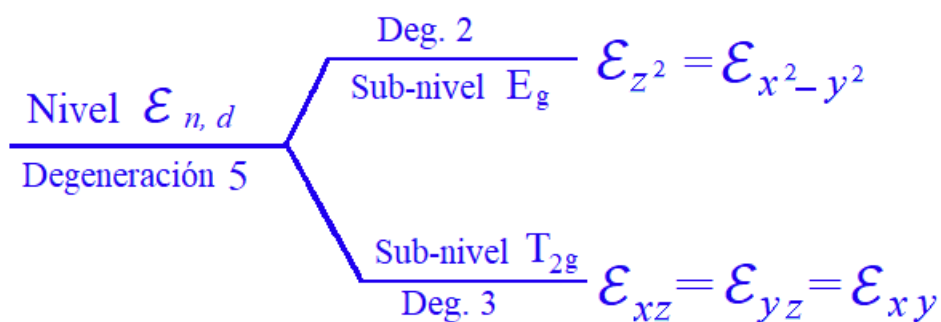
(a) Un nivel inferior, T_{2g} , con 3 orbitales:

$$\text{Estados } T_{2g} : \{d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}\}$$

(b) Un nivel superior, E_g , con 2 orbitales:

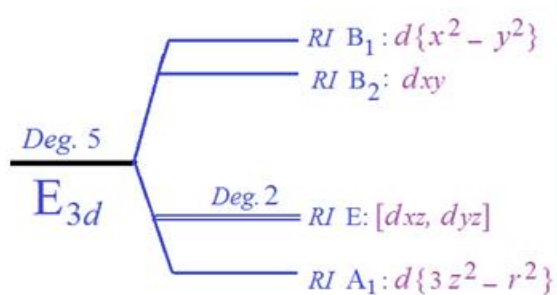
$$\text{Estados } E_g : \{d_{x^2-y^2}, d_{z^2}\}$$

Remoción de la degeneración de nivel d ($\ell=2$)
 por potencial de simetría octaédrica (red cúbica o
 molécula octaédrica): $a = b = c$; $q_A = q_B = q_C$
 Remoción sólo parcial, por la elevada simetría del potencial.



Ion de Transición Aislado \rightarrow Ion en red cúbica o molécula octaédrica

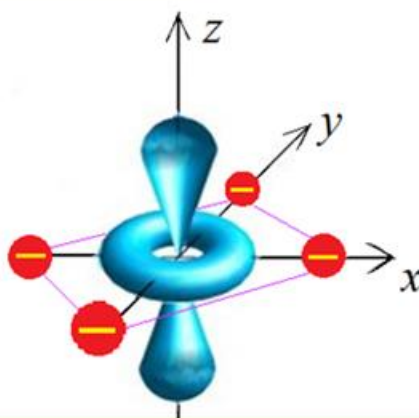
En el caso de una molécula cuadrada ($a=b$, $c \rightarrow \infty$, $q_A = q_B$) esperamos el orden de niveles abajo expuesto:



Orbital $d\{z^2\}$ elude óptimamente los aniones del plano $\{x, y\}$ (menor energía). Orbitales d_{xz} , d_{yz} lo hacen parcialmente (energía intermedia). Los orbitales d_{xy} , $d\{x^2 - y^2\}$ están en plano $\{x, y\}$, por tanto tienen mayor energía.

Orbital $d\{3z^2 - r^2\}$ en molécula plano-cuadrada.

Tal orbital elude óptimamente la repulsión entre el electrón y los 4 aniones, de modo que es el orbital "d" con menor energía.



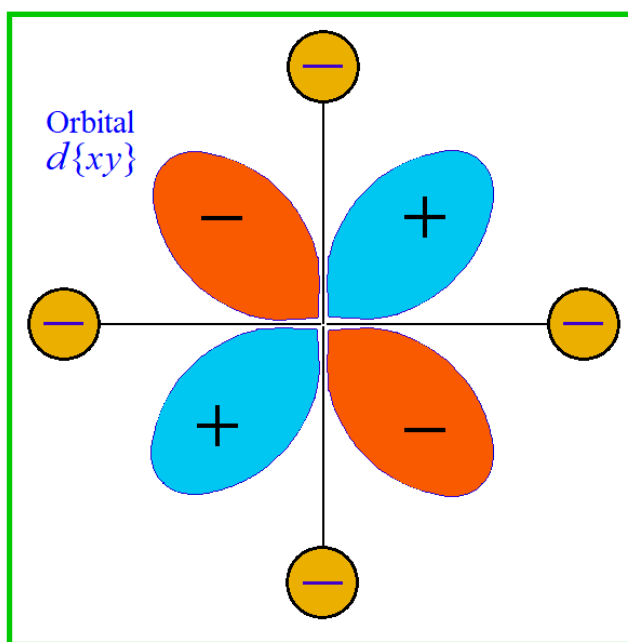
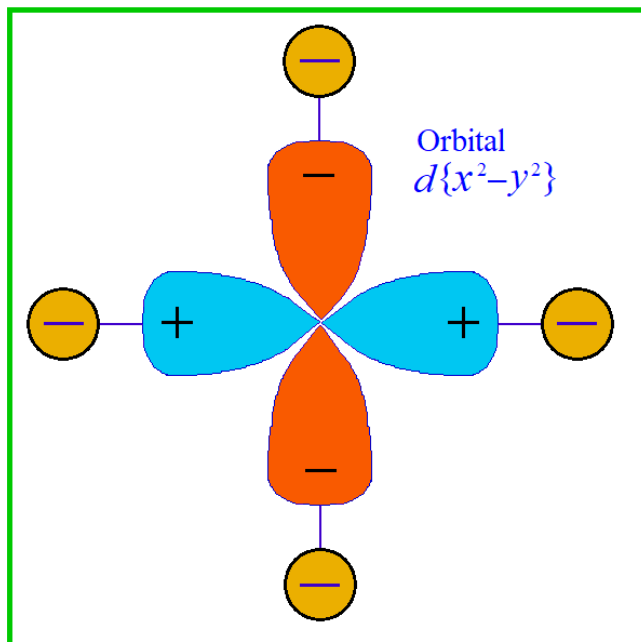
Para moléculas cuadradas u octaédricas ($a=b=c$, $q_A = q_B = q_C$) esperamos que $\mathcal{E}\{xy\} < \mathcal{E}\{x^2-y^2\}$, como se justifica en figura inferior:

Ion de Transición rodeado por aniones en puntos $\pm \hat{x}a, \pm \hat{y}a$

(simetrías del cuadrado u octaedro).

Mostramos orbitales $d\{xy\}$ y $d\{x^2-y^2\}$; los lóbulos positivo y negativo aparecen en celeste y rojo respectivamente (no confundir signos \pm con cargas). El electrón en orbital $d\{x^2-y^2\}$ se repele fuertemente con aniones, pues sus 4 lóbulos apuntan hacia ellos. En cambio los lóbulos del orbital $d\{xy\}$, en direcciones diagonales, eluden óptimamente los aniones; por ello

$$E[d\{x^2-y^2\}] > E[d\{xy\}]$$



Acá terminamos con el análisis del efecto del Campo Cristalino en remover la degeneración de los orbitales mono-electrónicos “d”, y el ordenamiento de los sub-niveles producidos. Esta información será útil para abordar los siguientes tópicos.

(I) Supresión (quenching) del Momento Angular Orbital por el Campo Cristalino-

La supresión del momento angular orbital “L” ocurre por efecto del campo cristalino, V_{cr} . Ello sucede si la interacción spin-órbita $V_{s-o} \ll V_{cr}, V_{e-e}$. Para simplificar el análisis consideraremos un solo electrón (eliminando así V_{e-e}); por

mayor realismo, supondremos que se trata de un orbital “d”. Nos limitaremos al espacio de degeneración del nivel $\mathcal{E}_{n,d}$ (de modo que H_0 aparece como la constante $\mathcal{E}_{n,d}$), e ignoraremos la interacción spin-órbita, lo que nos permite también omitir la parte de Spin. Supondremos la acción de un campo magnético externo en la dirección \hat{z} . Así, al sumar $\mathcal{E}_{n,d}$ a V_{cr} tenemos un Hamiltoniano de dos términos:

$$\check{H} = \check{V}_{cr} + \check{V}_{mag} = \sum_{\alpha} \mathcal{E}_{\alpha} |d_{\alpha}\rangle \langle d_{\alpha}| + \sum_{m=-2}^2 b_m |d_m\rangle \langle d_m|$$

Acá $\alpha = \{xy, yz, zx, x^2 - y^2, z^2\}; b = \mu B, m = \{\pm 2, \pm 1, 0\}$ (VI-12)

En la última expresión los $\{\mathcal{E}_{\alpha}\}$ son los niveles atómicos corregidos por el campo cristalino, Rel. (VI-11), y $m = \{\pm 2, \pm 1, 0\}$ es un autovalor del momento angular orbital L_z .

Escribamos el Hamiltoniano en la base de los $\{|d_{\alpha}\rangle\}$, donde \check{V}_{cr} es diagonal. Expresemos pues \check{V}_{mag} en tal base.

Para ello usaremos Rels. (VI-8)-(VI-9), concluyendo

$$\begin{aligned} d_{m=\pm 2} &= \frac{1}{\sqrt{2}} [d_{x^2-y^2} \pm i d_{xy}] & \text{a)} \\ d_{m=\pm 1} &= \mp \frac{1}{\sqrt{2}} [d_{xz} \pm i d_{yz}] & \text{b)} \\ d_{m=0} &= d_{z^2} & \text{c)} \end{aligned} \quad (VI-13)$$

Así

$$\check{V}_{mag} = 2b (|d_2\rangle \langle d_2| - |d_{-2}\rangle \langle d_{-2}|) + b (|d_1\rangle \langle d_1| - |d_{-1}\rangle \langle d_{-1}|) \quad (VI-14)_a$$

Al combinar con Rel. (VI-13) obtenemos

$$\check{V}_{\text{mag}} = 2i b \{ |d_{xy}\rangle \langle d_{x^2-y^2}| - |d_{x^2-y^2}\rangle \langle d_{xy}| \} + i b \{ |d_{yz}\rangle \langle d_{xz}| - |d_{xz}\rangle \langle d_{yz}| \} \quad (\text{VI-14})_b$$

Vemos que \check{V}_{mag} sólo mezcla $d_{xz} \leftrightarrow d_{yz}$ y $d_{xy} \leftrightarrow d_{x^2-y^2}$, de modo que consta de dos bloques.

Combinando (VI-11) con (VI-14) obtenemos la matriz Hamiltoniana

$$\check{H} = \quad (\text{VI-15})_a$$

$\mathcal{E}\{z^2\}$	0	0	0	0
0	$\mathcal{E}\{xz\}$	$-i b$	0	0
0	$i b$	$\mathcal{E}\{yz\}$	0	0
0	0	0	$\mathcal{E}\{x^2-y^2\}$	$-2i b$
0	0	0	$2i b$	$\mathcal{E}\{xy\}$

Acá usamos la base:

(VI-15)_b

$d_{z^2} = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$	$d_{xz} = \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$	$d_{yz} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$	$d_{x^2-y^2} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \end{bmatrix}$	$d_{xy} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix}$
-----------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------	---------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------

Dada la estructura de bloques del Hamiltoniano, es fácil su diagonalización.

Considerando el ordenamiento $\mathcal{E}_{xz} < \mathcal{E}_{yz} < \mathcal{E}_{xy} < \mathcal{E}_{z^2} < \mathcal{E}_{x^2-y^2}$ de figura anterior, y dado que el campo magnético es pequeño, la energía base está en el bloque $\{xz, yz\}$. Los autovalores y autofunciones correspondientes son

$$\mathcal{E}_1 = \frac{1}{2} (\mathcal{E}_{xz} + \mathcal{E}_{yz}) - R$$

Energía
Base

(VI-16)_a

$$\mathcal{E}_2 = \frac{1}{2} (\mathcal{E}_{xz} + \mathcal{E}_{yz}) + R$$

(VI-16)_b

$$\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} [\sqrt{1+\lambda} d_{xz} - i \sqrt{1-\lambda} d_{yz}]$$

Estado
Base

(VI-16)_c

$$\Psi_2 = \frac{-1}{\sqrt{2}} [\sqrt{1-\lambda} d_{xz} + i \sqrt{1+\lambda} d_{yz}]$$

(VI-16)_d

Acá

$$\Delta = \frac{1}{2} (\mathcal{E}_{yz} - \mathcal{E}_{xz})$$

a)

$$R = \sqrt{b^2 + \Delta^2}$$

b)

$$\lambda = \frac{\Delta}{R}$$

c)

Estamos suponiendo

$$\Delta > 0, b > 0$$

d)

(VI-17)

Para obtener el momento angular promedio $\langle\langle L_z \rangle\rangle$ usemos el “Teorema de Hellmann-Feynman, que volvemos a recordar en el Apartado:

Apartado: Teorema de Hellmann-Feynman-

Consideremos la energía libre de Helmholtz $F(k) = -k_B T \text{Log}(Q)$, donde Q es la función partición y “ k ” es un parámetro cualquiera del sistema (campo magnético, separación interatómica,...). Sea $\tilde{H}(k)$ el Hamiltoniano del sistema. Entonces se cumple

$$\frac{d}{dk} F(k) = \langle\langle \frac{d}{dk} \tilde{H} \rangle\rangle$$

(H-F)

donde el doble promedio $\langle\langle \dots \rangle\rangle$ está definido en Rel.(V-5)_b

Trabajando a $T=0^\circ\text{K}$, aplicamos este resultado al estado $\mathcal{E}_1(b) = F(T=0)$, considerando el Hamiltoniano (VI-12), donde

$$\check{V}_{\text{mag}} = b \check{L}_z \quad (\text{VI-18})$$

Tenemos

$$\frac{d}{db} \mathcal{E}_1 = -\frac{d}{db} \Delta = \frac{-b}{\sqrt{b^2 + \Delta^2}}$$

Luego $\langle\langle \check{L}_z \rangle\rangle = \frac{-b}{\sqrt{b^2 + \Delta^2}} \quad (\text{VI-19})$

En general esperamos $\Delta \sim 0.1 \leftrightarrow 1$ e-Volt, $b \sim 10^{-4}$ e-Volt (para campos del orden de un Tesla), de modo que $b \ll \Delta$. Así

$$\langle\langle \check{L}_z \rangle\rangle \approx -\frac{b}{\Delta} \ll 1 \quad \text{si } b \ll \Delta \quad (\text{VI-20})$$

De este modo, tenemos un "*quenching*" del momento angular orbital por la acción del campo cristalino, responsable de la separación $\Delta = \frac{1}{2}(\mathcal{E}_{yz} - \mathcal{E}_{xz})$

Caso de Simetría del Cuadrado-

Si tenemos $A=B$ en nuestra molécula $\text{MA}_2\text{B}_2\text{C}_2 \rightarrow \text{MA}_4\text{C}_2$, entonces, por consideraciones de simetría esperamos $a = b$, y por ende $\mathcal{E}_{xz} = \mathcal{E}_{yz}$; luego $\Delta=0$; en tal caso recuperamos un momento angular orbital no nulo, como sigue de Rel. (VI-19):

Molécula MA_4C_2 : $\text{Simetría del Cuadrado}$
 $a=b, \mathcal{E}_{xz} = \mathcal{E}_{yz}, \Delta=0$

$$\mathcal{E}_1 = \mathcal{E}_{xz} - b \quad \Psi_1 = d_{m=-1} \quad \langle \check{L}_z \rangle = +1 \quad \text{Estado Base; } T=0 \quad (\text{VI-21})$$

$$\mathcal{E}_2 = \mathcal{E}_{xz} + b \quad \Psi_2 = d_{m=+1} \quad \langle \check{L}_z \rangle = +1 \quad (\text{VI-22})$$

Así pues, se recupera parcialmente el momento angular orbital al aumentar la simetría molecular. La recuperación es sólo parcial; de hecho, para un ion aislado

con un solo electrón y un campo magnético en la dirección z, podemos tener incluso $L_z = -2$, pero acá el campo cristalino lleva al valor mínimo $\langle \tilde{L}_z \rangle = -1$. De este modo, *para una molécula o sólido con mucha simetría, el “quenching” del momento orbital puede ser sólo parcial.*

*

(II) Efecto Jahn-Teller en molécula con degeneración orbital -

Sólo veremos muy parcialmente este tema, y en términos puramente cualitativos, ya que no tiene una relación inmediata con el Magnetismo. Sin embargo, magnetismo y Jahn-Teller pueden relacionarse entre sí, por ejemplo en la Magneto-resistencia colosal; ver por ejemplo: [Double degeneracy and Jahn-Teller effects in colossal-magnetoresistance perovskites](#); Jun Zang, A. R. Bishop, and H. Röder; Phys. Rev. B 53, R8840(R); 1 April 1996.

Un electrón en el estado $d_\alpha(\vec{r})$ ejercen una interacción electrostática sobre los iones circundantes, dada por el potencial

$$V_\alpha(\vec{R}) = \int d^3r \frac{e q}{|\vec{r} - \vec{R}|} |d_\alpha(\vec{r})|^2 \quad (\text{VI-23})$$

Potencial que actúa sobre un ion en \vec{R} , al ser repelido por electrón en estado $d_\alpha(\vec{r})$

Los iones circundantes son siempre aniones, $q < 0$. En general los iones están a una distancia R bastante mayor que el radio medio r_d de los orbitales electrónicos, $R \ll r_d$. Esto permite una expansión asintótica. Por fijar ideas, consideremos sólo los casos de un orbital d_α con $\alpha = xy, x^2 - y^2, z^2$; expandiendo hasta cuadrupolos obtenemos

$$V_\alpha(\vec{R}) \approx \frac{e q}{R} + \frac{K}{R^5} [X^2 + Y^2 - 2 Z^2] \quad (\text{VI-24})_a$$

Acá $[X, Y, Z] = \vec{R}$ son las coordenadas del ion, y $\alpha = xy, x^2 - y^2, z^2$

$$K > 0 \quad \text{si} \quad \alpha = xy, x^2 - y^2 : \text{Iones en plano } \{x, y\} \text{ repelidos, atracción en } \pm z$$

$$K < 0 \quad \text{si} \quad \alpha = z^2 : \text{Iones en plano } \{x, y\} \text{ atraídos, repulsión en } \pm z \quad (\text{VI-24})_b$$

El primer término de (VI-24)_a representa la interacción monopolar electrón—anión, de carácter repulsivo (largamente compensada por la atracción del catión “M” y el anión “A”), y el segundo término es la parte cuadrupolar. Mediante un apropiado cambio de sistema de coordenadas, obtenemos el potencial para los orbitales d_{xz} , d_{yz} .

Siempre asumiremos que la molécula está en el estado base. Consideremos el ejemplo de una molécula MA_6 (p. ej. $TiCl_6$) “nominalmente” con simetría octaédrica, $a = b = c$; $\vec{a} = a \hat{x}$, $\vec{b} = a \hat{y}$, $\vec{c} = a \hat{z}$.

Para estas moléculas octaédricas el estado base tiene degeneración 3, con los estados $\{d_{xz}, d_{yz}, d_{xy}\}$ (en lenguaje de “Teoría de Grupos” se denomina el nivel T_{2g}). Supongamos el caso de un solo electrón, en el estado d_{xy} .

Acorde a lo indicado en (VI-24)_b, este electrón repelerá los aniones en $\pm \vec{a}$, $\pm \vec{b}$ y atraerá a los situados en $\pm \vec{c}$, dando lugar a un octaedro achatado $a=b > c$, ver figura. Lo anterior implica *una reducción de simetría*, donde la molécula se adapta a la distribución de carga electrónica del orbital d_{xy} . Ahora las direcciones $\pm \hat{x}$, $\pm \hat{y}$ no son equivalentes a $\pm \hat{z}$, pero persiste la equivalencia de $\pm \hat{x}$ con $\pm \hat{y}$. Así, pasamos de la simetría del octaedro a la simetría del cuadrado. Se puede probar (y es fácil de intuir) que lo último desdobra el nivel T_{2g} en dos sub-niveles, $B_{2g}\{d_{xy}\}$ (nivel inferior) y $E_g\{d_{xz}, d_{yz}\}$, con degeneraciones 1 y 2 respectivamente; los paréntesis de llave encierran los estados de estos niveles. Así, la distorsión remueve la degeneración, y el electrón queda en un nivel no degenerado. Lo último se conoce como “Teorema de Jahn-Teller”, siendo estos dos físicos quienes primero describieron este fenómeno.

Efecto Jahn-Teller en molécula octaédrica MA_6 –

Orbital $d\{x^2-y^2\}$ repele preferencialmente a aniones situados en el plano $\{x, y\}$ de la molécula, en la dirección de sus lóbulos (en azul la parte positiva, y rojo la negativa del orbital).

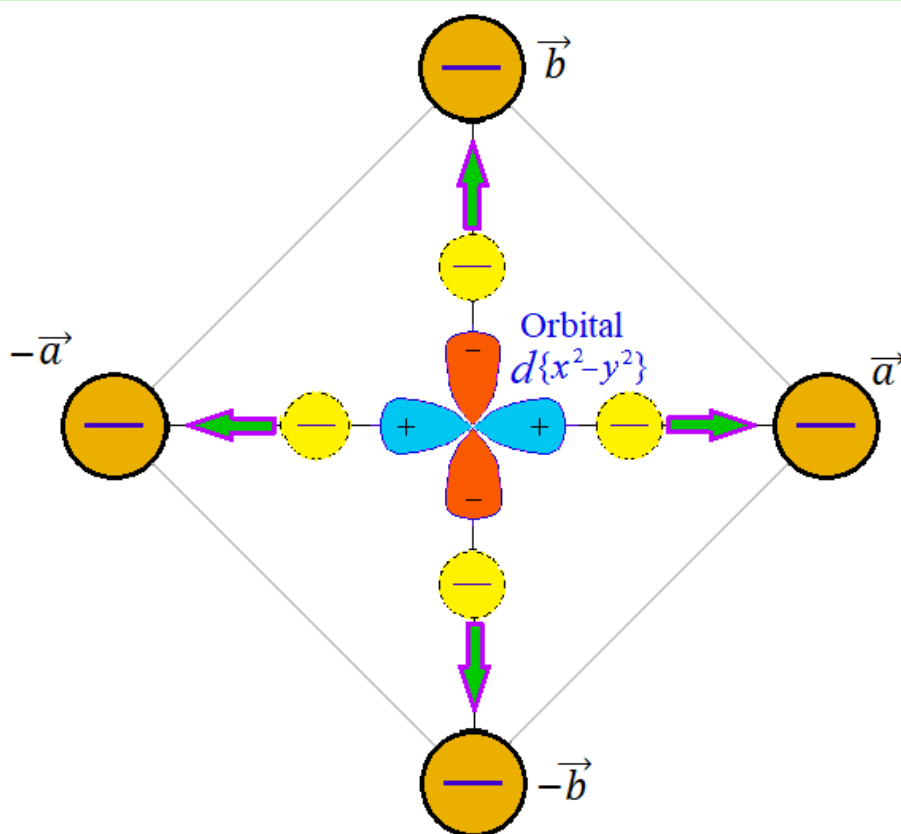
En amarillo y bordes punteados representamos posiciones de equilibrio de los aniones, al sólo incluir parte monopolar del potencial $V(\vec{R})$. En dorado aparecen los aniones al incluir parte cuadrupolar.

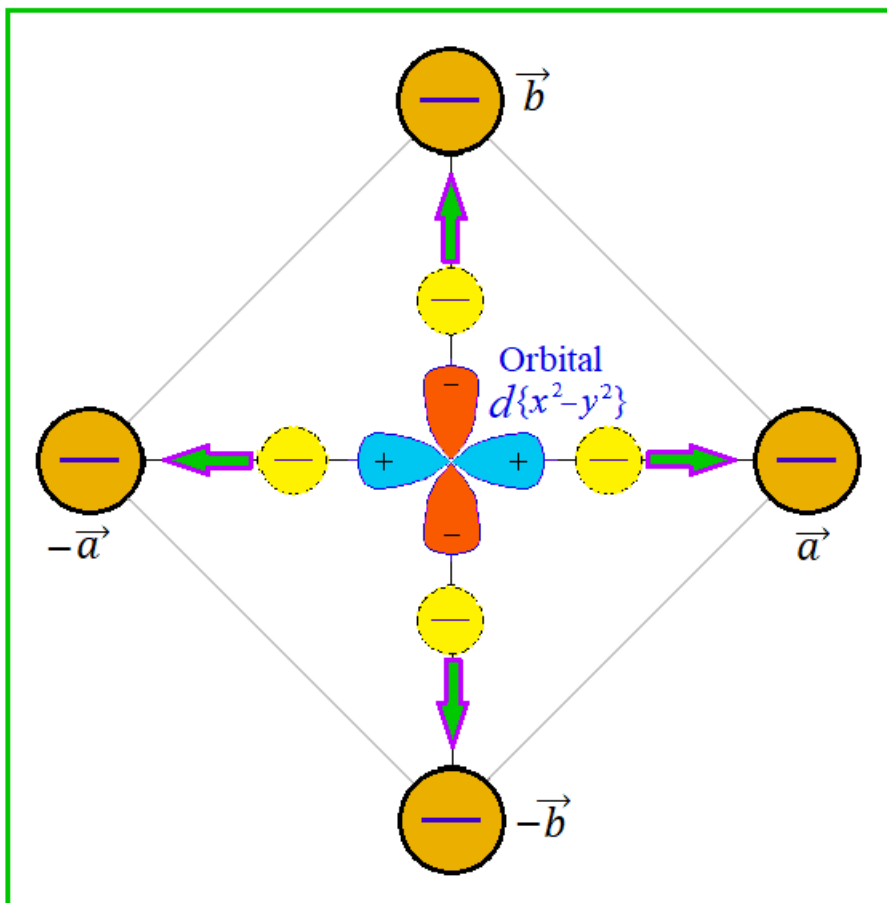
Coincide la repulsión cuadrupolar de $V(\vec{R})$ sobre los aniones, al comparar orbitales $d\{x^2-y^2\}$ y $d\{xy\}$. Al considerar el 2^4 -polo de $V(\vec{R})$, tenemos que $d\{x^2-y^2\}$ es repulsivo para aniones en $\pm \vec{a}, \pm \vec{b}$, mientras que $d\{xy\}$ es atractivo (menor energía). Ambos orbitales son atractivos para aniones en $\pm \vec{c}$.

En resumen: Aca tenemos "Efecto Jahn-Teller", que implica:

>> Orbitales $d\{x^2-y^2\}$ y $d\{xy\}$ deforman octaedro, achatándolo.

>> Orbital $d\{xy\}$ tiene menor energía que $d\{x^2-y^2\}$ (corrección 2^4 -polar).





Orbitales $d\{x^2-y^2\}$ y $d\{xy\}$ interactuando con los 4 aniones del plano $\{x,y\}$ del octaedro

En ambos casos tenemos igual interacción repulsiva con los aniones, hasta nivel cuadrupolar.

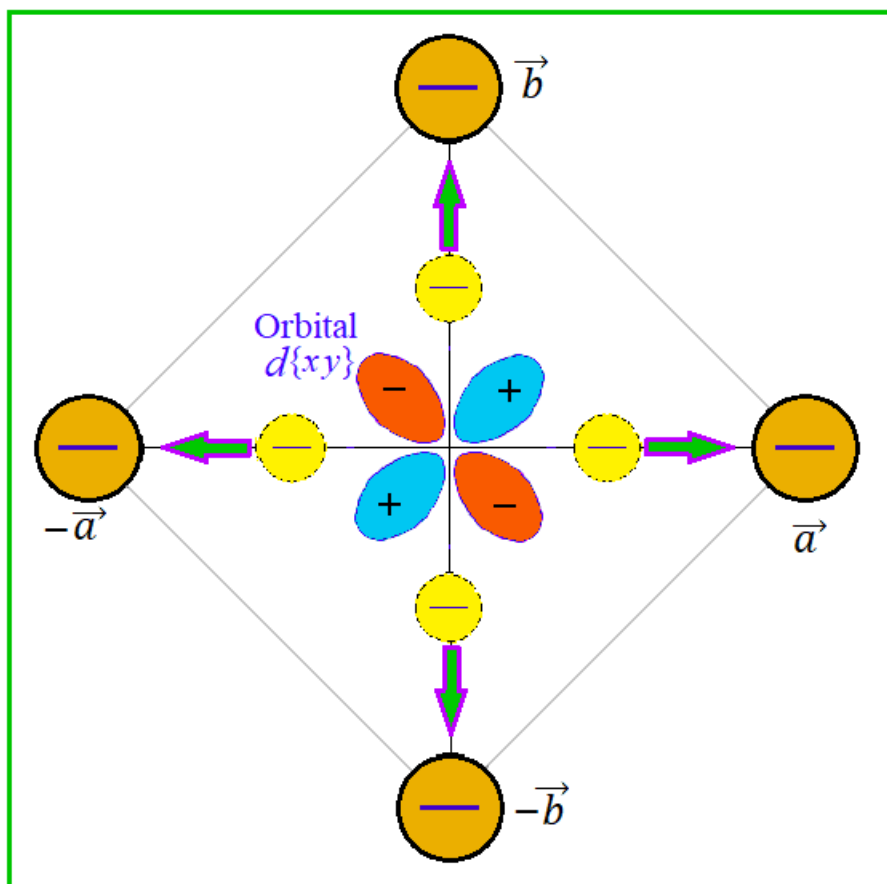
Pero la interacción hexadecapolar (2^4 -polo) es repulsiva (positiva) para el orbital $d\{x^2-y^2\}$, y atractiva (negativa) para el orbital $d\{xy\}$. Ello es evidente de la figura, pues los lóbulos de $d\{x^2-y^2\}$ apuntan directamente

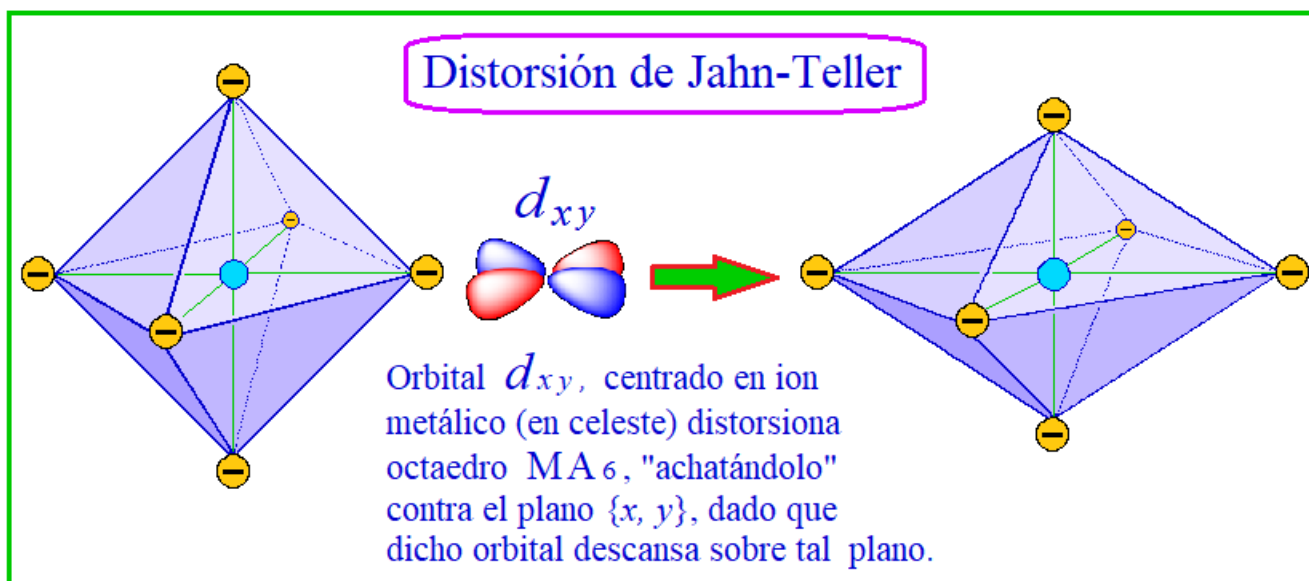
contra los 4 aniones del plano $\{x, y\}$, mientras que para $d\{xy\}$ los lóbulos lo hacen tangencialmente.

Así pues:

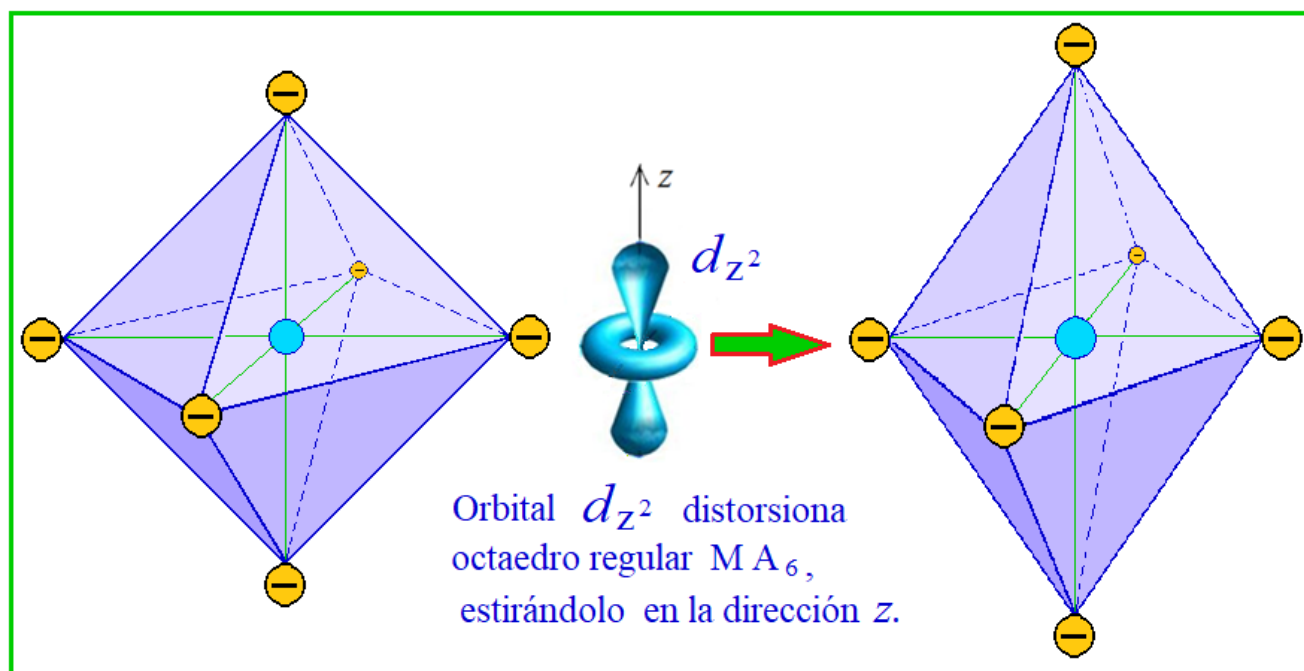
(ii) Orbitales $d\{x^2-y^2\}$ y $d\{xy\}$ achatan el octaedro de aniones, al repeler en mayor grado los 4 aniones del plano $\{x, y\}$ que los 2 aniones sobre el eje z (los últimos, atraídos a nivel de cuadrupolo).

(ii) La energía de estos dos orbitales difieren, teniéndose $\mathcal{E}\{xy\} < \mathcal{E}\{x^2-y^2\}$, pues la repulsión con los aniones es menor para $\mathcal{E}\{xy\}$. La separación $\mathcal{E}\{x^2-y^2\} - \mathcal{E}\{xy\}$ es sólo de orden 2^4 -polo.





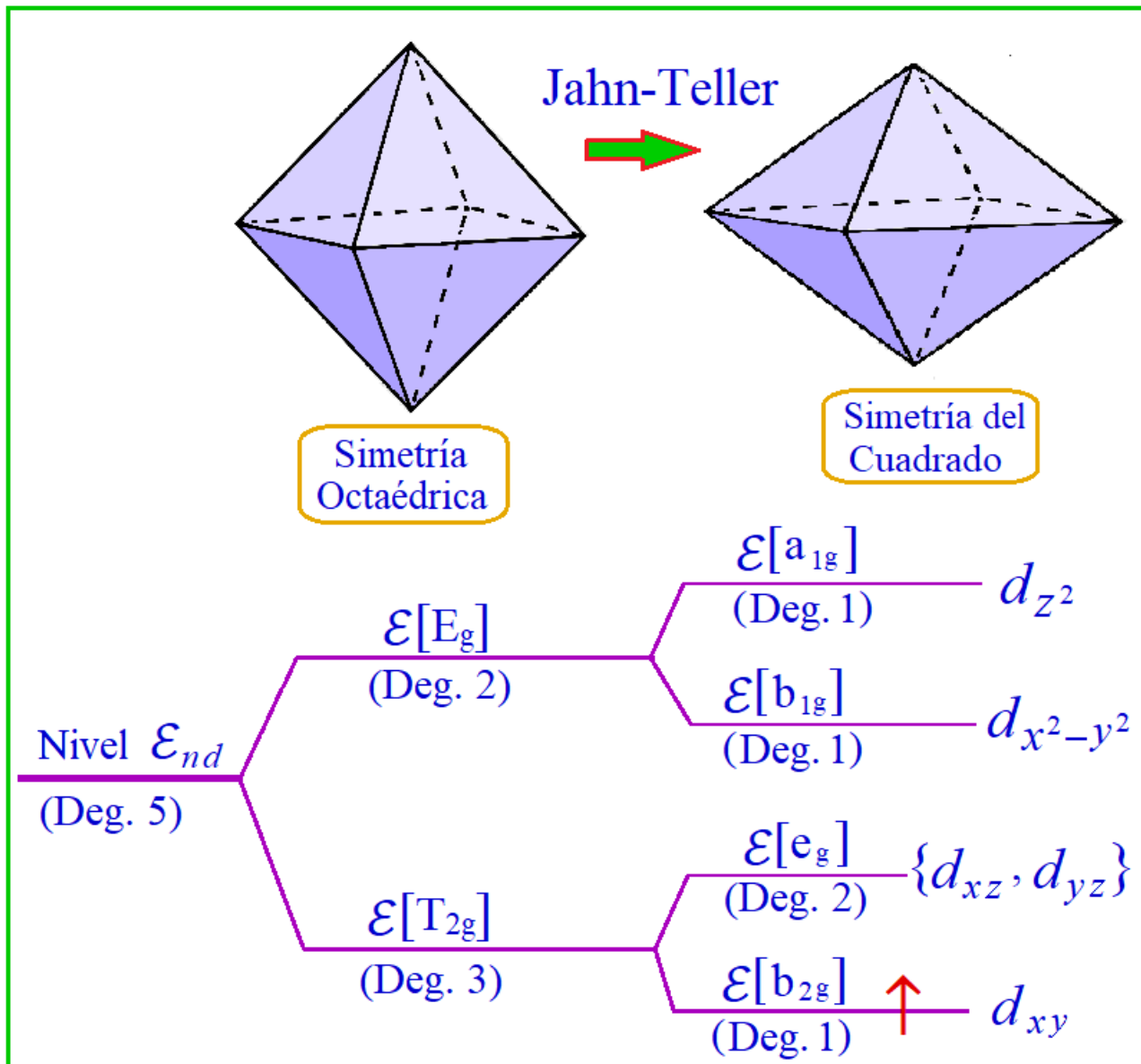
En el caso donde el nivel $T_{2g} \{d_{xz}, d_{yz}, d_{xy}\}$ está semi-lleno o lleno (con 3 o 6 electrones respectivamente), se puede probar que entonces la molécula recupera la simetría octaédrica. Al añadir un nuevo electrón, por ejemplo en el estado $d_{m=0}$ ($\alpha = z^2$), entonces el octaedro de aniones se estira en la dirección z : $a=b < c$, ver figura:



Los siguientes diagramas muestran cómo la distorsión Jahn-Teller remueve parcialmente la degeneración de los niveles de energía de molécula octaédrica. Lo último se debe a la reducción de la simetría por la distorsión, pasándose de simetría octaédrica a la del cuadrado; mientras para el octaedro las direcciones $\{x, y, z\}$ son equivalentes, en el cuadrado sólo son equivalentes las direcciones $\{x, y, z\}$ (en

general, la degeneración se explica por las simetrías del sistema, por lo que es natural esta remoción parcial de la degeneración).

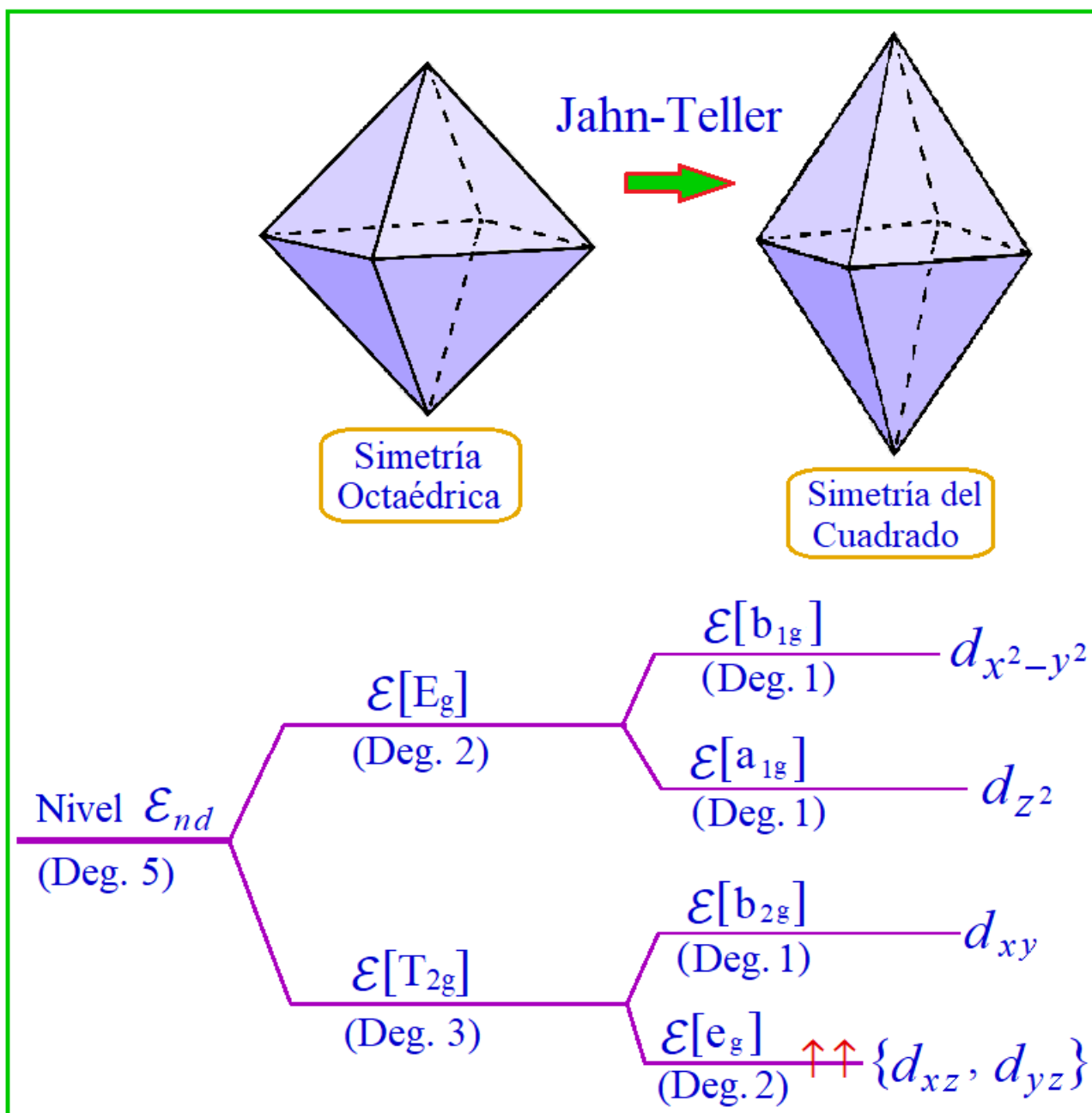
Notar que los sub-niveles de energía que surgen de la “Distorsión de Jahn-Teller” se ordenan de distinto modo cuando el octaedro se “estira” o “encoje” en la dirección z. En cada caso el ordenamiento asegura que el estado base del sistema total (con uno o varios electrones) sea no degenerado. Ello se muestra en figuras adjuntas, donde se indica la ocupación electrónica con “flechas rojas” que simbolizan el spin:



En la figura superior tenemos el estado d_{xy} ocupado por un electrón, lo que deforma el octaedro “achatóndolo” en la dirección z. Ello a su vez remueve la degeneración del nivel $\epsilon[T_{2g}]$, dejando el estado ocupado como nivel de menor

energía. En lenguaje coloquial: *el electrón adecúa la estructura molecular* de modo de “sentirse cómodo”, en el estado fundamental.

En la figura inferior, con dos electrones en el nivel original $\mathcal{E}[T_{2g}]$, ellos se disponen con spines paralelos (según la regla de Hund), y por ende, en distintos estados, por fijar ideas $\{d_{xz}, d_{yz}\}$; ello implica un predominio de la carga eléctrica hacia el eje z, lo que aleja los aniones allí situados, estirando el octaedro. Nuevamente, los electrones *acomodan la estructura molecular* para estar en el “confortable” estado base.



Apartado- (temática no esencial al objetivo del “Coloquio”).

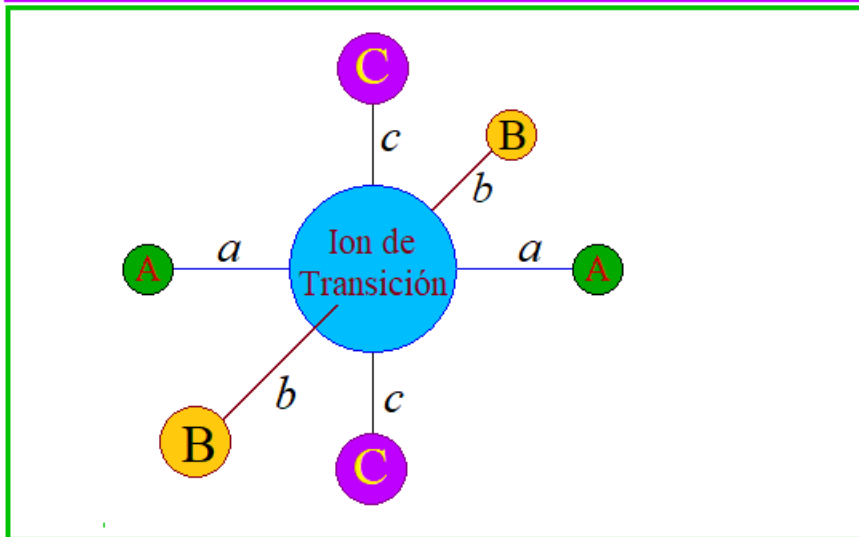
Magneto-restricción debido al efecto Jahn-Teller-

Hemos indicado en distintas partes de este “Coloquio” que la energía de acoplamiento entre un campo magnético de Laboratorio y los electrones es muy pequeña en comparación a otros efectos, como interacción electrón-electrón, el campo cristalino o molecular o la interacción spin-órbita en Metales de Transición y “Tierras Raras”. Lo anterior lleva al “quenching” del momento angular orbital en metales de transición, pues $\mu B \ll \Delta$, donde Δ es la separación entre niveles electrónicos dentro de una molécula.

En la Sección sobre “quenching” del momento orbital se consideró el caso $\Delta = (\mathcal{E}_{yz} - \mathcal{E}_{xz})$. Sin embargo, si la separación Δ se debe al efecto Jahn-Teller, ella podría ser relativamente pequeña, y eventualmente podría competir con el efecto de un campo magnético de laboratorio.

Por fijar ideas, consideremos la molécula MA_4B_2 de figura adjunta, de modo que nominalmente (ignorando Jahn-Teller) tenemos las distancias interatómicas $a = b$, y el nivel inferior $\mathcal{E}_{yz} = \mathcal{E}_{xz}$ degenerado, por la equivalencia entre las direcciones \hat{x} e \hat{y} .

Ion de Transición rodeado de 6 aniones en configuración ortorrómbica: los enlaces son ortogonales, pero las separaciones anión-catión son diferentes, $a \neq b \neq c$.

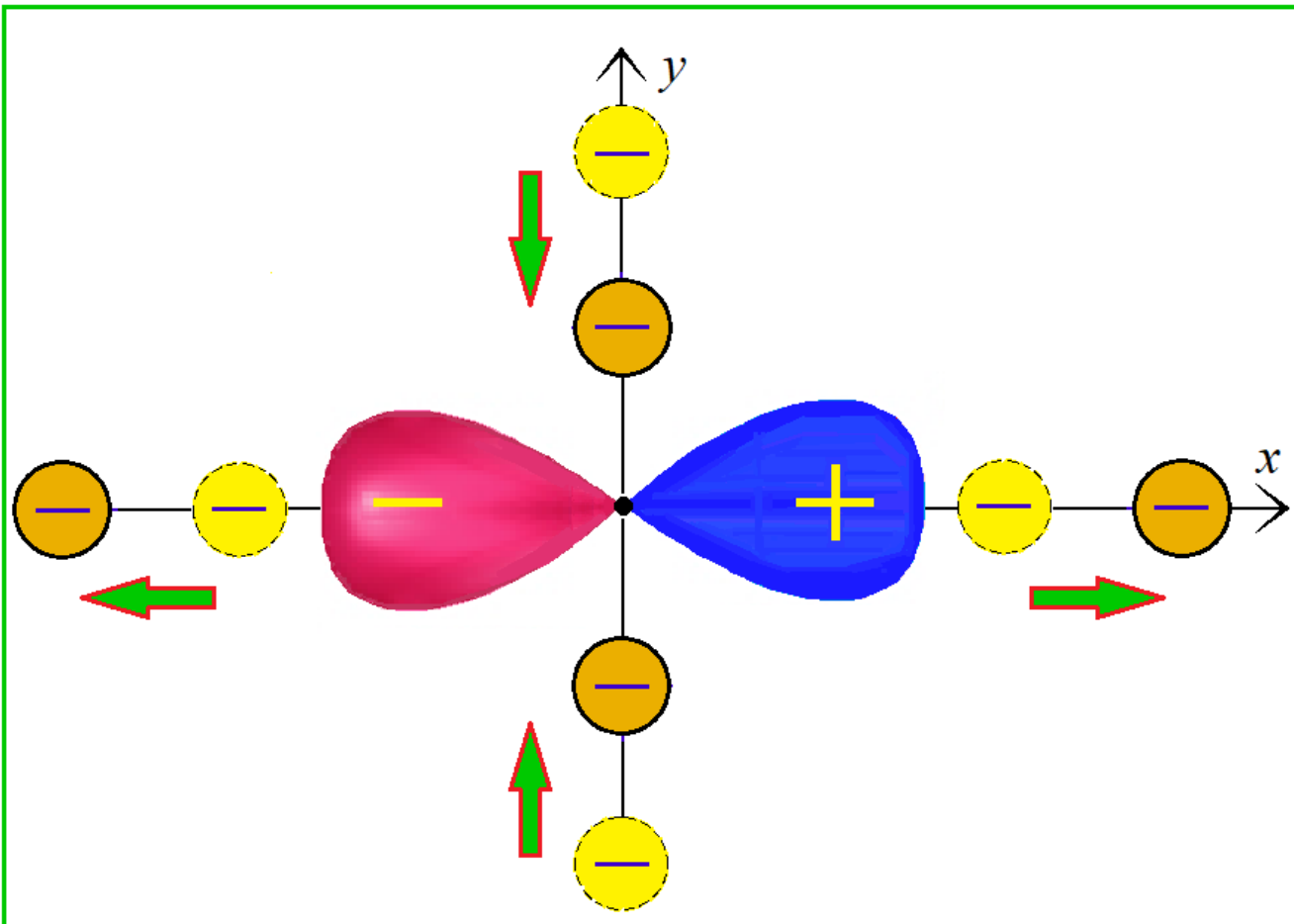


Consideremos el caso de un solo electrón, que ocupa el estado d_{xz} . Esto último produce una distorsión Jahn-Teller, que modifica las separaciones interatómicas, teniéndose ahora

$a > b$, pues el orbital d_{xz} se anula en la dirección \hat{y} . La figura adjunta ilustra lo anterior:

Distorsión Jahn-Teller producida por orbital d_{xz}

Los aniones en posiciones originales aparecen en amarillo y contornos punteados; después de la distorsión los dibujamos en dorado y contornos continuos. Se muestra proyección del orbital d_{xz} sobre el plano $\{x, y\}$, visto desde arriba. Los lóbulos positivo y negativo aparecen en azul y rojo respectivamente. Es evidente que ellos repelen más fuertemente los 2 iones en el eje x que los situados en eje y , de modo que ahora $a > b$. Lo último implica que la distorsión Jahn-Teller elimina la degeneración, cumpliéndose $\mathcal{E}_{yz} > \mathcal{E}_{xz}$, pues la repulsión con los aniones es menor para el orbital d_{xz} en comparación a d_{yz} .



Acción del campo magnético-

Ahora consideramos el efecto de un campo magnético $B \hat{z}$, con energía asociada $\mathcal{B} = -\mu B$ (cambiamos la notación usada en (VI-17), $b \rightarrow \mathcal{B}$, para evitar la

confusión con la distancia entre el ion metálico y los aniones en el eje \hat{y} , que denominamos “ b ”). Reescribimos las relaciones (VI-16) y (VI-17) sobre el estado base

$$\Psi_1(\mathcal{B}) = \alpha d_{xz} - i \beta d_{yz} \quad \text{Estado Base} \quad (\text{RJT-1})$$

con

$$\alpha = \sqrt{\frac{1}{2}(1+\lambda)} \quad \text{a)} \quad \beta = \sqrt{\frac{1}{2}(1-\lambda)} \quad \text{b)} \quad (\text{RJT-2})$$

y

$$\lambda = \frac{\Delta}{\sqrt{\Delta^2 + \mathcal{B}^2}} \quad \text{a)} \quad \Delta = (\epsilon_{yz} - \epsilon_{xz}) \quad \text{b)} \quad (\text{RJT-3})$$

Separación Jahn-Teller

Recondemos, cuando Δ está directamente asociado al campo cristalino (molécula $\text{MA}_2\text{B}_2\text{C}_2$ con $A \neq B$) entonces $\Delta \gg \mathcal{B}$ y por tanto $\lambda \rightarrow 1$, de modo que $\beta \rightarrow 0$, y el estado base es básicamente d_{xz} . Pero dado que sólo estamos ante una distorsión de Jahn-Teller, la energía Δ es pequeña. Para campos magnéticos de laboratorio muy grandes podría tenerse que $\mathcal{B} \sim \Delta$, caso donde Rel.(RJT-2) implica $\beta \sim \alpha$. Lo último implica una reducción de la distorsión Jahn-Teller, pues mientras el orbital d_{xz} tiende a acrecentar la separación a (reduciendo b), el orbital d_{yz} tiende a lo inverso, acrecentar b en desmedro de a .

En el límite $\mathcal{B} \gg \Delta$ tenemos que el estado base contiene a ambos orbitales con igual peso,

$$\Psi_1(\mathcal{B}) \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} [d_{xz} - i d_{yz}] = d_{m=-1} \quad \text{Estado Base} \quad (\text{RJT-4})$$

$$\text{Límite } \mathcal{B} \gg \Delta$$

Este resultado implica la eliminación de la distorsión Jahn-Teller

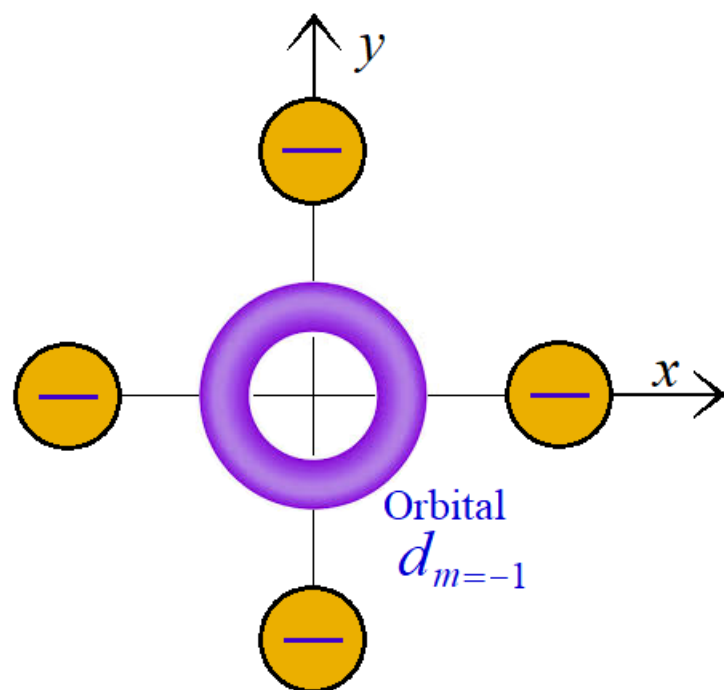
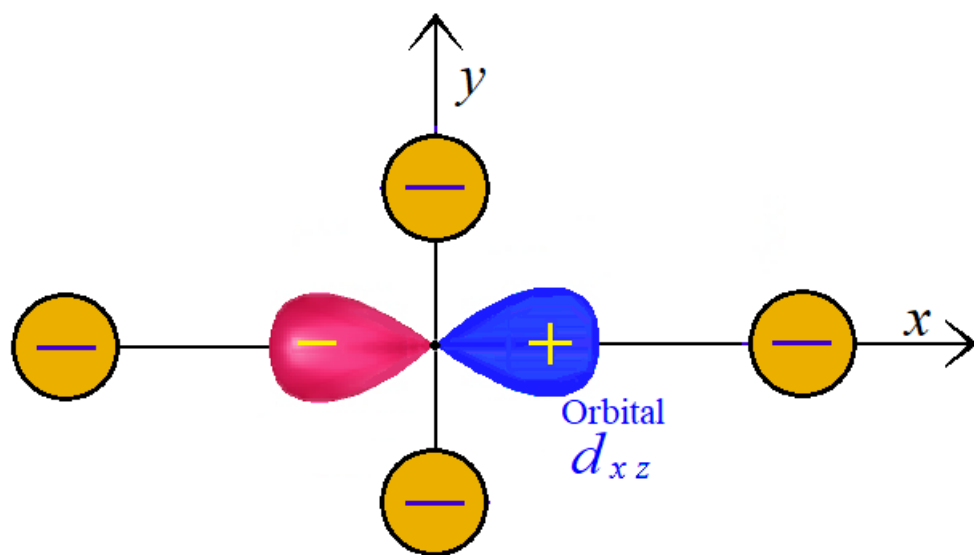
$$\text{Distancia } b \rightarrow a \quad \text{para } \mathcal{B} \gg \Delta \quad (\text{RJT-5})$$

De hecho, el estado $d_{m=-1}$ corresponde a una densidad de carga toridal, que afecta por igual a los aniones en $\pm a \hat{x}$ y los situados en $\pm a \hat{y}$, ver figuras:

Distorsión Jahn-Teller para molécula con simetría cuadrada, MA_4C_2 (se exagera este efecto, por mayor claridad).

La distorsión es provocada por orbital d_{xz} .

Acá se asume campo magnético nulo, $\mathcal{B}=0$, pues de otro modo aparecería una contribución del orbital d_{yz} .



Molécula MA_4C_2
con simetría cuadrada

Para un campo magnético
suficientemente grande

$\mathcal{B} > \Delta_0$, *desaparece la
distorsión Jahn-Teller*,

teniéndose $a = b$, $\mathcal{E}_{yz} = \mathcal{E}_{xz}$

El estado base es $d_{m=-1}$,
de aspecto toridal, afectando
por igual a los aniones en
 $\pm a \hat{x}$, $\pm a \hat{y}$.

De este modo, en el caso $\mathcal{B} \gg \Delta$ y para molécula con simetría cuadrada, MA_4C_2 , *no hay distorsión Jahn-Teller*, $a = b$.

Pero si $a=b$, entonces $\mathcal{E}_{yz} = \mathcal{E}_{xz}$, dada la equivalencia de las direcciones \hat{x} e \hat{y} ; lo último implica $\Delta = \mathcal{E}_{yz} - \mathcal{E}_{xz} = 0$. Este resultado nos confunde un poco en relación a la condición $\mathcal{B} \gg \Delta$ (que ahora aparece como inmediata de lograr).

Esto nos obliga a un trabajo más delicado, de carácter autoconsistente, donde la separación $\Delta = \mathcal{E}_{yz} - \mathcal{E}_{xz}$ no está fija a priori, sino que debe depender de la magnitud de la distorsión Jahn-Teller. Esta magnitud la podemos cuantificar como la diferencia de los pesos probabilísticos de los estados d_{yz} (con peso $|\beta|^2$) y d_{xz} (peso $|\alpha|^2$); una hipótesis simple es postular

$$\Delta = \Delta_0 (|\alpha|^2 - |\beta|^2) \quad (\text{RJT-6})$$

Así, en ausencia de un campo magnético externo, $\mathcal{B} = 0$, tendremos $\Delta = \Delta_0$.

Al combinar con Rel. (RJT-2) tenemos $|\alpha|^2 - |\beta|^2 = \lambda$, y de la definición (RTJ-3) sigue

$$\Delta = \lambda \Delta_0 = \frac{\Delta_0 \Delta}{\sqrt{\Delta^2 + \mathcal{B}^2}} \quad \begin{array}{l} \text{Ecuación auto-} \\ \text{consistente} \\ \text{para } \Delta \end{array} \quad (\text{RJT-7})$$

La solución de esta ecuación para Δ es inmediata

$$\begin{array}{|l|l|l|} \hline \Delta(\mathcal{B}) = \sqrt{\Delta_0^2 - \mathcal{B}^2} & \text{si } \mathcal{B} < \Delta_0 & \begin{array}{l} \text{Hay distorsión} \\ \text{Jahn-Teller} \end{array} \quad \text{a)} \\ \hline \Delta(\mathcal{B}) = 0 & \text{si } \mathcal{B} > \Delta_0 & \begin{array}{l} \text{Se elimina Distorsión} \\ \text{Jahn-Teller} \end{array} \quad \text{b)} \\ \hline \end{array} \quad (\text{RJT-8})$$

Así pues, *para $\mathcal{B} > \Delta_0$ no hay distorsión Jahn-Teller*.

La función de onda del estado base es

$$\Psi_1(\mathcal{B}) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\sqrt{1+\lambda} d_{xz} - i \sqrt{1-\lambda} d_{yz} \right] \quad \text{a)}$$

con

$$\lambda = \frac{\Delta}{\Delta_0} = \sqrt{1 - \left(\frac{\mathcal{B}}{\Delta_0} \right)^2} \quad \text{b)} \quad (\text{RTJ-9})$$

Asociación entre la energía Δ y la Distorsión de Jahn-Teller-

Usando la relación (VI-3), y un poco de trabajo, podemos estimar la diferencia de energías

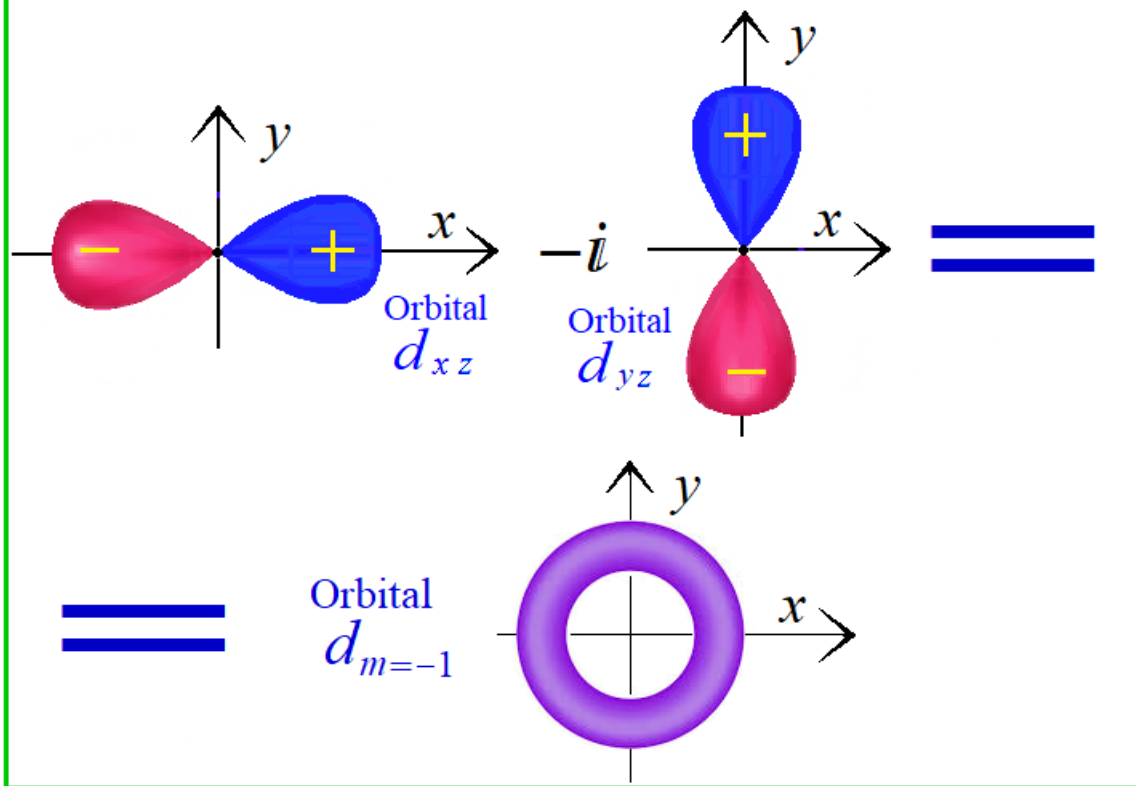
$$\Delta = \varepsilon_{yz} - \varepsilon_{xz} \approx \frac{3}{7} e^2 (R_d)^2 [|\alpha|^2 - |\beta|^2] \left\{ \frac{1}{b^3} - \frac{1}{a^3} \right\} \quad (\text{RTJ-10})$$

Pongamos $b = a - \xi$, con $\xi \ll a$. Entonces la expansión Taylor nos lleva a
 cá K es una constante del orden de 1,

$$\Delta = \varepsilon_{yz} - \varepsilon_{xz} \approx K e^2 (R_d)^2 [|\alpha|^2 - |\beta|^2] \left\{ \frac{1}{b^3} - \frac{1}{a^3} \right\} \quad (\text{RTJ-10})$$

ACA VOY

Superposición de orbitales elongados, $d_{xz} - i d_{yz}$ lleva a una distribución toroidal de carga, que suprime la distorsión Jahn-Teller.



De este modo, en el caso $\mathcal{B} \gg \Delta$ y para

Molécula MA_4C_2 , con simetría cuadrada. Para un campo magnético suficientemente grande $\mathcal{B} > \Delta_0$, *desaparece la distorsión Jahn-Teller*, teniéndose $a = b$, y $\mathcal{E}_{yz} = \mathcal{E}_{xz}$. Entonces el estado base es $d_{m=-1}$, de aspecto toroidal, afectando por igual a los aniones en $\pm a \hat{x}$, $\pm a \hat{y}$.

$$\Delta = \lambda \Delta_0 = \Delta_0 \Delta / \sqrt{B^2 + \Delta^2}$$

$$\Delta = \Delta_0 (|\alpha|^2 - |\beta|^2) \quad (\text{RJT-6})$$

Recondemos, cuando Δ está directamente asociado al campo cristalino (molécula $\text{MA}_2\text{B}_2\text{C}_2$ con $A \neq B$) entonces $\Delta \gg b$ y por tanto $\lambda \rightarrow 1$, de modo que $\beta \rightarrow 0$. puede ser ostensiblemente menor queo

Distorsión Jahn-Teller producida por orbital d_{xz}

Los aniones en posiciones originales aparecen en amarillo y contornos punteados; después de la distorsión los dibujamos en dorado y contornos continuos. Se muestra proyección del orbital d_{xz} sobre el plano $\{x, y\}$, vista desde arriba. Los lóbulos positivo y negativo aparecen en azul y rojo respectivamente. Es evidente que ellos repelen más fuertemente los 2 iones en el eje x que los situados en eje y , de modo que ahora $a > b$. Lo último implica que la distorsión Jahn-Teller elimina la degeneración, cumpliéndose $\mathcal{E}_{yz} > \mathcal{E}_{xz}$, pues la repulsión con los aniones es menor para el orbital d_{xz} en comparación a d_{yz} .

[VII] Complejos de Transición de Alto o Bajo Spin-

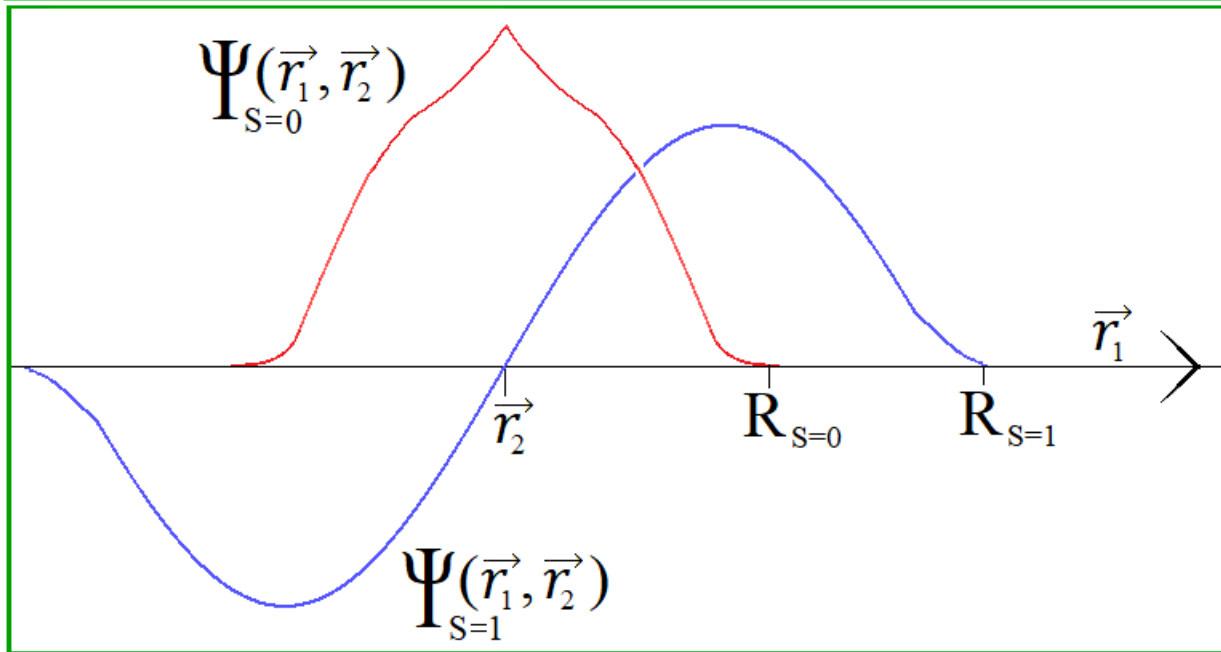
En el contexto de esta sección llamamos “Complejo de Transición” a un ion de metal de transición rodeado por aniones o moléculas polares. Estas estructuras pueden darse en moléculas, iones en solución, o un sólido. Este entorno produce un potencial \check{V}_{cr} actuando sobre el ion, lo que puede modificar las “Reglas de Hund” aplicables a un ion aislado; ello pues \check{V}_{cr} desdobra el nivel $\mathcal{E}_{n,d}$ (con degeneración 5) en subniveles.

[VIII] Spin y Radio Iónico-

Figura sólo conceptual, que ilustra cómo los nodos de la función de onda con alto spin ($S=1$),

$$\Psi_{S=1}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = 0 \quad \text{si} \quad \vec{r}_1 = \vec{r}_2$$

hacen que ella se expanda, en comparación al caso de bajo spin ($S=0$). Lo último al considerar la condición de normalización de la función de onda, y asumir que las derivadas de uno y otro caso son similares (pues las energías cinéticas son similares). Esta expansión explica que los radios de iones con alto spin son mayores que para bajo spin, $R_{S=1} > R_{S=0}$



Radio iónico Cristalino

Ion de Transición	Configuración Electrónica	Spin	Radio (pm)
Cr ⁺²	(3d) ⁴	2 (alto spin)	94
Cr ⁺²	(3d) ⁴	0 (bajo spin)	87
Cr ⁺³	(3d) ³	1/2 (bajo spin)	75.5
Mn ⁺²	(3d) ⁵	5/2 (alto spin)	97
Mn ⁺²	(3d) ⁵	1/2 (bajo spin)	81
Mn ⁺³	(3d) ⁴	2 (alto spin)	78.5
Mn ⁺³	(3d) ⁴	0 (bajo spin)	72
Fe ⁺²	(3d) ⁶	2 (alto spin)	92
Fe ⁺²	(3d) ⁶	0 (bajo spin)	75
Fe ⁺³	(3d) ⁵	5/2 (alto spin)	78.5
Fe ⁺³	(3d) ⁵	1/2 (bajo spin)	69
Co ⁺²	(3d) ⁷	3/2 (alto spin)	88.5
Co ⁺²	(3d) ⁷	1/2 (bajo spin)	79
Co ⁺³	(3d) ⁶	2 (alto spin)	75
Co ⁺³	(3d) ⁶	0 (bajo spin)	68.5

{ Desoxi-
hemoglobina

{ Oxi-
hemoglobina

Radio Iónico Efectivo

Ion de Transición	Configuración Electrónica	Spin	Radio (pm)
Cr ⁺²	(3d) ⁴	2 (alto spin)	80
Cr ⁺²	(3d) ⁴	0 (bajo spin)	73
Cr ⁺³	(3d) ³	1/2 (bajo spin)	61.5
Mn ⁺²	(3d) ⁵	5/2 (alto spin)	83
Mn ⁺²	(3d) ⁵	1/2 (bajo spin)	67
Mn ⁺³	(3d) ⁴	2 (alto spin)	64.5
Mn ⁺³	(3d) ⁴	0 (bajo spin)	58
Fe ⁺²	(3d) ⁶	2 (alto spin)	78
Fe ⁺²	(3d) ⁶	0 (bajo spin)	61
Fe ⁺³	(3d) ⁵	5/2 (alto spin)	64.5
Fe ⁺³	(3d) ⁵	1/2 (bajo spin)	55
Co ⁺²	(3d) ⁷	3/2 (alto spin)	74.5
Co ⁺²	(3d) ⁷	1/2 (bajo spin)	65
Co ⁺³	(3d) ⁶	2 (alto spin)	61
Co ⁺³	(3d) ⁶	0 (bajo spin)	54.5

{ Desoxi-hemoglobina

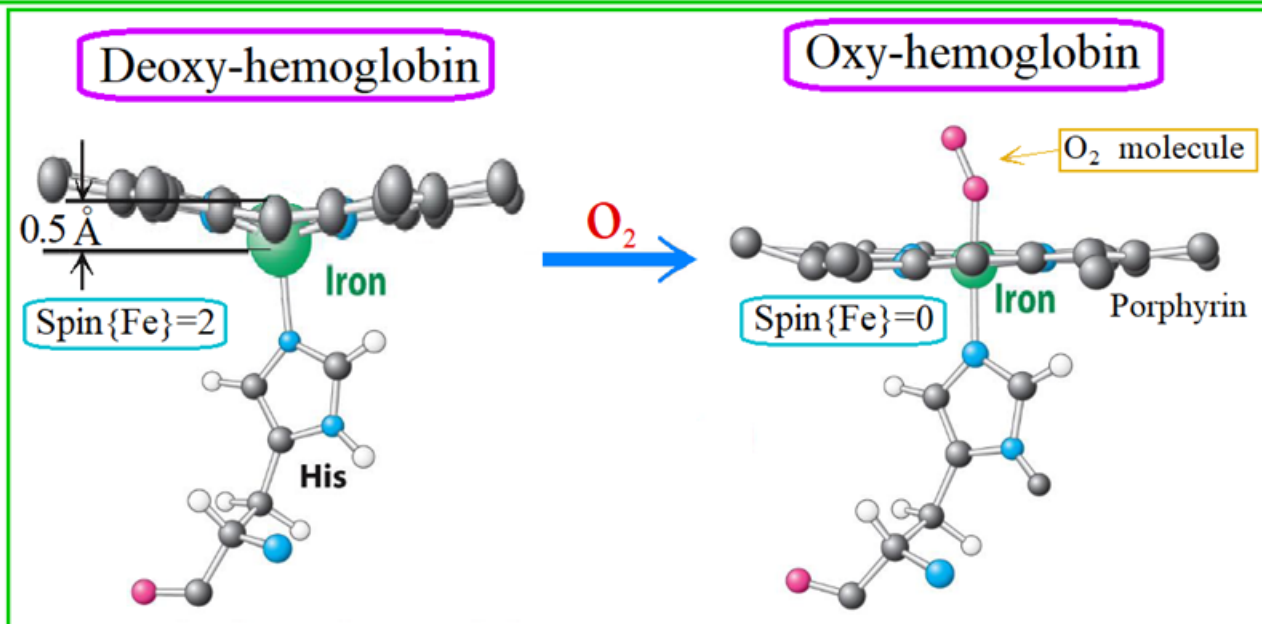
{ Oxi-hemoglobina

Cómo la Hemoglobina usa el cambio de alto a bajo spin en el Hierro-

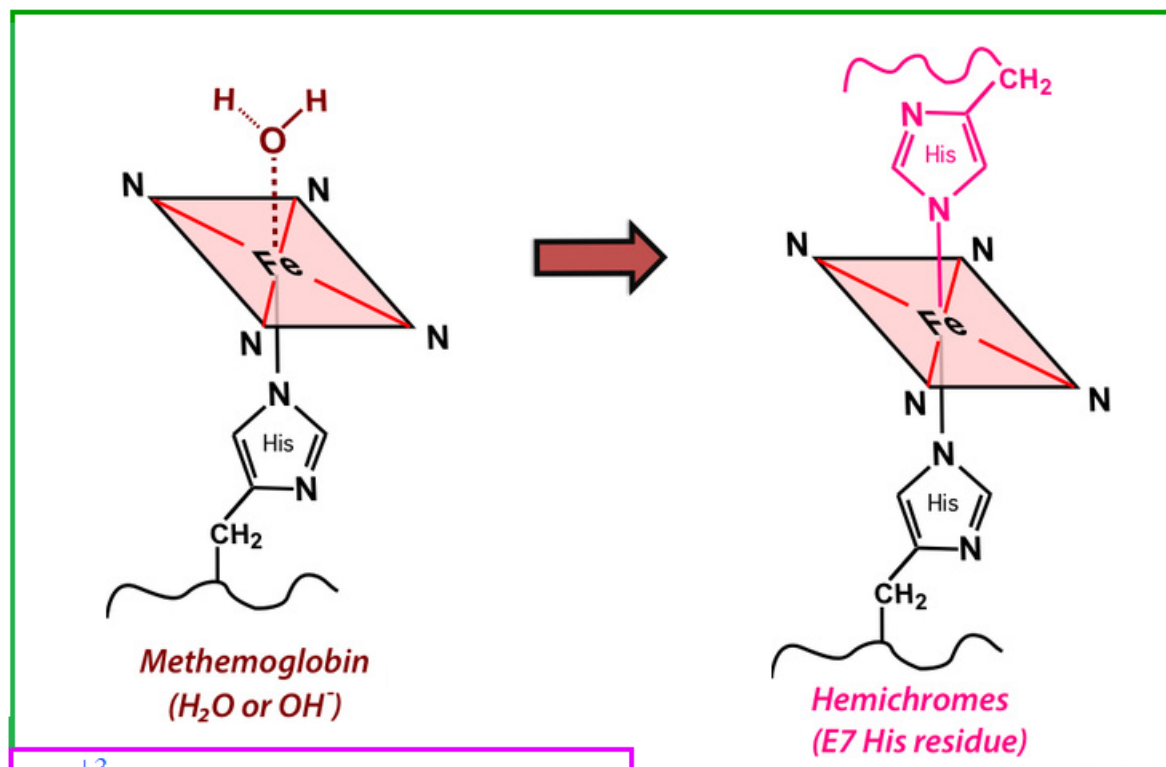
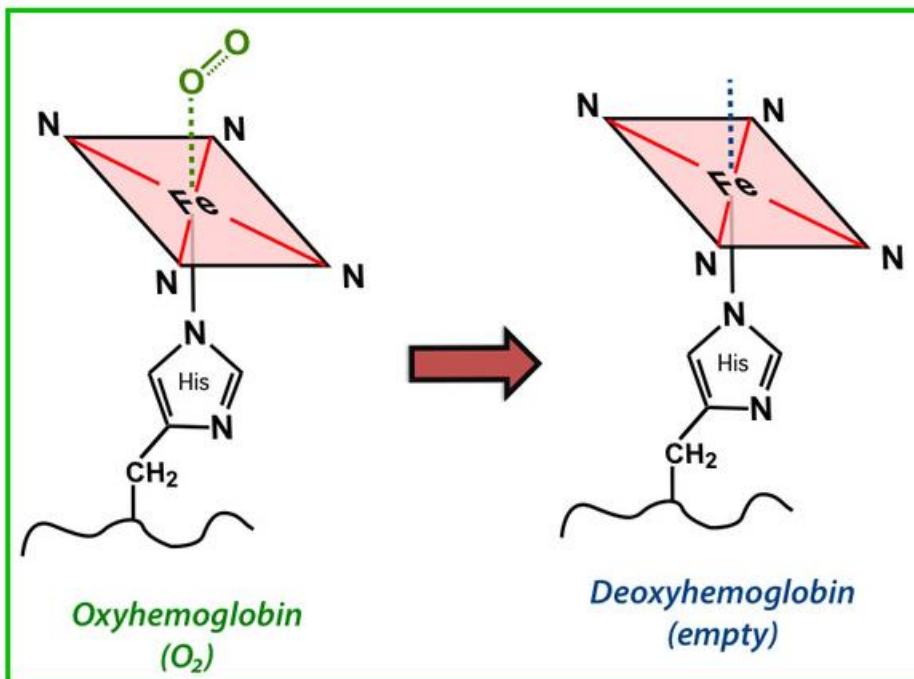
Hola

Absorción de una *molécula* de oxígeno por la hemoglobina.

La hemoglobina tiene 4 grupos hemo (con iones de Fe). Si un Fe no porta una molécula de O_2 , su spin es $S=2$, con un gran radio iónico, $R_I = 92$ pm. Lo último tiene por efecto *bajar el Fe respecto al plano de los anillos porfirínicos*, como un paraguas que se cierra. Al absorber un O_2 , el Fe baja su spin a $S=0$, y con ello su radio decrece a 69 pm; ahora el Fe sube (como paraguas que se abre), lo que (consistentemente) le permite conectarse bien con el O_2 . Asombrosamente, este cambio de la geometría de un grupo hemo impulsa a los restantes 3 hemo hacia arriba, facilitando a cada uno de ellos absorber un O_2 . Así, la absorción del O_2 resulta ser un efecto cooperativo. También la desorción del O_2 es un efecto cooperativo. Ello es una ventaja evolutiva de mamíferos y aves respecto a los peces (con un sólo hemo en su mioglobina).



Para mayor información sobre la hemoglobina, su entorno y sus posibles alteraciones, adjuntamos dos figuras asociadas:



Fe^{+3} ligado a H_2O de un modo casi irreversible, inhibiendo la captación de oxígeno. La Methemoglobin está normalmente presente en un 1% a 2%). Un exceso de Methemoglobin es la enfermedad Metahemoglobinemia.

Hemichrome es otra forma de Hemoglobina potencialmente inutilizada, cuando tiene carácter irreversible; en ella se tiene Fe^{+3} con bajo spin. Su exceso representa un peligro para la salud.