

Extensión de la teoría relativista de campo cristalino a sistemas

$$nf^1(O_h)$$

Andrés Felipe Peñaloza Avella

Trabajo de grado para optar al título de Químico

Director

Jhon Fredy Pérez Torres

Doctor en Química Teórica

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ciencias

Escuela de Química

Grupo de Bioquímica Teórica - GBQT

Bucaramanga

2026

Agradecimientos

Al profesor Jhon Fredy Pérez T. por mostrarme lo increíble que es la ciencia, ser una fuente de motivación y guiarme durante este tiempo, así mismo, por reunir bajo el Grupo de Bioquímica Teórica nuestros conos de luz con Dayalama y Heidy. Gracias profe.

A mis amigos por haberme acompañado y apoyado en las vicisitudes de este tiempo, Manuel tiene un espacio importante en esos momentos.

A Jairo e Irma por haber sido los mecenas de este proyecto.

Tabla de contenidos

Introducción y justificación	10
1 Estado del Arte	13
1.1 Estudio de las propiedades ópticas y magnéticas de los sistemas nf^x usando la teoría de campo cristalino	13
1.2 Experiencia desarrollada en el grupo de bioquímica teórica	16
2 Marco Teórico	17
2.1 Lantánidos y actínidos	17
2.2 Teoría de campo cristalino no relativista para sistemas de electrones nf en campo octaédrico	21
2.3 Teoría relativista de campo cristalino	30
2.4 Propiedades ópticas y magnéticas	37
3 Objetivos	40
3.1 Objetivo general	40
3.2 Objetivos específicos	40
4 Metodología	41
4.1 Cálculo de las expresiones matemáticas de los potenciales de campo cristalino O_h . . .	41
4.1.1 Posición de los ligandos utilizando un C_4 como eje de cuantización	42
4.1.2 Posición de los ligandos utilizando un C_3 como eje de cuantización	43

4.2	Construcción de la representación matricial del operador potencial de campo cristalino en la base de orbitales de Schrödinger nf	43
4.3	Construcción de la representación matricial del operador potencial de campo cristalino en la base de espinores atómicos $nf_{\frac{5}{2}}$ y $nf_{\frac{7}{2}}$	44
4.4	Sobre valores propios y vectores propios de matrices 2×2	47
5	Resultados y Análisis	48
5.1	Potencial de campo cristalino utilizando el eje de simetría C_4 como eje de cuantización	49
5.2	Representación matricial de $\hat{V}_{CF}(C_4)$ en la base de orbitales nf	53
5.3	Representación matricial de $\hat{V}_{CF}(C_4)$ en la base de espinores $nf_{\frac{5}{2}}$ y $nf_{\frac{7}{2}}$	59
5.4	Espectro de $\hat{V}_{CF}(C_4)$ en la base de los espinores $nf_{\frac{5}{2}}$ y $nf_{\frac{7}{2}}$	64
5.5	Reconstrucción de la teoría no relativista de campo cristalino a partir de la RCFT . . .	68
5.6	Analizando sistemas nf^1 con la teoría desarrollada	69
5.7	Potencial de campo cristalino utilizando el eje de simetría C_3 como eje de cuantización	74
5.8	Representación matricial de $\hat{V}_{CF}(C_3)$ en la base de orbitales nf	75
5.9	Representación matricial de $\hat{V}_{CF}(C_3)$ en la base de espinores $nf_{\frac{5}{2}}$ y $nf_{\frac{7}{2}}$	78
6	Conclusiones	83
	Referencias bibliográficas	85
	Apéndices	91

Lista de figuras

1	División esquemática de la tabla periódica en bloques s , p , d y f	17
2	Elementos lantánidos y actínidos con su correspondiente número atómico.	18
3	Un ion central (círculo rojo) rodeado por seis cargas puntuales (ligandos) a una distancia a	22
4	Desdoblamiento del nivel de energía E_n de orbitales nd debido a un campo octaédrico. Los nuevos orbitales $nd(t_{2g})$ y $nd(e_g)$ forman, respectivamente, una base para las representaciones irreducibles T_{2g} y E_g del grupo puntual O_h . Tomado de https://gbqtuis.github.io/jfpt/ic.html Pérez-Torres, 2025a	23
5	Diagrama del desdoblamiento de los siete orbitales nf en presencia de un campo cristalino cúbico de simetría O_h	29
6	Conjunto general (arriba) y conjunto cúbico (abajo) de orbitales $4f$, tomado de: (Monomole, s.f.)	30
7	Diagrama de correlación de espinores f , tomado de (Lukens et al., 2013)	36
8	Desdoblamiento de términos espectroscópicos generados por $4f^x$, tomado de (Brik & Ma, 2019).	38
9	Espectro de absorción del (NpF_6) gaseoso, tomado de (Steindler & Gerding, 1966).	39
10	Un octaedro donde se indica un eje de simetría C_4 y uno C_3	41
11	Diagrama de correlación de niveles de energía $E(\Gamma_7)$, $E(\Gamma_8)$, $E(\Gamma_{7'})$, $E(\Gamma_{8'})$ y $E(\Gamma_6)$ referido al estado fundamental Γ_7 y normalizado al estado más excitado Γ_6 para diferentes sistemas $nf^1(O_h)$	71

Lista de tablas

1	Orbitales f en su forma canónica, cartesiana y polar	21
2	Conjunto de orbitales nf en campo cristalino cúbico, las etiquetas δ , β y ϵ corresponden a las irreps T_{1u} , A_{2u} y T_{2u} , respectivamente, y se conocen como la notación de Bethe.	29
3	<i>Posición de los ligandos en coordenadas cartesianas y polares esféricas tomando el C_4 como eje z.</i>	42
4	<i>Posición de los ligandos en coordenadas cartesianas y polares esféricas tomando el C_3 como eje z.</i>	43
5	Armónicos esféricos Y_{6m} con m impar (valores evaluados para cada ligando). . . .	51
6	Armónicos esféricos Y_{6m} con m par (valores evaluados para cada ligando). . . .	52
7	Valores propios (energías) de la representación matricial $\hat{V}_{CF}(C_4)$ en la base de orbitales nf y simetría O_h	56
8	Vectores propios asociados a las representaciones matriciales H_1 , H_2 y H_3	59
9	Transiciones ópticas de sistemas $nf^1(O_h)$	70
10	Valores propios (energías) de las matrices H_1 y H_2 en la base de orbitales nf y simetría O_h	77
11	Valores propios (energías) de la matriz H_3 en la base de orbitales nf y simetría O_h	77
12	Valores propios (energías) de la representación matricial $\hat{V}_{CF}(C_3)$ para el sistema NpF_6 en la base de espinores $nf_{\frac{5}{2}}$ y $nf_{\frac{7}{2}}$ y simetría O_h calculados de manera numérica.	80

13	Comparación de las transiciones ópticas del NpF_6 medidas de manera experimental y calculadas	82
14	<i>Parte angular de los armónicos esféricos para $\ell = 4$ evaluados en las posiciones de cada ligando con respecto al eje C_3.</i>	92
15	<i>Parte angular de los armónicos esféricos para $\ell = 6$ evaluados en las posiciones de cada ligando con respecto al eje C_3.</i>	93

Lista de apéndices

Apéndice A.	Parte angular de los armónicos esféricos evaluados para el eje C_3	91
Apéndice B.	Armónicos esféricos para $\ell = 0, 2, 4$ y 6	94
Apéndice C.	Código Python	96

Resumen

Título: Extensión de la teoría relativista de campo cristalino a sistemas $nf^1(O_h)^*$

Autor: Andrés Felipe Peñaloza Avella^{**}

Palabras Clave: Teoría de Campo Cristalino, Teoría Relativista de Campo Cristalino, Lantánidos, Actínidos, RCFT

Descripción:

El desarrollo de la Teoría Relativista de Campo Cristalino (*Relativistic Crystal Field Theory*, RCFT) para sistemas con configuración electrónica nf^1 bajo simetría octaédrica (O_h) es fundamental debido a que, en los actínidos tempranos (como el Pa^{4+} o el U^{5+}) y en ciertos complejos de lantánidos, los electrones ocupan orbitales $5f$ o $4f$ que experimentan efectos relativistas directos e indirectos sumamente drásticos. A diferencia de lo que ocurre en las series tradicionales de transición $3d$, donde el acoplamiento espín-órbita es una perturbación menor que puede tratarse bajo el esquema clásico de Russell-Saunders, en los iones f^1 la constante de acoplamiento espín-órbita (ξ_{nf}) alcanza magnitudes del mismo orden o incluso superiores a las fuerzas electrostáticas del campo ligando (Dq). Esta paridad energética introduce un régimen de acoplamiento intermedio que rompe la validez de los números cuánticos orbitales y de espín convencionales (L y S), obligando a proyectar el Hamiltoniano sobre una base rigurosa de espinores de Dirac de cuatro componentes ($j = 5/2$ y $j = 7/2$) gobernada por las representaciones irreducibles del doble grupo del cubo (O'_h).

En este trabajo de grado se derivan expresiones analíticas cerradas para los niveles de energía resultantes en un entorno octaédrico, empleando el eje de simetría C_4 como eje de cuantización espacial. A partir de los 14 espinores atómicos de Dirac, se construyó y factorizó con éxito la representación matricial del potencial de campo ligando electrostático (mediante expansiones multipolares de cuarto y sexto orden), definiendo formalmente los parámetros radiales relativistas Dq y Fq . El análisis del espectro energético resultante resolvió de manera exacta las degeneraciones impuestas por el teorema de Kramers, mapeando la evolución de los dobletes $\Gamma_6, \Gamma_7^\pm$ y los cuartetos $\Gamma_8^\pm$. Finalmente, los diagramas de correlación generados demostraron una excelente correspondencia con los espectros ópticos experimentales reportados para sistemas de prueba como el CsUF_6 y el PaCl_6^{2-} .

*Trabajo de Grado

**Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Director: Jhon Fredy Pérez Torres. Doctor en Química Teórica.

Abstract

Title: Extension of relativistic crystal field theory to $nf^1(O_h)$ systems*

Author: Andrés Felipe Peñaloza Avella**

Key Words: Crystal Field Theory, Relativistic Crystal Field Theory, Lanthanides, Actinides, RCFT

Description:

The development of the Relativistic Crystal Field Theory (RCFT) for chemical systems with an nf^1 electronic configuration under octahedral (O_h) symmetry is fundamental due to the severe direct and indirect relativistic effects experienced by electrons occupying $5f$ or $4f$ orbitals in early actinides (such as Pa^{4+} or U_5^+) and certain lanthanide complexes. Unlike traditional $3d$ transition series, where spin-orbit coupling acts as a minor perturbation that can be adequately addressed within the non-relativistic Russell-Saunders framework, in f^1 ions the spin-orbit coupling constant (ξ_{nf}) reaches magnitudes that are comparable to or even greater than the electrostatic crystal field forces (Dq). This energetic parity introduces an intermediate coupling regime that invalidates traditional orbital and spin quantum numbers (L and S), thereby demanding the projection of the crystal field Hamiltonian onto a rigorous basis of four-component Dirac spinors ($j = 5/2$ and $j = 7/2$) governed by the irreducible representations of the double cubic point group (O'_h).

In this undergraduate thesis, closed analytical expressions are derived for the energy levels arising in an octahedral environment, employing the C_4 symmetry axis as the spatial quantization axis. Starting from the 14 atomic Dirac spinors, the matrix representation of the electrostatic crystal field potential was successfully constructed and factorized through fourth- and sixth-order multipole expansions, formally defining the relativistic radial parameters Dq and Fq . The resulting energy spectrum analysis precisely resolved the degeneracies imposed by Kramers' theorem, mapping the evolution of the Γ_6 and $\Gamma_7^\pm$ doublets alongside the $\Gamma_8^\pm$ quartets. Finally, the generated correlation diagrams demonstrated an excellent agreement with experimental optical spectra reported for benchmark systems such as CsUF_6 and PaCl_6^{2-} .

*Degree Work

**Faculty of Sciences. School of Chemistry. Director: Jhon Fredy Pérez Torres. PhD in Theoretical Chemistry.

Introducción y justificación

Es imposible imaginar nuestra vida actual sin los asombrosos avances brindados por la ciencia y la tecnología, dispositivos como láseres, diodos emisores de luz (LED) o centelladores tienen diversos elementos en las entrañas de sus componentes, entre esos, elementos de tierras raras, tal como europio, gadolinio, cerio, etc. (Brik & Ma, 2019), por otro lado, los actínidos son imprescindibles para la producción de energía nuclear. Todos estos elementos pertenecen al bloque f de la tabla periódica y son necesarios para el desarrollo de futuras tecnologías como líquidos de espín cuántico (*Quantum Spin Liquid*, QSL por sus siglas en inglés) (Jang & Motome, 2024; Ramanathan et al., 2024), por tanto, es necesario seguir investigando sobre ellos, prueba de esto es la cantidad de literatura al respecto: libros, artículos e incluso *Journals*, como el *Journal of Rare Earths*. Los complejos de metales de transición interna hacen parte de muchas de estas herramientas, por lo cual, el estudio y aplicación de sus propiedades electrónicas, ópticas y magnéticas es de interés actual, incluso, si la teoría que se desarrolló para estudiar estos sistemas tiene casi 100 años (H. Bethe, 1929), según la teoría de campo cristalino (*Crystal Field Theory*, CFT por sus siglas en inglés) los orbitales nf , previamente degenerados, en un ambiente octaédrico se desdoblan en tres nuevos conjuntos de orbitales, por tanto, es de esperarse que solo se presenten dos transiciones $f \leftarrow f$. De hecho, se presentan cuatro transiciones $f \leftarrow f$, el fracaso de la CFT se debe a que utiliza la teoría cuántica de Schrödinger como base de trabajo, la cual es una teoría no relativista. Actualmente es bien sabido que conforme aumenta el número atómico de los elementos, los efectos relativistas son imperativos a tomar en cuenta para hacer una mejor descripción de estos elementos, sus compuestos y de sus propiedades ópticas, electrónicas, magnéticas, entre otras, (Nanni, 2023). Esta es la razón por la cual la CFT no funciona nada bien para metales de la tercera serie de tran-

sición y muy bien para los metales de la primera serie, donde el acoplamiento espín-órbita es una perturbación menor que puede tratarse bajo el esquema no relativista de Russell-Saunders. Para los sistemas nf^1 la constante de acoplamiento espín-órbita (ξ_{nf}) alcanza magnitudes del mismo orden o incluso superiores a las fuerzas electrostáticas del campo ligando, reflejadas en los parámetros de campo cristalino. Esta paridad energética introduce un régimen de acoplamiento intermedio que rompe la validez de los números cuánticos de momento angular orbital y de espín (L y S), obligando a proyectar el Hamiltoniano de campo cristalino sobre una base rigurosa de espinores de Dirac ($j = 7/2$ y $j = 5/2$), un objeto matemático de cuatro componentes mucho más abstracto que la función de onda de Schrödinger. Esta descripción requiere las representaciones irreducibles del grupo doble, (O_h^*) para los sistemas octaédricos (Kaltsoyannis, 1997). La teoría que describe a los complejos y tiene como base la teoría de Dirac se denomina Teoría Relativista de Campo Cristalino (*Relativistic Crystal Field Theory*, RCFT por sus siglas en inglés); esta teoría, entre otras, permite modelar con mayor precisión las transiciones ópticas de las multiplicidades perturbadas.

En la teoría cuántica no relativista los orbitales atómicos son las soluciones a la ecuación de Schrödinger, además, los electrones son descritos por la función de onda $\psi_{n\ell m}(r\theta\phi)$, donde n , ℓ y m son los números cuánticos que representan el estado del electrón, mientras que $(r\theta\phi)$ son las coordenadas polares esféricas; o sea, los orbitales son la función de onda una vez se han especificado las coordenadas espaciales del electrón. Se dice que el electrón está ocupando el orbital $\psi_{n\ell m}$. El principio de exclusión de Pauli nos dice que solo dos electrones pueden ocupar un orbital si y solo si poseen espines opuestos. Para cada nivel de energía n existen n subniveles, por ejemplo, para $n = 4$, se tienen los subniveles $4s$, $4p$, $4d$ y $4f$ (cada subnivel está representado por el número cuántico ℓ), a su vez, cada subnivel contiene un número determinado de orbitales, para cualquier subnivel nf ($\ell = 3$) hay 7 orbitales f (el número de orbitales de una subcapa

corresponde a $2\ell + 1$). En la teoría de Schrödinger los orbitales de un mismo subnivel se encuentran degenerados, o sea, los siete orbitales f tienen la misma energía. En los cursos de química nos familiarizamos bastante con estos conceptos debido a que gran parte de la química se describe muy bien con esta teoría. Sin embargo, ciertos fenómenos, como el acoplamiento espín-órbita, no pueden ser descritos por la teoría de Schrödinger sin ser modificada. En cambio, la teoría de Dirac que es completamente relativista incluye estos efectos desde el principio. Así, la ecuación de Dirac (Dirac, 1928) representa un esquema viable para trabajar con elementos que presentan efectos relativistas, como lo son los elementos con electrones nf que son el objeto de estudio de este trabajo de investigación. En la teoría de Dirac las funciones de onda se llaman espinores u orbitales de Dirac, análogos a los orbitales en la ecuación de Schrödinger. Para describir el estado de un electrón con esta teoría se necesitan los números cuánticos n , j y m_j . j se conoce como número cuántico del momento angular total y toma los valores $\ell - s$ y $\ell + s$, donde ℓ es el número cuántico correspondiente al momento angular orbital, mientras que s es el número cuántico asociado al espín. Para los electrones en una subcapa relativista nf se tienen dos conjuntos de espinores, los $nf_{5/2}$ y $nf_{7/2}$, hay seis espinores que pueden albergar seis electrones en la subcapa $nf_{5/2}$ ($m_j = -5/2, -3/2, -1/2, +1/2, +3/2, +5/2$) y ocho espinores que pueden albergar ocho electrones en la subcapa $nf_{7/2}$ ($m_j = -7/2, -5/2, -3/2, -1/2, +1/2, +3/2, +5/2, +7/2$). Los espinores que comparten un mismo número cuántico j tienen la misma energía, luego los espinores $nf_{5/2}$ y $nf_{7/2}$ tienen diferentes energías, siendo $nf_{5/2}$ los de menor energía (McKelvey, 1983).

En este proyecto se dio el primer paso hacia la extensión de la teoría relativista de campo cristalino a los elementos del bloque f de la tabla periódica al derivarla para los sistemas hexacoordinados $nf^1 (O_h)$. Para eso se partió del Hamiltoniano de Dirac y sus vectores propios que satisfacen la ecuación de valores propios independiente del tiempo. Junto a las herramientas del ál-

gebra lineal se llegaron a expresiones de energía y vectores propios de sistemas $nf^1 (O_h)$ descritas por parámetros de campo cristalino completamente relativistas. Lo desarrollado se comparó con medidas experimentales reportadas en la literatura. Por último, los resultados obtenidos pueden ser extendidos a propiedades magnéticas de estos sistemas para complementar lo desarrollado, así como extender a diferentes geometrías o considerar más de un electrón.

1 Estado del Arte

1.1 Estudio de las propiedades ópticas y magnéticas de los sistemas nf^x usando la teoría de campo cristalino

En 1929 Hans Bethe dio inicio a la teoría de campo cristalino con su famoso artículo *Termaufspaltung in Kristallen*, donde aplicando teoría de grupos a la reciente teoría cuántica, desarrollada a mediados de 1920, demostró que los niveles energéticos de un átomo libre se dividen en nuevos términos espectroscópicos al situar el átomo en una red cristalina (H. Bethe, 1929). En este artículo Bethe demostró que los términos para $\ell = 0$ y $\ell = 1$ no se dividen en presencia de un potencial cúbico, este artículo se puede encontrar traducido al inglés (H. A. Bethe, 2000). W.G. Penney y R. Schlapp en 1932 encontraron que a temperaturas ordinarias kT es del mismo orden de energía que el desdoblamiento producido por el campo cristalino en sales de neodimio y praseodimio y, que el comportamiento de la susceptibilidad paramagnética se describe mejor en un amplio rango de temperaturas por la ley de Curie-Weiss que por la ley de Curie (Penney & Schlapp, 1932). Varios años después, la teoría del campo cristalino fue aplicada para estudiar las propiedades magnéticas de compuestos de elementos de tierras raras ($4f$) en sistemas de geometría C_{3h} por Ralph J. Elliott en 1953 (Elliott, 1953). C. J. Ballhausen estudió el efecto del campo

cristalino en sistemas $5f^1$ y $5f^2$ en 1972, contrario a los lantánidos, para los actínidos el desdoblamiento causado por el campo cristalino es equiparable al acoplamiento espín-órbita, sobre todo para sistemas en geometría O_h , para sistemas tetraédricos la energía de los estados resultantes es muy similar a las del ion libre (Ballhausen, 1972). También se determinó que los parámetros de campo cristalino son muy sensibles a cambios en la constante de acoplamiento espín-órbita, ξ . Durante la década de los 50 y 60 se publicaron diversos artículos que estudiaron a través de la teoría de campo cristalino compuestos de la serie de los lantánidos y actínidos, tanto así, que en 1971 se publicó un *review* titulado *Theory of Lanthanide Crystal Fields* por D. J. Newman (Newman, 1971). En 1936 J. H. Van Vleck exhibe su preocupación por entender los espectros de elementos de tierras raras en sólidos, problema al cual Van Vleck se refirió como rompecabezas (van Vleck, 1937). En este estudio analizó posibles mecanismos por los cuales se producen las estrechas bandas de los espectros de compuestos de elementos de tierras comparando intensidades teóricas con información experimental; susceptibilidades paramagnéticas y calores específicos. Determinó que el campo cristalino mezcla los estados de diferente paridad, lo que permite las transiciones en un principio prohibidas; también, concluyó que las estrechas bandas de los espectros se debe a que los electrones $4f$ se encuentran apantallados por los orbitales más externos. Eisenstein y Pryce se encargaron de estudiar el hexafluoruro de neptunio en 1960 (Eisenstein & Pryce, 1960). Para explicar la susceptibilidad paramagnética, el espectro de absorción y el espectro EPR desarrollaron un modelo teórico donde consideraron a la molécula en una geometría octaédrica y con un único electrón $5f$. La mayoría de las propiedades del NpF_6 se explicaron por transiciones $5f \leftarrow 5f$, por efectos del campo ligando y el acoplamiento espín-órbita, sin embargo, ningún efecto por sí solo pudo ajustarse a los datos experimentales y sugirieron considerar otros fenómenos como la covalencia, el acoplamiento vibrónico y la fuerza de Coriolis. Un importante estudio de las propiedades ópti-

cas del hexafluoruro de uranio y cesio (CsUF_6), sistema donde el uranio (V) se puede considerar en geometría O_h , utilizando la teoría de campo cristalino fue realizado por M. J. Reisfeld y G. A. Crosby en 1964 (Reisfeld & Crosby, 1965). Calcularon la constante de acoplamiento espín-órbita, los parámetros de campo cristalino y definieron la separación del campo cristalino en términos de un parámetro Θ y uno Δ a partir de los espectros de absorción a temperatura ambiente (298 K) y enfriando la muestra con nitrógeno líquido a 75 K. Determinaron que el estado fundamental del ion U^{5+} en un campo de simetría octaédrica es Γ_7 (o a_{2u}).

En la línea de las metodologías basadas en la teoría del funcional de la densidad (DFT), destacan los aportes pioneros de Kaltsoyannis y colaboradores en el estudio de sistemas nf^1 . En su primer trabajo, Kaltsoyannis y Bursten (Kaltsoyannis & Bursten, 1995) aplicaron la variante discreta relativista DV- $X\alpha$ para determinar la estructura electrónica y las energías de transición óptica de hexahaluros octaédricos nf^1 (PaX_6^{2-} , UX_6^- y NpF_6), identificando la contribución covalente de los orbitales $5f$ y $6d$. Posteriormente, extendieron este análisis a complejos organometálicos como $[Ce(\eta-C_5H_5)_3]$, $[Th(\eta-C_5H_5)_3]$ y $[Pa(\eta-C_8H_8)_2]$ (Kaltsoyannis & Bursten, 1997), demostrando cómo la desestabilización relativista del subnivel $5f$ desplaza la configuración fundamental del torio a un estado $6d^1$ y modifica sustancialmente las transiciones $f \rightarrow d$. Finalmente, Kaltsoyannis (Kaltsoyannis, 1998) refinó el cálculo de las transiciones ópticas $f \rightarrow f$ en la serie PaX_6^{2-} mediante la optimización del parámetro α en funcionales de intercambio local $X\alpha$, logrando una concordancia cuantitativa inferior a 200 cm^{-1} con respecto a los datos experimentales.

Por otra parte, Gendron y colaboradores (Gendron et al., 2014) consolidaron una aproximación moderna basada en la parametrización de modelos de campo cristalino a partir de cálculos relativistas *ab initio* multiconfiguracionales (CASSCF/CASPT2 con interacción de estados espín-órbita) en complejos de neptunilo(VI). Este enfoque permite mapear la estructura electrónica mul-

tielectrónica sobre un hamiltoniano efectivo de campo cristalino para racionalizar los factores g espectroscópicos y la anisotropía magnética. En contraste con el enfoque molecular de DFT empleado por Kaltsoyannis y el esquema de extracción numérica de parámetros de Gendron, el presente trabajo aborda la extensión de la teoría relativista de campo cristalino a sistemas nf^1 en simetría octaédrica (O_h) desde un marco formal y analítico, resolviendo explícitamente el operador de campo cristalino e integrando el acoplamiento espín-órbita mediante la representación matricial de espinores.

1.2 Experiencia desarrollada en el grupo de bioquímica teórica

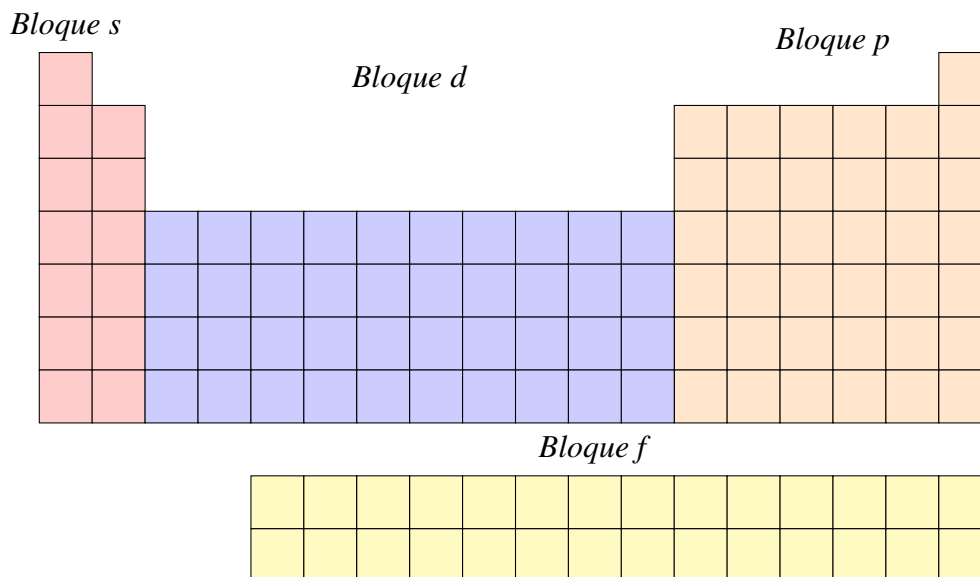
En los últimos años en el Grupo de Bioquímica Teórica se ha desarrollado un marco teórico completamente relativista, tomando como punto de partida la ecuación de Dirac independiente del tiempo y los elementos (espinores de Dirac) que satisfacen la ecuación de valores propios. Motivado por las inconsistencias experimentales del espectro de absorción y la susceptibilidad paramagnética con respecto a lo que predice la teoría de campo ligando para el hexafluoruro de renio y otros sistemas de metales de la tercera serie de transición, el grupo decide trabajar a partir de orbitales de Dirac que incluyen desde el principio toda clase de efectos relativistas relacionados al electrón. En el 2024 se estudiaron las propiedades ópticas (Pérez-Torres, 2024) de estos sistemas, en el 2025 y 2026 las propiedades magnéticas (González-Barajas et al., 2026; Pérez-Torres, 2025b). Un logro de este trabajo fue el desarrollo de expresiones analíticas para extraer los parámetros de campo ligando a partir de mediciones experimentales, así como la reconstrucción de la teoría no relativista a partir de este marco teórico desarrollado; lo que también permite conectar la teoría de campo ligando con cálculos relativistas *ab initio*.

2 Marco Teórico

2.1 Lantánidos y actínidos

Figura 1

División esquemática de la tabla periódica en bloques s, p, d y f.



Los elementos que contienen electrones nf en su capa de valencia son aquellos que se encuentran en el bloque f de la tabla periódica, en la figura 1 se puede observar el diagrama esquemático de la tabla periódica. Estos elementos comprenden dos filas de 14 elementos cada una, la primera fila corresponde a los lantánidos que, son los 14 elementos siguientes al lantano (^{57}La), donde los 14 electrones $4f$ se añaden sucesivamente, y previos al hafnio (^{72}Hf). Mientras que los actínidos, análogos a los lantánidos, son los elementos en los cuales los 14 electrones $5f$ se añaden sucesivamente, los actínidos se encuentran entre el actinio (^{89}Ac) y el rutherfordio (^{104}Rf) (Kaltsoyannis & Scott, 1999). En la figura 2 se puede observar el símbolo químico de los 28 elementos que conforman el bloque f de la tabla periódica.

Figura 2*Elementos lantánidos y actínidos con su correspondiente número atómico.*

Ce 58	Pr 59	Nd 60	Pm 61	Sm 62	Eu 63	Gd 64	Tb 65	Dy 66	Ho 67	Er 68	Tm 69	Yb 70	Lu 71
Th 90	Pa 91	U 92	Np 93	Pu 94	Am 95	Cm 96	Bk 97	Cf 98	Es 99	Fm 100	Md 101	No 102	Lr 103

La historia de los lantánidos (Ln) comienza en 1794 cuando Johan Gadolin obtuvo óxidos de un mineral (hoy llamado gadolinita) que consiguió de Ytterby, una villa cercana a Estocolmo. No mucho tiempo después M.H. Klaproth y, de manera independiente, J.J. Berzelius y W. Hisinger, obtuvieron ceria, una mezcla de óxidos del mineral llamado cerita. Fue durante el periodo de 1839-1843 que C.G. Mosander resolvió la mezcla de óxidos que se habían obtenido anteriormente; de ceria obtuvo óxidos de cerio, lantano, praseodimio, neodimio, samario, europio y gadolinio; de la gadolinita obtuvo óxidos de erbio, ytrio y terbio. Para 1907 se conocían óxidos de los 13 lantánidos, no fue hasta 1947 que se descubrió el prometio en experimentos de fisión con uranio-235; naturalmente hay una cantidad despreciable de prometio en la corteza terrestre (Szabadváry, 1988). Históricamente se ha conocido a los lantánidos como “tierras raras” o “elementos de tierras raras”, sin embargo, otros elementos como el itrio y el escandio también son considerados elementos de tierras raras, así mismo, los lantánidos se encuentran con relativa gran abundancia en la corteza terrestre, no son tan escasos como de hecho lo son muchos elementos de la tercera serie de transición (Jones, 2001). El estado de oxidación más estable, en solución acuosa y en muchos compuestos, entre estos elementos es el estado +3, sin embargo, ciertos elementos poseen otros estados de oxidación característicos como es el caso del Ce^{+4} . La mayoría de estos elementos son reactivos; poseen un amplio rango de números de coordinación (generalmente entre 6 y 12); no forman enlaces múltiples ($\text{Ln}=\text{O}$); la configuración electrónica de los iones Ln^{+3} es $[\text{Xe}]4f^n$ en

estas especies los orbitales $4f$ no participan directamente en los enlaces, debido a que están apantallados por los orbitales $5s^2$ y $5p^6$, por la misma razón el campo cristalino genera un desdoblamiento muy pequeño y se puede tratar como una perturbación; acotando, sus espectros electrónicos son complicados, el ambiente químico poco afecta los espectros y aparecen características bandas estrechas (S. Cotton, 2006). Una tendencia marcada en estos elementos es la reducción del radio atómico e iónico de los iones Ln^{+3} conforme aumenta el número atómico en la serie de los lantánidos, esta tendencia se conoce como contracción lantánida; los electrones $4f$ apantallan muy poco a los orbitales más externos, $5s$ y $5p$, por lo cual la carga efectiva aumenta y el radio atómico y catiónico disminuye. Esta tendencia se cumple de forma uniforme para el radio iónico, en cambio, para el radio atómico hay dos casos anómalos, el europio y el iterbio. Contrario a como su nombre lo indica, este efecto no es único de los lantánidos e incluso afecta la química de otros elementos, como los de la tercera serie de transición (Bart, 2023). También, este efecto es en gran parte responsable de que la química y propiedades de los lantánidos sea muy similar, lo que contribuyó a su demorada y complicada separación e identificación (S. Cotton, 2006). Por lo que se refiere a los actínidos, todos los isótopos de esta serie son radiactivos; el uranio, protactinio y torio son los únicos de estos elementos que se encuentran en la corteza terrestre de manera natural. En 1789 M.H. Klaproth descubrió que la pecblenda contenía óxidos de un elemento al cual llamó uranio, 39 años después J.J. Berzelius obtuvo torio a partir de torita proveniente de Noruega, el protactinio fue descubierto por K. Fajans y O. Göhring en 1913 como parte de los productos de decaimiento radiactivo de uranio-238, ${}^{234}_{91}\text{Pa}$ fue el isótopo descubierto, el cual tiene una vida media de 6.7 horas; tres años después O. Hahn, L. Meitner, P. Soddy, y J.A. Cranston identificaron el isótopo ${}^{231}_{91}\text{Pa}$ que tiene una vida media de 32760 años. Los otros 11 elementos actínidos, del neptunio al laurencio, se han sintetizado a partir de reacciones nucleares y se conocen como elementos trans-

uránicos; G.T. Seaborg fue uno de los principales autores en esa misión. Para 1971 ya se conocían los 14 actínidos (Greenwood & Earnshaw, 1997; Kaltsoyannis & Scott, 1999). Para conocer más de estos elementos artificiales puede consultar *The Elements Beyond Uranium* de Glenn T. Seaborg y Walter D. Loveland. Con respecto a la química de los actínidos (An), la mayoría son elementos reactivos, electropositivos, se oxidan al contacto con el aire y algunos son pirofóricos (F. A. Cotton & Wilkinson, 2005). Los primeros actínidos (del torio al plutonio) exhiben una mayor variedad de estados de oxidación donde el estado +3 no es el más estable en solución acuosa, esto recuerda la química de los elementos de transición. Mientras que, los elementos del final de la serie (del americio al laurencio) son más parecidos a los lantánidos y su estado de oxidación más estable en solución acuosa es +3. Una de las grandes diferencias con los lantánidos es que los orbitales $5f$ se encuentran menos apantallados por los orbitales más externos ($6s$ y $6p$), lo que permite que estén más disponibles para enlaces y son más afectados por los ligandos o puntos en redes cristalinas. Los iones An^{+3} tienen una configuración electrónica $[Rn]5f^n$. Al igual que los lantánidos prefieren estar altamente coordinados y en sus especies iónicas también se evidencia una contracción continua de su radio iónico.

Estos 16 elementos químicos se pueden encontrar en los siguientes minerales: monacita que contiene en su mayoría cerio, praseodimio, lantano, neodimio, torio y otros lantánidos del principio de la serie; cerita y bastnasita que contienen mayoritariamente cerio; xenotima que contiene iterbio, erbio y lantánidos del final de la serie; otros minerales que son fuente de elementos de tierras raras son la allanita, euxenita, itrialita y fluorita. Con respecto al uranio y torio se pueden encontrar en la torita, uraninita, torianita, cofinita, entre otros (S. Cotton, 2006; Reimann & de Caritat, 1998). En Colombia se han identificado diferentes de estos elementos en sedimentos por el Servicio Geológico Colombiano (Servicio Geológico Colombiano, s.f.) Por último, los siete

orbitales nf canónicos se pueden representar según aparecen en la Tabla 1, esa representación se conoce como el ensamble general.

Tabla 1

Orbitales f en su forma canónica, cartesiana y polar

Combinación canónica	Forma polinomial	$Y_{\ell m}(\theta, \phi)$
$Y_{30}(\theta, \phi)$	$z(5z^2 - 3r^2)$	$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{7}{\pi}} (5 \cos^3 \theta - 3 \cos \theta)$
$\frac{Y_{3-1}(\theta, \phi) - Y_{3+1}(\theta, \phi)}{\sqrt{2}}$	$x(5z^2 - r^2)$	$\frac{1}{8}\sqrt{\frac{42}{\pi}} \sin \theta (5 \cos^2 \theta - 1) \cos \phi$
$\frac{Y_{3-1}(\theta, \phi) + Y_{3+1}(\theta, \phi)}{i\sqrt{2}}$	$y(5z^2 - r^2)$	$\frac{1}{8}\sqrt{\frac{42}{\pi}} \sin \theta (5 \cos^2 \theta - 1) \sin \phi$
$\frac{Y_{3+2}(\theta, \phi) + Y_{3-2}(\theta, \phi)}{\sqrt{2}}$	$z(x^2 - y^2)$	$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{105}{\pi}} \sin^2 \theta \cos \theta \cos 2\phi$
$\frac{Y_{3+2}(\theta, \phi) - Y_{3-2}(\theta, \phi)}{i\sqrt{2}}$	xyz	$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{105}{\pi}} \sin^2 \theta \cos \theta \sin 2\phi$
$\frac{Y_{3-3}(\theta, \phi) - Y_{3+3}(\theta, \phi)}{\sqrt{2}}$	$x(x^2 - 3y^2)$	$\frac{1}{8}\sqrt{\frac{70}{\pi}} \sin^3 \theta \cos 3\phi$
$\frac{Y_{3-3}(\theta, \phi) + Y_{3+3}(\theta, \phi)}{i\sqrt{2}}$	$y(3x^2 - y^2)$	$\frac{1}{8}\sqrt{\frac{70}{\pi}} \sin^3 \theta \sin 3\phi$

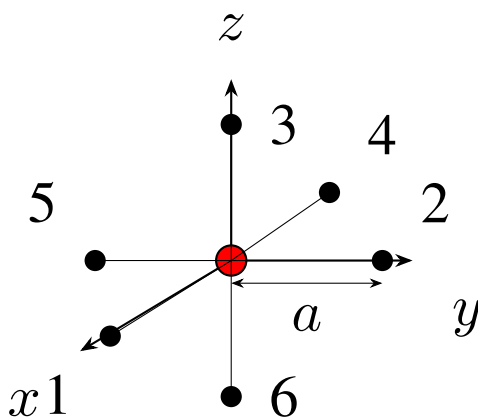
2.2 Teoría de campo cristalino no relativista para sistemas de electrones nf en campo octaédrico

Un complejo de coordinación se puede representar como un átomo central rodeado por átomos, moléculas o iones, los llamados ligandos, ver figura 3, este conjunto de átomo central y ligandos se suele llamar entidad de coordinación (International Union of Pure and Applied Chemistry, 2025). Dicho de otra manera, se puede interpretar que el átomo central, que generalmente es un catión metálico, se comporta como un ácido de Lewis (un aceptor de electrones) y los ligandos como una base de Lewis (donadores de un par de electrones) (Aziz et al., 2025; Ballhausen, 1962). Las entidades de coordinación se pueden estudiar mediante la teoría de campo cristalino, la cual predice los conjuntos de orbitales que se obtienen a partir de la pérdida de la degenerancia de los

orbitales de un ion libre, el cual, ahora embebido en una red cristalina se encuentra perturbado. La disposición de los vecinos (ligandos o puntos en una red cristalina) dota la entidad de coordinación de una geometría que, mediante la teoría de grupos, es la que permite predecir el desdoblamiento de los orbitales previamente degenerados. La idea principal de la teoría de campo cristalino fue propuesta por Becquerel en 1929 y desarrollada en ese mismo año por Hans Bethe (Ballhausen, 1962; F. A. Cotton, 1991).

Figura 3

Un ion central (círculo rojo) rodeado por seis cargas puntuales (ligandos) a una distancia a .

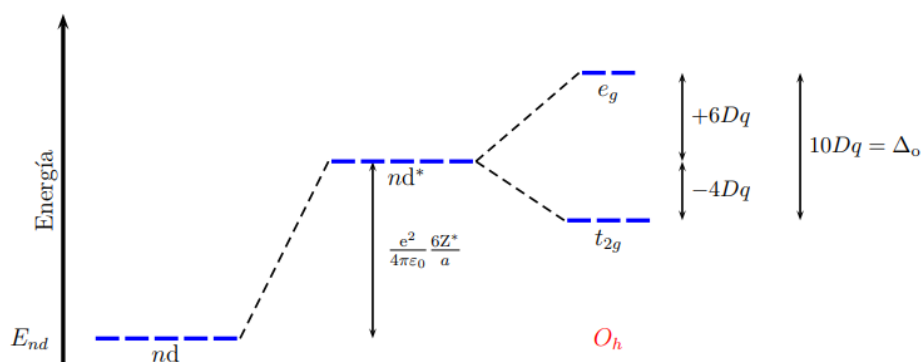


La teoría desarrollada por Bethe considera la interacción de los ligandos con el átomo central como una interacción netamente electrostática, no obstante, en complejos moleculares existe una covalencia entre los electrones de los ligandos y los del metal, formando orbitales moleculares, los cuales son descritos por la teoría del orbital molecular; la teoría de campo ligando trata las entidades de coordinación de este tipo. Comúnmente se utiliza campo ligando para referirse a complejos donde hay cero o algún grado de covalencia (Figgis & Hitchman, 2000). El potencial generado por los ligandos alrededor del átomo central rompe la simetría esférica de este; además, la disposición espacial de los ligandos confiere al complejo de coordinación una nueva simetría que repercute en las propiedades ópticas, magnéticas, entre otras, del complejo. Otra forma de ver esto

mismo es considerando que los ligandos son una perturbación para el metal central, por tanto, este problema se puede abordar empleando teoría de las perturbaciones (Ballhausen, 1962). En resumen, la teoría de campo cristalino estudia como la geometría de las especies vecinas (los llamados ligandos) a un ion metálico central, en una red cristalina, generan un potencial electrostático que rompe la geometría esférica de este, alterando las propiedades de metal. Aunque nuestro interés en este proyecto son los sistemas con electrones nf^1 , la teoría de campo ligando ha sido extendida en mayor medida para los metales de transición, sistemas con electrones nd , por lo cual, se puede tomar como ejemplo para exponer la idea anterior:

Figura 4

Desdoblamiento del nivel de energía E_n de orbitales nd debido a un campo octaédrico. Los nuevos orbitales $nd(t_{2g})$ y $nd(e_g)$ forman, respectivamente, una base para las representaciones irreducibles T_{2g} Y E_g del grupo puntual O_h . Tomado de <https://gbqtuis.github.io/jfpt/ic.html> Pérez-Torres, 2025a



La figura 4 se conoce como diagrama de división de campo cristalino en geometría octaédrica para orbitales d . En la primera parte del diagrama se observan los cinco orbitales d degenerados; en ese punto no hay ligandos que perturben al ion central (es un átomo libre). En la segunda y tercera parte del diagrama ya existe la perturbación y los cinco orbitales nd se desestabilizan en igual medida, seguido, 3 orbitales nd (xy , yz y xz) se estabilizan y los dos orbitales nd restantes (z^2 y $x^2 - y^2$) se desestabilizan; estos dos últimos pasos no son separables *per se*; el primer conjunto

de orbitales recibe la etiqueta t_{2g} y el segundo conjunto e_g , estas nuevas etiquetas provienen de la teoría de grupos e indican que ahora esos orbitales forman una base de las representaciones irreducibles T_2 y E , respectivamente, el subíndice “ g ” refleja la paridad de los orbitales d . Para terminar, la energía de esos conjuntos es $E(t_{2g}) = -4Dq$ y $E(e_g) = +6Dq$, donde Dq es el parámetro de campo cristalino para orbitales d en campo (O_h); este parámetro contiene información tanto de los ligandos como del metal central (Ballhausen, 1972; Sugano et al., 1970). Como se indicó previamente, los ligandos se pueden tratar como una perturbación que no depende del tiempo y, por tanto, se pueden describir los estados de la entidad de coordinación con base en los estados propios del metal, para el cual conocemos todos sus estados, ver ecuación 1.

$$\hat{\mathcal{H}}_0|\psi\rangle = E_0|\psi\rangle \quad (1)$$

La ecuación anterior se conoce como la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo. $\hat{\mathcal{H}}_0$ es el Hamiltoniano que permite extraer los valores esperados de la energía a sus autoestados ($|\psi\rangle$), los cuales son los orbitales una vez se han especificado las coordenadas espaciales ($r\theta\phi$) de la función de onda para el electrón. La función de onda que representa los orbitales de Schrödinger tiene la siguiente forma

$$\psi_{n\ell m}(r\theta\phi) = R_{n\ell}(r)Y_{\ell m}(\theta\phi) = \langle r\theta\phi | \psi_{n\ell m} \rangle \quad (2)$$

con n , ℓ , y m los números cuánticos que determinan el estado del electrón. n es el número cuántico principal que determina la energía y tamaño del orbital, ℓ representa el número cuántico momento angular orbital y da lugar a la forma de los orbitales y m es la proyección del momento angular sobre el eje z que da la orientación espacial del orbital. Como se observa, la ecuación 2 se puede

separar en dos términos, $R_{n\ell}(r)$ que contiene la parte radial del orbital y $Y_{\ell m}(\theta\phi)$ que contiene la parte angular del orbital. Las funciones $Y_{\ell m}(\theta\phi)$ se conocen como los armónicos esféricos (Figgis & Hitchman, 2000). Ahora, tomando en cuenta el potencial de campo cristalino ($\hat{\mathcal{H}}_{CF}$), que también se puede escribir como ($V_{CF}(\vec{r})$), las funciones que diagonalizan el Hamiltoniano total ($\hat{\mathcal{H}}_0 + \hat{\mathcal{H}}_{CF}$) resulta de la siguiente ecuación de valores propios

$$(\hat{\mathcal{H}}_0 + \hat{\mathcal{H}}_{CF})\psi'_j(r\theta\phi) = E'_j\psi'_j(r\theta\phi) \quad (3)$$

No obstante podemos expresar $\psi'_j(r\theta\phi)$ como una combinación lineal de las funciones de onda $\psi_{n\ell m}(r\theta\phi)$, esto resulta muy útil porque conocemos dichas funciones,

$$\psi'_j(r\theta\phi) = \sum_m c_{jm}\psi_{n\ell m}(r\theta\phi) \quad (4)$$

Considerando el Hamiltoniano total para los electrones nf

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_0 + \hat{\mathcal{H}}_{ee} + \hat{\mathcal{H}}_{SO} + \hat{\mathcal{H}}_{CF} \quad (5)$$

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \frac{Ze^2}{r_i} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_i \xi(r_i) \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{s}_i + \hat{\mathcal{H}}_{CF} \quad (6)$$

En la ecuación 6 el primer y segundo término ($\hat{\mathcal{H}}_0$) representan la energía cinética de los electrones y el potencial atractivo entre el núcleo y los electrones, respectivamente, el tercer término ($\hat{\mathcal{H}}_{ee}$) la repulsión Coulómbica entre los electrones y el cuarto término ($\hat{\mathcal{H}}_{SO}$) representa la interacción espín-órbita Ballhausen, 1962. Ahora bien, para sistemas nf^1 , como solo hay un electrón f el término de la interacción electrostática $e^- - e^-$ se puede cancelar y el acoplamiento espín-órbita

se puede incluir después de obtener los orbitales de campo ligando (Pérez-Torres, 2024); para los lantánidos este término es mayor que el potencial generado por los ligandos y para los actínidos el $\mathcal{H}_{CF}$ es aproximadamente del mismo orden que $\mathcal{H}_{SO}$. En cuanto a calcular el potencial de campo cristalino en geometría octaédrica, $\mathcal{H}_{CF}$, se debe considerar el potencial generado por cada ligando o punto en la red cristalina, los cuales se pueden pensar como los vértices del octaedro que forma el complejo

$$\hat{\mathcal{H}}_{CF} = V(\vec{r}) = \sum_{i=1}^6 \frac{Z_i e^2}{|\vec{R}_i - \vec{r}|} \quad (7)$$

Para facilitar las operaciones de más adelante se utiliza la expansión multipolar que expande el inverso de la distancia entre dos puntos cualesquiera del espacio, esta expresión está en términos de los armónicos esféricos.

$$\frac{1}{r_i} = \frac{1}{|\vec{R}_i - \vec{r}|} = \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{+\ell} \frac{4\pi}{2\ell+1} \frac{r_{<}^{\ell}}{r_{>}^{\ell+1}} Y_{\ell m}(\theta, \phi) Y_{\ell m}^*(\theta_i, \phi_i) \quad (8)$$

donde $r_{<}$ es la distancia entre el metal y su electrón f . $r_{>}$ es la distancia metal-ligando (la posición de los ligandos se considera fija en el espacio), $Y_{\ell m}(\theta, \phi)$ es un armónico esférico evaluado en las coordenadas del electrón del metal central, y $Y_{\ell m}^*(\theta_i, \phi_i)$ el es complejo conjugado del armónico esférico evaluado en las coordenadas de cada ligando. Combinando la ecuación 7 y 8 se obtiene un potencial en términos de los armónicos esféricos y se toma al metal central como origen del sistema de referencia.

$$\hat{\mathcal{H}}_{CF} = V(\vec{r}) = \sum_{i=1}^6 \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{+\ell} \frac{Z_i e^2 4\pi}{2\ell+1} \frac{r_{<}^{\ell}}{r_{>}^{\ell+1}} Y_{\ell m}(\theta, \phi) Y_{\ell m}^*(\theta_i, \phi_i) \quad (9)$$

La expresión 9 es válida para cualquier sistema hexacoordinado, sin embargo, como el objeto de

estudio en este proyecto son los sistemas con un electrón f , será necesario trabajar con la representación matricial de este operador en la base donde habitan los electrones f , en la teoría no relativista de campo ligando son los orbitales de Schrödinger. Para calcular los elementos matriciales se deben realizar los siguientes productos.

$$V_{mm'} = \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi \psi_{n3m}^*(\vec{r}) \hat{\mathcal{H}}_{CF} \psi_{n3m}(\vec{r}) \quad (10)$$

Lo anterior en notación de Dirac es

$$V_{mm'} = \langle n3m | \hat{\mathcal{H}}_{CF} | n3m' \rangle \quad (11)$$

El tamaño de la base condiciona la dimensión de la representación matricial del operador, $V_{CF}(\vec{r})$; para orbitales nf el tamaño de la matriz será de 7×7 . Como se observa, la ecuación 9 está expandida hasta $\ell = \infty$, sin embargo, el potencial ya se encuentra en términos de los armónicos esféricos y, por tanto, los elementos de matriz contienen integrales entre tres armónicos esféricos, esta es la razón por la cual se emplea la expansión multipolar. Como los elementos de matriz son de la forma:

$$V_{mm'} \sim \int_0^{2\pi} \int_0^\pi Y_{3m}^*(\theta\phi) Y_{\ell_2 m_2}(\theta\phi) Y_{3m'}(\theta\phi) \sin \theta d\theta d\phi = \langle 3m | \ell_2 m_2 | 3m' \rangle \quad (12)$$

de la integral entre tres armónicos esféricos se cumple que:

$$\langle \ell m | \ell_2 m_2 | \ell m' \rangle = (-1)^m \sqrt{\frac{(2\ell+1)(2\ell_2+1)(2\ell+1)}{4\pi}} \begin{pmatrix} \ell & \ell_2 & \ell \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}_{3j} \begin{pmatrix} \ell & \ell_2 & \ell \\ -m & m_2 & m' \end{pmatrix}_{3j} \quad (13)$$

donde los símbolos 3j de Wigner son ceros a menos que se cumplan las siguientes condiciones:

$$0 \leq \ell_2 \leq 2\ell \quad (14)$$

$$-m + m_2 + m' = 0 \quad (15)$$

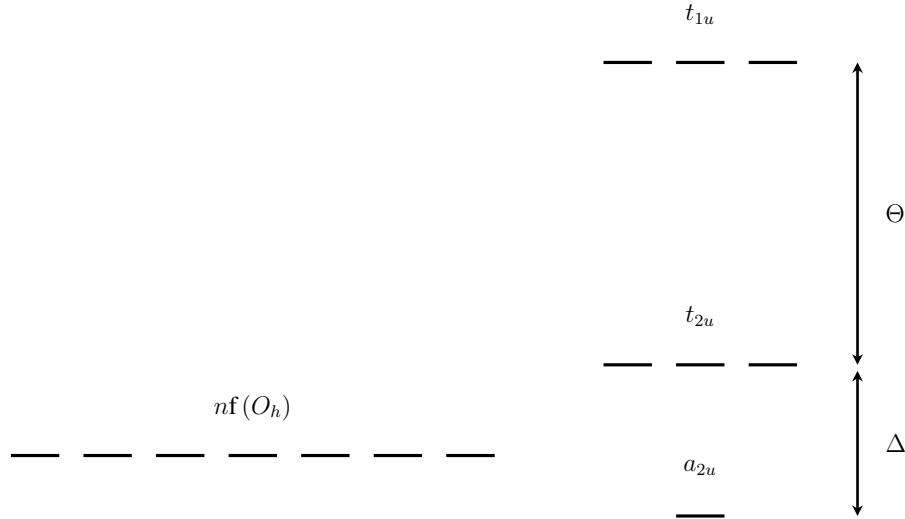
De lo anterior se concluye que la sumatoria sobre ℓ de la expresión 9 se acota en $\ell = 6$. Para orbitales f las contribuciones al potencial de campo cristalino sobre un eje C_4 son $\ell = 0, 4, 6$ (Brik & Ma, 2019)

$$\hat{V}(\vec{r}) = \hat{\mathcal{H}}_{\text{CF}} = \hat{\mathcal{H}}_{\text{CF}}^{(0)} + \hat{\mathcal{H}}_{\text{CF}}^{(4)} + \hat{\mathcal{H}}_{\text{CF}}^{(6)} \quad (16)$$

La teoría de grupos predice que los siete orbitales nf , ver tabla 2, en presencia de un potencial en geometría O_h se desdoblan en dos conjuntos triplemente degenerados y en uno no degenerado, ver figura 5. Así, el orbital f_{xyz} pasa a llamarse a_{2u} ; los orbitales f_{x^3} , f_{y^3} y f_{z^3} , t_{1u} y t_{2u} se llaman los orbitales $f_{z(x^2-y^2)}$, $f_{x(z^2-y^2)}$ y $f_{y(z^2-x^2)}$. Estas etiquetas provenientes de la teoría de grupos indican que los orbitales nf son impares bajo la inversión (u de *ungerade*, que significa impar en alemán). Como se observa en la figura 5, se necesitan dos parámetros Δ y Θ para describir la división de campo ligando para los orbitales nf .

Figura 5

Diagrama del desdoblamiento de los siete orbitales nf en presencia de un campo cristalino cúbico de simetría O_h .

**Tabla 2**

Conjunto de orbitales nf en campo cristalino cúbico, las etiquetas δ , β y ϵ corresponden a las irreps T_{1u} , A_{2u} y T_{2u} , respectivamente, y se conocen como la notación de Bethe.

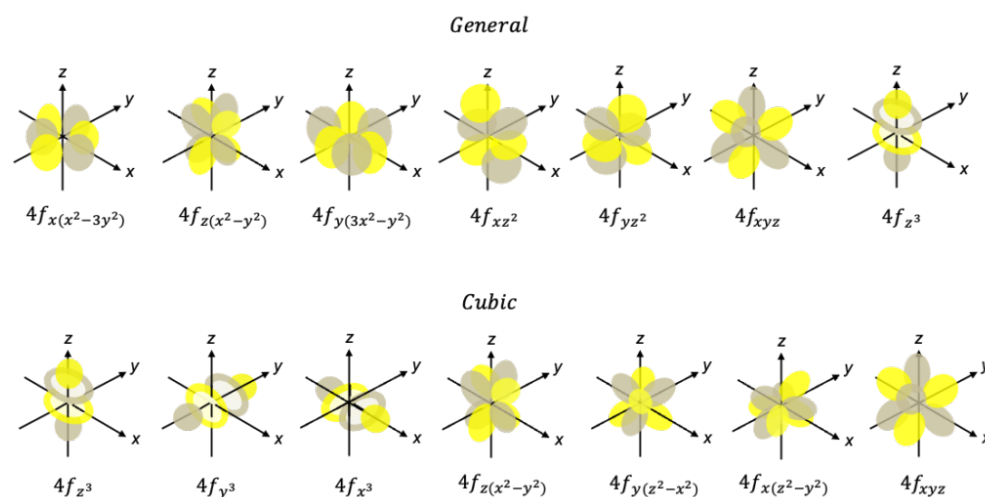
Notación de Bethe	Forma polinomial	$Y_{lm}(\theta, \phi)$
δ	$\begin{cases} x(5x^2 - 3r^2) \\ y(5y^2 - 3r^2) \\ z(5z^2 - 3r^2) \end{cases}$	$\begin{cases} \frac{1}{4}\sqrt{\frac{7}{\pi}} \sin \theta \cos \phi (5 \sin^2 \theta \cos^2 \phi - 3) \\ \frac{1}{4}\sqrt{\frac{7}{\pi}} \sin \theta \sin \phi (5 \sin^2 \theta \sin^2 \phi - 3) \\ \frac{1}{4}\sqrt{\frac{7}{\pi}} (5 \cos^3 \theta - 3 \cos \theta) \end{cases}$
β	xyz	$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{105}{\pi}} \sin^2 \theta \cos \theta \sin 2\phi$
ϵ	$\begin{cases} x(z^2 - y^2) \\ y(z^2 - x^2) \\ z(x^2 - y^2) \end{cases}$	$\begin{cases} \frac{1}{4}\sqrt{\frac{105}{\pi}} \sin \theta \cos \phi (\cos^2 \theta - \sin^2 \theta \sin^2 \phi) \\ \frac{1}{4}\sqrt{\frac{105}{\pi}} \sin \theta \sin \phi (\cos^2 \theta - \sin^2 \theta \cos^2 \phi) \\ \frac{1}{4}\sqrt{\frac{105}{\pi}} \sin^2 \theta \cos \theta \cos 2\phi \end{cases}$

Generalmente los orbitales que pertenecen a las representaciones irreducibles T_{1u} y T_{2u} se combinan de forma que se obtiene un nuevo conjunto de orbitales, este ensamble se conoce como el

ensamble cúbico, ver tabla 2, y permite visualizar de forma gráfica que los orbitales pertenecientes a las irreps T_{1u} y T_{2u} forman una base para esas irreps (Friedman et al., 1964). En el libro de Cotton se puede encontrar dicha información (F. A. Cotton, 1991). En cambio, con los orbitales d es difícil observar gráficamente que el orbital d_{z^2} y $d_{x^2-y^2}$ hacen parte de la misma representación irreducible en un ambiente hexacoordinado O_h (Brandhorst et al., 2008). En la figura 6 se puede observar la representación gráfica de los orbitales $4f$ tanto en el set cúbico como en el general.

Figura 6

Conjunto general (arriba) y conjunto cúbico (abajo) de orbitales $4f$, tomado de: (Monomole, s.f.)



2.3 Teoría relativista de campo cristalino

El marco teórico de la teoría del campo ligando desarrollada por Hans Bethe es un marco teórico no relativista, porque, utiliza la teoría cuántica de Schrödinger, que no es relativista, como base para la propagación de la perturbación que es el campo cristalino. Por otro lado, la mecánica cuántica desarrollada por P. A. M. Dirac es completamente relativista ya que la energía es consistente con la relatividad especial de Albert Einstein (McKelvey, 1983), ver ecuación 17. En otras palabras, la piedra angular de la teoría de campo ligando es la mecánica cuántica de

Schrödinger que emplea como base los orbitales d para obtener los orbitales t_{2g} y e_g , así como sus energías $E(t_{2g}) = -4Dq$ y $E(e_g) = +6Dq$. Para este apartado es la ecuación de Dirac la base de construcción de la teoría relativista del campo cristalino (Dirac, 1928).

$$E = \sqrt{c^2 p^2 + m^2 c^4} \quad (17)$$

Donde c es la velocidad de la luz en el vacío, m es la masa de la partícula y $\vec{p}$ es el vector de momento lineal, $\vec{p} = (p_x, p_y, p_z)$. Considerando un enfoque cuántico no relativista se puede observar que en átomos más pesados los electrones, en especial los más internos, se mueven a mayor velocidad. Con la expresión (18) obtenida a partir de la teoría de Bohr se puede estimar que la velocidad del electrón para el átomo de hidrógeno es alrededor de $2,2 \times 10^6$ m/s (7.3 % de la velocidad de la luz), mientras que la velocidad para un electrón en un átomo hidrogenoide con núcleo de uranio tendría una velocidad de $2,0 \times 10^8$ m/s, ¡66 % de la velocidad de la luz! (Nanni, 2023).

$$u = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0\hbar n} \quad (18)$$

En la ecuación (18), donde Z es el número atómico, e es la carga fundamental, n es el número cuántico principal, ϵ_0 la permitividad del vacío y $\hbar$ es la constante de Planck reducida. Como los sistemas que tienen electrones $n.f^1$ pertenecen al bloque f de la tabla periódica los efectos relativistas son inevitables si se quieren obtener resultados más precisos. Para incluir estos efectos en la teoría de Schrödinger se deben añadir términos al Hamiltoniano que ajusten la teoría a los resultados experimentales, en cambio, en la teoría cuántica de Dirac toda clase de efectos relativistas que conciernen al electrón se tienen en cuenta desde la formulación de la teoría; Sin embargo, la

formulación de Dirac es matemáticamente menos amigable y más abstracta. La ecuación de Dirac nos recuerda a la ecuación de Schrödinger visto que también es una ecuación de valores propios,

$$\hat{\mathcal{H}}_{DC}\Psi(r) = E\Psi(r) \quad (19)$$

con

$$\hat{\mathcal{H}}_{DC} = c\hat{\boldsymbol{\alpha}} \cdot \hat{\mathbf{p}} + \beta mc^2 + V_C(r) \quad (20)$$

donde $\hat{\mathcal{H}}_{DC}$ es el Hamiltoniano de Dirac-Coulomb. La expresión (20) sin el término $V_C(r)$ es el Hamiltoniano de Dirac para el electrón libre:

$$c\hat{\boldsymbol{\alpha}} \cdot \hat{\mathbf{p}} + \beta mc^2 = -i\hbar c \left(\alpha_x \frac{\partial}{\partial x} + \alpha_y \frac{\partial}{\partial y} + \alpha_z \frac{\partial}{\partial z} \right) + \beta mc^2 \quad (21)$$

donde $\hat{\boldsymbol{\alpha}}$ es un vector tridimensional de matrices de dimensión 4×4 ($\hat{\boldsymbol{\alpha}} = (\alpha_x, \alpha_y, \alpha_z)$), $\hat{\mathbf{p}}$ es el operador momento lineal ($\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\hat{\nabla}$), c es la velocidad de la luz en el vacío; β es una matriz de dimensión 4×4 , m es la masa del electrón, y $V_C(r)$ es el potencial de Coulomb (Greiner, 2000).

Las matrices α y la matriz β (matrices de Dirac):

$$\boldsymbol{\alpha} = \begin{pmatrix} 0 & \boldsymbol{\sigma} \\ \boldsymbol{\sigma} & 0 \end{pmatrix}, \quad \beta = \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{pmatrix}. \quad (22)$$

se obtienen a partir de las matrices de Pauli (matrices σ):

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (23)$$

que describen el espín del electrón. Para que la ecuación (19) sea dimensionalmente consistente, la función de onda $\Psi(\vec{r})$ debe tener cuatro componentes, es decir, un objeto de dimensión 4×1 . Este elemento de cuatro componentes, $\Psi(\vec{r})$, se llama biespinor u orbital de Dirac y se puede considerar como un vector columna de cuatro componentes (ver expresión 24). Sin embargo, los componentes de $\Psi(\vec{r})$ no son escalares, son funciones de r , θ y ϕ (Piela, 2007).

$$\Psi(\vec{r}) = \begin{pmatrix} \psi_1(\vec{r}) \\ \psi_2(\vec{r}) \\ \phi_1(\vec{r}) \\ \phi_2(\vec{r}) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \chi(\vec{r}) \\ \phi(\vec{r}) \end{pmatrix} \quad (24)$$

$\chi(\vec{r})$ se denomina como el espinor de la componente grande y $\phi(\vec{r})$ el spinor de la componente pequeña. En coordenadas polares esféricas $\Psi(\vec{r})$ tiene la siguiente forma.

$$\Psi_{nkm_j}(\vec{r}) = \frac{1}{r} \begin{pmatrix} F_{nk}(r) \Omega_{km_j}(\theta, \phi) \\ iG_{nk}(r) \Omega_{-km_j}(\theta, \phi) \end{pmatrix} \quad (25)$$

Donde $F_{nk}(r)$ y $G_{nk}(r)$ son funciones radiales y $\Omega_{\kappa m_j}(\theta, \phi)$ representa un espinor esférico. Los espinores esféricos se definen en términos de los armónicos esféricos (Greiner, 2000):

$$\Omega_{\kappa m_j}(\theta, \phi) = \langle \theta \phi | \kappa m_j \rangle \quad (26)$$

$$|\kappa m_j\rangle = \begin{pmatrix} \text{sgn}(-k) \sqrt{\frac{k + \frac{1}{2} - m_j}{2k + 1}} |l, m_j - \frac{1}{2}\rangle \\ \sqrt{\frac{k + \frac{1}{2} + m_j}{2k + 1}} |l, m_j + \frac{1}{2}\rangle \end{pmatrix} \quad (27)$$

Así, los números cuánticos l , m_l y m_s utilizados en la teoría de Schrödinger se reemplazan por los números cuánticos j , κ y m_j en la teoría de Dirac. En esta teoría n sigue siendo el número cuántico principal, j es el momento angular total con dos valores $j = l + s$ y $j = l - s$, m_j es la proyección en el eje z de j y se conoce como el número cuántico magnético. Como diferentes l pueden compartir un mismo j , por ejemplo el $d_{\frac{5}{2}}$ y el $f_{\frac{5}{2}}$, se prefiere utilizar el número cuántico de Dirac, κ . Este se define de la siguiente forma (McKelvey, 1983; Reiher & Wolf, 2015):

$$\kappa^{(-)} = -j - \frac{1}{2} \quad (28)$$

$$\kappa^{(+)} = -\kappa^{(-)} = j + \frac{1}{2} \quad (29)$$

También, κ resulta de la siguiente ecuación de valores propios.

$$(\hbar + \hat{L} \cdot \hat{\sigma}) |\kappa m_j\rangle = -\kappa \hbar |\kappa m_j\rangle \quad (30)$$

Donde $\hat{L} = (\hat{L}_x, \hat{L}_y, \hat{L}_z)$ y $\hat{\sigma} = (\hat{\sigma}_x, \hat{\sigma}_y, \hat{\sigma}_z)$. Esto pone de manifiesto que κ contiene información del acoplamiento espín-órbita. En la teoría de Schrödinger se tiene que hay siete orbitales canónicos nf degenerados, que se obtienen de $m_\ell = -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3$. Por el contrario, en la teoría de Dirac se tienen dos conjuntos de espinores para $\ell = 3$, los orbita-

les $f_{\frac{5}{2}}$ y $f_{\frac{7}{2}}$ que están séxtuple y óctuplemente degenerados, respectivamente. Para $f_{\frac{5}{2}}$, $m_j = -5/2, -3/2, -1/2, +1/2, +3/2, +5/2$ y para $f_{\frac{7}{2}}$, $m_j = -7/2, -5/2, -3/2, -1/2, +1/2, +3/2, +5/2, +7/2$ (McKelvey, 1983). Aplicando las definiciones del número cuántico de Dirac se obtiene que $\kappa = 3$ representa los espinores $f_{\frac{5}{2}}$ y $\kappa = -4$ los espinores $f_{\frac{7}{2}}$. En la sección de la metodología se presentan los 14 espinores atómicos nf . Otra forma de obtener los vectores propios de $\hat{\mathcal{H}}_D$ es construyendo los vectores propios de $\hat{J}^2$, puesto que se cumple la siguiente relación de conmutación:

$$[\hat{\mathcal{H}}, \hat{J}^2] = 0 \quad (31)$$

Lo que indica que, que ambos operadores comparten los mismos vectores propios en el espacio de Hilbert.

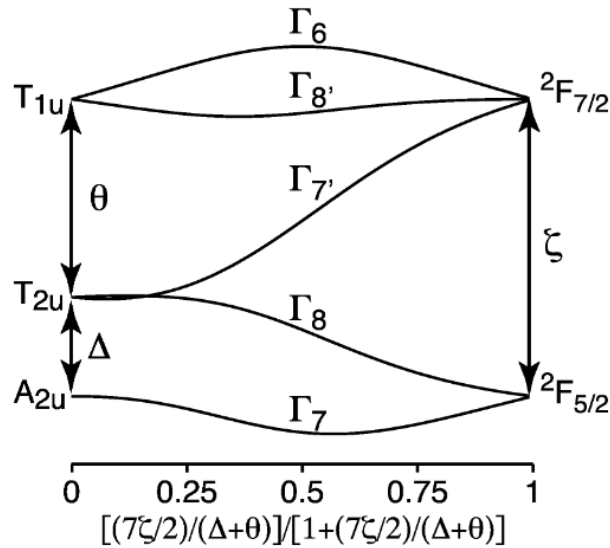
$$\hat{J}^2 = \hat{L}^2 + \hat{S}^2 + 2\hat{L}_z\hat{S}_z + \hat{L}_+\hat{S}_- + \hat{L}_-\hat{S}_+ \quad (32)$$

$\hat{L}_\pm$ y $\hat{S}_\pm$ son operadores escalera, $\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2$ y $\hat{S}^2 = \hat{S}_x^2 + \hat{S}_y^2 + \hat{S}_z^2$. Uno de los efectos relativistas de mayor importancia en los sistemas de lantánidos y actínidos es el acoplamiento espín-órbita. Este efecto no se puede extraer a partir de la teoría de Schrödinger, sin embargo, emerge naturalmente de la teoría de Dirac, ¡la teoría de Dirac es completamente relativista! El acoplamiento espín-órbita desdobra los orbitales atómicos nf en $f_{\frac{5}{2}}$ y $f_{\frac{7}{2}}$, este desdoblamiento aumenta conforme aumenta el número atómico (Bersuker, 2010; Figgis & Hitchman, 2000). Según la teoría relativista de campo cristalino, el acoplamiento espín-órbita genera a partir del orbital a_{2u} el estado Γ_7 , a partir del t_{2u} el Γ_8 y $\Gamma_{7'}$ y, $\Gamma_{8'}$ y Γ_6 proceden de t_{1u} . En Γ_6 , Γ_7 y Γ_8 habitan dos, dos y cuatro estados, respectivamente. A partir de este nuevo desdoblamiento se predice que los espectros de absorción de sistemas $nf^1 O_h$ presentan 4 transiciones del tipo $f \leftarrow f$ y no dos

transiciones como lo predice la teoría no relativista de campo cristalino. Esto se puede detallar en la figura 7; a la izquierda del gráfico se observa el completo desdoblamiento de los orbitales nf debido a un campo cristalino en geometría O_h con $\xi_{nf} = 0$; a la derecha, no hay presencia del campo cristalino, solo acoplamiento espín-órbita que mezcla los 7 orbitales nf en los espinores $nf_{\frac{5}{2}}$ y $nf_{\frac{7}{2}}$. Un complejo hexacoordinado de un metal nf^1 se ubica entre estos dos extremos, entre mayor sea la fuerza del acoplamiento espín-órbita el sistema tiende a ubicarse hacia la derecha del gráfico.

Figura 7

Diagrama de correlación de espinores f , tomado de (Lukens et al., 2013)



Por último, como los bi-espinores esféricos están caracterizados por un momento angular semientero (J), no es posible describir la estructura electrónica de complejos donde el acoplamiento espín-órbita es relevante utilizando grupos puntuales normales, por el contrario, se debe utilizar una extensión de los grupos puntuales normales conocida como grupos dobles. Como su nombre lo indica los grupos dobles contienen el doble de operaciones de simetría que el grupo normal, así como, algunas representaciones irreducibles extra. En la teoría de grupos doble la identidad no

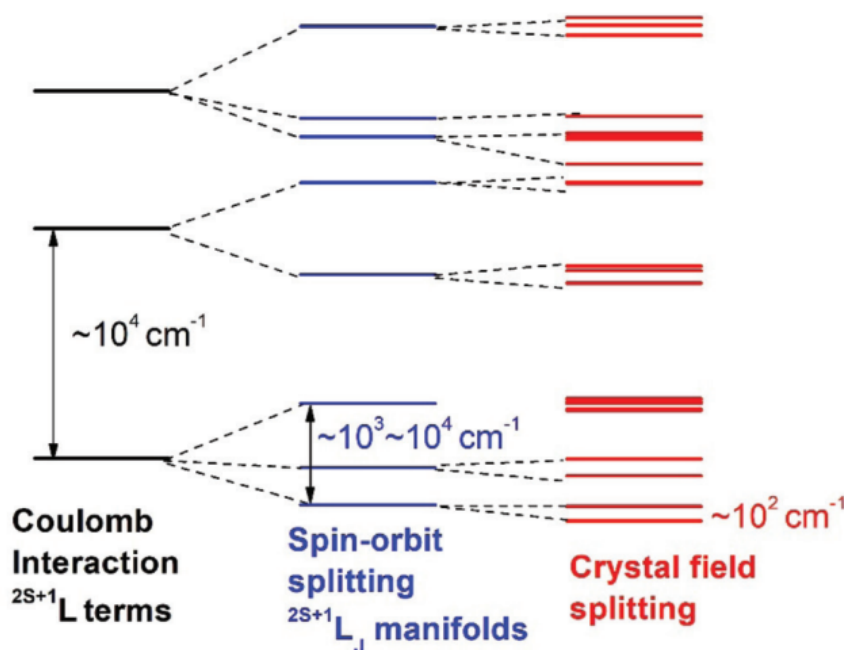
es rotar 360° sino 720° , rotar 360° es una nueva operación de simetría, representada por la letra R. Todos los estados caracterizados por un momento angular no integral tienen propiedades que pertenecen a una o más de las representaciones irreducibles extras del grupo doble (Kaltsoyannis, 1997).

2.4 Propiedades ópticas y magnéticas

Los siguientes iones solo tienen un electrón f : Ce^{3+} , Pr^{4+} , Th^{3+} , Pa^{4+} , U^{5+} y Np^{6+} . Para las configuraciones nf^1 solo hay un término espectroscópico que contiene 14 microestados, el término 2F , el cual, el acoplamiento espín-órbita desdobra en $^2F_{5/2}$ (estado fundamental) y $^2F_{7/2}$ (estado excitado). Este desdoblamiento es mayor conforme aumenta el número atómico: $\text{Ce}^{3+} < \text{Pr}^{4+} < \text{Th}^{3+} < \text{Pa}^{4+} < \text{U}^{5+} < \text{Np}^{6+}$ (Brik & Ma, 2019). Teniendo en consideración lo visto hasta ahora en el marco teórico, la figura 8 representa la magnitud del efecto del campo cristalino en sistemas $4f$ con respecto a las repulsiones Coulómbicas de los electrones y el acoplamiento espín-órbita, como se observa, estas últimas dos interacciones son mayores que el campo cristalino; para sistemas $5f$ es muy similar, sin embargo, por razón de que los orbitales $5f$ están menos apantallados, el efecto del campo cristalino es similar en magnitud que el acoplamiento espín-órbita (Brik & Ma, 2019; Figgis & Hitchman, 2000).

Figura 8

Desdoblamiento de términos espectroscópicos generados por $4f^x$, tomado de (Brik & Ma, 2019).



Los espectros de absorción de complejos de lantánidos y actínidos se caracterizan por ser “complicados”, aparecen muchas bandas debido a las repulsiones electrónicas y los efectos de campo ligando (Figgis & Hitchman, 2000). Las bandas de los espectros de absorción de los lantánidos y actínidos asociadas con transiciones electrónicas son, en su mayoría, de tres tipos:

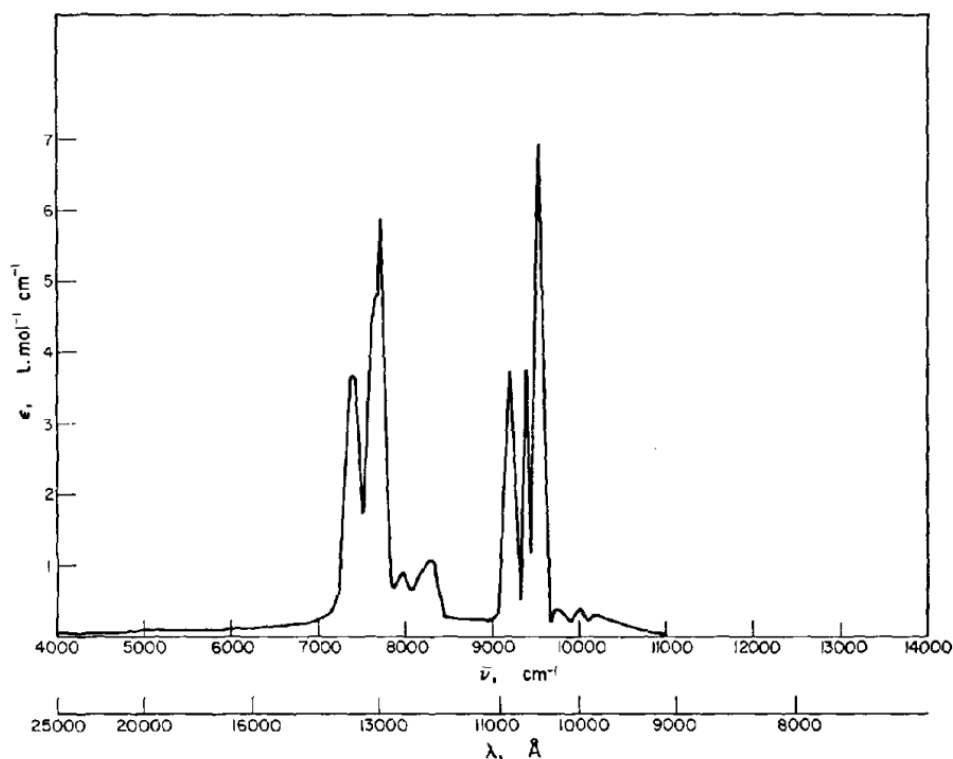
- **Transiciones $f \leftarrow f$:** Aunque estas transiciones están prohibidas por la regla de Laporte, se observa que ocurren y dan origen a bandas muy angostas (en forma de picos) en el rango del infrarrojo al visible, de intensidad muy variada. Los patrones observados en los espectros de absorción de los iones en solución son muy similares a los presentes en los espectros de emisión de arco del ion.
- **Transiciones $(n+1)d \leftarrow n f$:** Estas transiciones están permitidas y se observan como bandas anchas y bastante intensas.

- **Transiciones *ligando* $\rightarrow$ *metal* (transferencia de carga):** Se observan como bandas anchas más intensas que las anteriores y se ubican en la región ultravioleta. La transferencia de carga implica que, en el estado excitado, hay un electrón (nf) más que en el estado fundamental Kettle, 2013.

Como ejemplo, en la figura 9 se puede observar parte del espectro de absorción del hexafluoruro de neptunio (NpF_6) en la región del infrarrojo cercano. Las bandas observadas corresponden a las características transiciones $f \leftarrow f$, también, se puede apreciar la baja intensidad de las bandas ($\epsilon \approx [1 - 7] L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$). Para los sistemas nf con más de un electrón estas bandas se desplazan hacia el visible.

Figura 9

Espectro de absorción del (NpF_6) gaseoso, tomado de (Steindler & Gerding, 1966).



Por lo que se refiere a las propiedades magnéticas de los sistemas nf^1 al tener un único electrón desapareado, o sea, un valor de J semientero, el campo cristalino rompe la degenerancia

de los estados atómicos quedando al menos doblemente degenerados los estados resultantes, condición impuesta por el teorema de Kramers. Los estados doblemente degenerados se denominan pares de Kramers y son aquellos que pertenecen a un mismo estado J y que cumplen la siguiente relación; $m_J = -m_J$. La única forma de romper esta degeneración es aplicando un campo magnético externo (Abragam & Bleaney, 1970). Por otro lado, como los orbitales $4f$ de los lantánidos interaccionan muy poco con el ambiente químico, el momento dipolar magnético efectivo queda muy bien descrito, para la mayoría de estos elementos, por la fórmula de solo J , ver ecuación 33, lo que sugiere que el momento angular total es un buen número cuántico para describir las propiedades paramagnéticas de los lantánidos.

$$\mu_{\text{eff}} \propto \sqrt{J(J+1)} \quad (33)$$

Como el campo cristalino interacciona en mayor medida con los orbitales $5f$ que con los $4f$, la fórmula de solo J no funciona igual de bien con los actínidos que con los lantánidos (Kettle, 2013).

3 Objetivos

3.1 Objetivo general

Derivar expresiones para los niveles de energía que resultan de los subniveles $nf_{5/2}$ y $nf_{7/2}$ en presencia de un campo cristalino octaédrico.

3.2 Objetivos específicos

- Obtener expresiones matemáticas para el potencial de campo cristalino $\hat{V}_{CF}(O_h)$ empleando los ejes de simetría C_4 y C_3 como ejes de cuantización.

- Calcular la representación matricial de los potenciales $\hat{V}_{CF}(O_h)$ en la base de orbitales nf y de espinores $nf_{5/2}$ y $nf_{7/2}$.
- Obtener los valores y vectores propios de las representaciones matriciales del operador $\hat{V}_{CF}(O_h)$ en la base de orbitales y espinores.
- Re-derivar los resultados de la teoría no relativista de campo ligando a partir del límite no relativista de la teoría desarrollada.

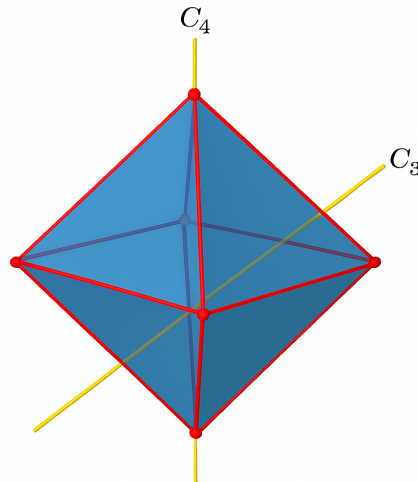
4 Metodología

4.1 Cálculo de las expresiones matemáticas de los potenciales de campo cristalino O_h

Se utilizaron las expresiones 7 y 8 expuestas en el marco teórico para calcular el potencial de campo cristalino en simetría O_h para dos ejes de cuantización diferentes, un eje C_4 y uno C_3 , en la figura 10 se pueden observar estos dos ejes escritos dentro de un octaedro. Al utilizar el eje C_4 como eje de cuantización todos los ligandos quedan ubicados sobre un eje, por otro lado, al utilizar un eje C_3 , un eje de menor simetría, pocos ligandos quedan sobre algún eje.

Figura 10

Un octaedro donde se indica un eje de simetría C_4 y uno C_3 .



Se definieron las posiciones de los ligandos tomando el eje de cuantización como el eje z , así, se tiene lo necesario para construir el potencial, el subespacio de trabajo (los orbitales nf) y la ubicación de los ligandos con respecto al eje de simetría.

4.1.1 Posición de los ligandos utilizando un C_4 como eje de cuantización

En la tabla 3 se encuentra la posición de los ligandos en coordenadas cartesianas y esféricas polares, utilizando el C_4 como eje de cuantización.

Tabla 3

Posición de los ligandos en coordenadas cartesianas y polares esféricas tomando el C_4 como eje z .

	Coordenadas cartesianas			Coordenadas esféricas		
	x	y	z	R	θ	ϕ
Ion central	0	0	0	0	0	0
1	0	0	a	a	0	ϕ
2	a	0	0	a	$\pi/2$	0
3	0	a	0	a	$\pi/2$	$\pi/2$
4	0	0	$-a$	a	π	ϕ
5	$-a$	0	0	a	$\pi/2$	π
6	0	$-a$	0	a	$\pi/2$	$3\pi/2$

4.1.2 Posición de los ligandos utilizando un C_3 como eje de cuantización

Ahora, en la tabla 4 se encuentra la posición de los ligandos en coordenadas cartesianas y esféricas polares, utilizando el C_3 como eje de cuantización.

Tabla 4

Posición de los ligandos en coordenadas cartesianas y polares esféricas tomando el C_3 como eje z .

	Coordenadas cartesianas			Coordenadas esféricas		
	x	y	z	R	θ	ϕ
Ion central	0	0	0	0	0	0
1	$a\sqrt{\frac{2}{3}}$	0	$a\frac{1}{\sqrt{3}}$	a	$\arccos(\frac{1}{\sqrt{3}})$	0
2	$a\frac{1}{2}\sqrt{\frac{2}{3}}$	$a\frac{1}{\sqrt{2}}$	$-a\frac{1}{\sqrt{3}}$	a	$\pi - \arccos(\frac{1}{\sqrt{3}})$	$\pi/3$
3	$-a\frac{1}{2}\sqrt{\frac{2}{3}}$	$a\frac{1}{\sqrt{2}}$	$a\frac{1}{\sqrt{3}}$	a	$\arccos(\frac{1}{\sqrt{3}})$	$2\pi/3$
4	$-a\sqrt{\frac{2}{3}}$	0	$-a\frac{1}{\sqrt{3}}$	a	$\pi - \arccos(\frac{1}{\sqrt{3}})$	π
5	$-a\frac{1}{2}\sqrt{\frac{2}{3}}$	$-a\frac{1}{\sqrt{2}}$	$a\frac{1}{\sqrt{3}}$	a	$\arccos(\frac{1}{\sqrt{3}})$	$4\pi/3$
6	$a\frac{1}{2}\sqrt{\frac{2}{3}}$	$-a\frac{1}{\sqrt{2}}$	$-a\frac{1}{\sqrt{3}}$	a	$\pi - \arccos(\frac{1}{\sqrt{3}})$	$5\pi/3$

4.2 Construcción de la representación matricial del operador potencial de campo cristalino en la base de orbitales de Schrödinger $n.f$

Para construir la representación matricial del potencial de campo cristalino en la base no relativista, como se expuso en el marco teórico, se realizaron los productos según la ecuación 11, donde los elementos de la base son los orbitales $\Psi_{n3m}(r\theta\phi)$ que dependen únicamente de las coor-

denadas espaciales del electrón y se obtienen de resolver la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo.

$$\Psi(\vec{r}) = f_{n3}(r)Y_{3m}(\theta\phi) \quad (34)$$

que, también se puede representar en notación de Dirac como

$$\Psi(\vec{r}) = \langle r\theta\phi | n3m \rangle \quad (35)$$

Donde $m = -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3$; como resultado se obtuvo una representación matricial de dimensión 7×7 .

4.3 Construcción de la representación matricial del operador potencial de campo cristalino en la base de espinores atómicos $nf_{\frac{5}{2}}$ y $nf_{\frac{7}{2}}$

Se calcularon los 14 espinores atómicos para $\ell = 3$ utilizando la ecuación 27 de los cuales, los siguientes ocho espinores corresponden a $nf_{\frac{7}{2}}$ ($\kappa = -4$)

$$\Psi_{n-4-\frac{7}{2}} = \begin{pmatrix} F_{n-4}(r) \begin{pmatrix} 0 \\ Y_{3-3}(\theta\phi) \end{pmatrix} \\ i G_{n-4}(r) \begin{pmatrix} -\sqrt{\frac{8}{9}} Y_{4-4}(\theta\phi) \\ \sqrt{\frac{1}{9}} Y_{4-3}(\theta\phi) \end{pmatrix} \end{pmatrix} \quad (36)$$

$$\Psi_{n-4-\frac{5}{2}} = \begin{pmatrix} F_{n-4}(r) \begin{pmatrix} \sqrt{\frac{1}{7}} Y_{3-3}(\theta\phi) \\ \sqrt{\frac{6}{7}} Y_{3-2}(\theta\phi) \end{pmatrix} \\ i G_{n-4}(r) \begin{pmatrix} -\sqrt{\frac{7}{9}} Y_{4-3}(\theta\phi) \\ \sqrt{\frac{2}{9}} Y_{4-2}(\theta\phi) \end{pmatrix} \end{pmatrix} \quad (37)$$

$$\Psi_{n-4-\frac{3}{2}} = \begin{pmatrix} F_{n-4}(r) \begin{pmatrix} \sqrt{\frac{2}{7}} Y_{3-2}(\theta\phi) \\ \sqrt{\frac{5}{7}} Y_{3-1}(\theta\phi) \end{pmatrix} \\ i G_{n-4}(r) \begin{pmatrix} -\sqrt{\frac{6}{9}} Y_{4-2}(\theta\phi) \\ \sqrt{\frac{3}{9}} Y_{4-1}(\theta\phi) \end{pmatrix} \end{pmatrix} \quad (38)$$

$$\Psi_{n-4+\frac{3}{2}} = \begin{pmatrix} F_{n-4}(r) \begin{pmatrix} \sqrt{\frac{5}{7}} Y_{3+1}(\theta\phi) \\ \sqrt{\frac{2}{7}} Y_{3+2}(\theta\phi) \end{pmatrix} \\ i G_{n-4}(r) \begin{pmatrix} -\sqrt{\frac{3}{9}} Y_{4+1}(\theta\phi) \\ \sqrt{\frac{6}{9}} Y_{4+2}(\theta\phi) \end{pmatrix} \end{pmatrix} \quad (41)$$

$$\Psi_{n-4-\frac{1}{2}} = \begin{pmatrix} F_{n-4}(r) \begin{pmatrix} \sqrt{\frac{3}{7}} Y_{3-1}(\theta\phi) \\ \sqrt{\frac{4}{7}} Y_{30}(\theta\phi) \end{pmatrix} \\ i G_{n-4}(r) \begin{pmatrix} -\sqrt{\frac{5}{9}} Y_{4-1}(\theta\phi) \\ \sqrt{\frac{4}{9}} Y_{40}(\theta\phi) \end{pmatrix} \end{pmatrix} \quad (39)$$

$$\Psi_{n-4+\frac{5}{2}} = \begin{pmatrix} F_{n-4}(r) \begin{pmatrix} \sqrt{\frac{6}{7}} Y_{3+2}(\theta\phi) \\ \sqrt{\frac{1}{7}} Y_{3+3}(\theta\phi) \end{pmatrix} \\ i G_{n-4}(r) \begin{pmatrix} -\sqrt{\frac{2}{9}} Y_{4+2}(\theta\phi) \\ \sqrt{\frac{7}{9}} Y_{4+3}(\theta\phi) \end{pmatrix} \end{pmatrix} \quad (42)$$

$$\Psi_{n-4+\frac{1}{2}} = \begin{pmatrix} F_{n-4}(r) \begin{pmatrix} \sqrt{\frac{4}{7}} Y_{30}(\theta\phi) \\ \sqrt{\frac{3}{7}} Y_{3+1}(\theta\phi) \end{pmatrix} \\ i G_{n-4}(r) \begin{pmatrix} -\sqrt{\frac{4}{9}} Y_{40}(\theta\phi) \\ \sqrt{\frac{5}{9}} Y_{4+1}(\theta\phi) \end{pmatrix} \end{pmatrix} \quad (40)$$

$$\Psi_{n-4+\frac{7}{2}} = \begin{pmatrix} F_{n-4}(r) \begin{pmatrix} Y_{3,3}(\theta, \phi) \\ 0 \end{pmatrix} \\ i G_{n-4}(r) \begin{pmatrix} -\sqrt{\frac{1}{9}} Y_{4+3}(\theta\phi) \\ \sqrt{\frac{8}{9}} Y_{4+4}(\theta\phi) \end{pmatrix} \end{pmatrix} \quad (43)$$

y los siguientes seis espinores corresponden a los calculados para $\kappa = 3$ (los seis espinores

$nf_{5/2})$

$$\Psi_{n3-\frac{5}{2}} = \begin{pmatrix} F_{n3}(r) \begin{pmatrix} -\sqrt{\frac{6}{7}} Y_{3-3}(\theta\phi) \\ \sqrt{\frac{1}{7}} Y_{3-2}(\theta\phi) \end{pmatrix} \\ i G_{n3}(r) \begin{pmatrix} 0 \\ Y_{2-2}(\theta\phi) \end{pmatrix} \end{pmatrix} \quad (44)$$

$$\Psi_{n3+\frac{1}{2}} = \begin{pmatrix} F_{n3}(r) \begin{pmatrix} -\sqrt{\frac{3}{7}} Y_{30}(\theta\phi) \\ \sqrt{\frac{4}{7}} Y_{3+1}(\theta\phi) \end{pmatrix} \\ i G_{n3}(r) \begin{pmatrix} \sqrt{\frac{3}{5}} Y_{20}(\theta\phi) \\ \sqrt{\frac{2}{5}} Y_{2+1}(\theta\phi) \end{pmatrix} \end{pmatrix} \quad (47)$$

$$\Psi_{n3-\frac{3}{2}} = \begin{pmatrix} F_{n3}(r) \begin{pmatrix} -\sqrt{\frac{5}{7}} Y_{3-2}(\theta\phi) \\ \sqrt{\frac{2}{7}} Y_{3-1}(\theta\phi) \end{pmatrix} \\ i G_{n3}(r) \begin{pmatrix} \sqrt{\frac{1}{5}} Y_{2-2}(\theta\phi) \\ \sqrt{\frac{4}{5}} Y_{2-1}(\theta\phi) \end{pmatrix} \end{pmatrix} \quad (45)$$

$$\Psi_{n3+\frac{3}{2}} = \begin{pmatrix} F_{n3}(r) \begin{pmatrix} -\sqrt{\frac{2}{7}} Y_{3+1}(\theta\phi) \\ \sqrt{\frac{5}{7}} Y_{3+2}(\theta\phi) \end{pmatrix} \\ i G_{n3}(r) \begin{pmatrix} \sqrt{\frac{4}{5}} Y_{2+1}(\theta\phi) \\ \sqrt{\frac{1}{5}} Y_{2+2}(\theta\phi) \end{pmatrix} \end{pmatrix} \quad (48)$$

$$\Psi_{n3-\frac{1}{2}} = \begin{pmatrix} F_{n3}(r) \begin{pmatrix} -\sqrt{\frac{4}{7}} Y_{3-1}(\theta\phi) \\ \sqrt{\frac{3}{7}} Y_{30}(\theta\phi) \end{pmatrix} \\ i G_{n3}(r) \begin{pmatrix} \sqrt{\frac{2}{5}} Y_{2-1}(\theta\phi) \\ \sqrt{\frac{3}{5}} Y_{20}(\theta\phi) \end{pmatrix} \end{pmatrix} \quad (46)$$

$$\Psi_{n3+\frac{5}{2}} = \begin{pmatrix} F_{n3}(r) \begin{pmatrix} -\sqrt{\frac{1}{7}} Y_{3+2}(\theta\phi) \\ \sqrt{\frac{6}{7}} Y_{3+3}(\theta\phi) \end{pmatrix} \\ i G_{n3}(r) \begin{pmatrix} Y_{2,2}(\theta, \phi) \\ 0 \end{pmatrix} \end{pmatrix} \quad (49)$$

Los 14 espinores atómicos calculados se utilizaron como base para calcular los elementos de la representación matricial de operador de interacción de campo cristalino, de forma análoga a como se calcularon utilizando el subespacio de orbitales nf como base. Como la base son 14 espinores, por tanto, la representación matricial del operador potencial de campo cristalino es de dimensión 14×14 .

4.4 Sobre valores propios y vectores propios de matrices 2×2

Durante el desarrollo de esta tesis, es frecuente encontrarnos con la necesidad de obtener los valores propios y vectores propios de matrices de dimensión $N \times N$. En lo posible, aprovecharemos la simetría puntual para reducir las matrices a bloque-diagonales de dimensión 2×2 , cuyos valores y vectores propios se obtienen de manera analítica. Para ello recurrimos a textos de álgebra lineal. Para este trabajo se tomó como referencia el libro de Stanley (Grossman, 2008). El problema de obtener los valores propios es calcular las raíces del polinomio asociado. De la siguiente ecuación de valores propios,

$$\hat{A}\mathbf{v} = \lambda\mathbf{v} \quad (50)$$

se obtiene el siguiente polinomio característico $p(a)$

$$p(\lambda) = \det(\hat{A} - \lambda\mathbf{I}) = 0 \quad (51)$$

Donde $\hat{A}$ es una matriz de dimensión $n \times n$, $\mathbf{v}$ el vector propio de la matriz $\hat{A}$, λ es el valor propio e $\mathbf{I}$ es la matriz identidad, desarrollando la igualdad anterior se obtiene que para una matriz de 2×2 los valores propios se calculan:

$$\lambda_{\pm} = \frac{tr(\hat{A})}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{tr(\hat{A})}{2}\right)^2 - det(\hat{A})} \quad (52)$$

siendo $tr(\hat{A})$ y $det(\hat{A})$ la traza y determinante de la matriz $\hat{A}$, respectivamente.

O, para matrices de la siguiente forma (autoadjuntas):

$$\begin{pmatrix} A & C \\ C & B \end{pmatrix} \quad (53)$$

Los valores propios se calcularon:

$$\lambda_{\pm} = \frac{A+B}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{A-B}{2}\right)^2 + C^2} \quad (54)$$

y los vectores propios resolviendo el siguiente sistema de ecuaciones lineales:

$$A\mathbf{v}_1 + C\mathbf{v}_2 = \lambda_{\pm}\mathbf{v}_1 \quad (55)$$

$$C\mathbf{v}_1 + B\mathbf{v}_2 = \lambda_{\pm}\mathbf{v}_2 \quad (56)$$

Además de tener en cuenta el factor de normalización

$$(\mathbf{v}_1)^2 + (\mathbf{v}_2)^2 = 1 \quad (57)$$

5 Resultados y Análisis

Resultados obtenidos utilizando como eje de cuantización un eje de simetría C_4

5.1 Potencial de campo cristalino utilizando el eje de simetría C_4 como eje de cuantización

Las contribuciones al potencial de campo cristalino utilizando un eje C_4 como eje de simetría son las siguientes

$$\boxed{\hat{V}_{CF}(C_4) = \hat{V}_{CF}^{(\ell=0)}(C_4) + \hat{V}_{CF}^{(\ell=4)}(C_4) + \hat{V}_{CF}^{(\ell=6)}(C_4)} \quad (58)$$

Donde los términos $\hat{V}_{CF}^{(\ell=0)}(C_4)$ y $\hat{V}_{CF}^{(\ell=4)}(C_4)$ son la contribución isotrópica y cuadrupolar, respectivamente, al potencial. Estas dos contribuciones son las mismas que para el sistema hexacoordinado en geometría octaédrica para electrones nd , el cual se encuentra muy bien descrito en la literatura (Sugano et al., 1970).

$$\hat{V}_{CF}^{(\ell=0)}(C_4) = \alpha \hbar c \frac{6Z_A}{a} \quad (59)$$

$$\hat{V}_{CF}^{(\ell=4)}(C_4) = \alpha \hbar c Z_A \sqrt{\pi} \frac{14 r^4}{6a^5} \left(\hat{Y}_{40}(\theta\phi) + \sqrt{\frac{5}{14}} \left(\hat{Y}_{4+4}(\theta\phi) + \hat{Y}_{4-4}(\theta\phi) \right) \right) \quad (60)$$

Donde α es la constante de estructura fina, $\hbar$ es la constante de Planck reducida, c es la velocidad de la luz en el vacío, Z_A es la carga efectiva de los ligandos o puntos en una red cristalina y a es la distancia metal-ligando. Con la ubicación de los ligandos con respecto al eje C_4 , ver tabla 3, y las ecuaciones 7 y 8 se obtuvo que la contribución al potencial $V_{CF}^{\ell=6}(C_4)$ es la siguiente

$$\hat{V}_{CF}^{(\ell=6)} = \alpha \hbar c Z_A \sqrt{\pi} \frac{4r^6}{a^7} \sqrt{\frac{9}{832}} \left(\hat{Y}_{60}(\theta\phi) - \sqrt{\frac{7}{2}} \left(\hat{Y}_{64}(\theta\phi) + \hat{Y}_{6-4}(\theta\phi) \right) \right) \quad (61)$$

Fue necesario construir la contribución hexapolar del potencial desde el principio, debido a las inconsistencias encontradas con algunas fuentes principales (Figgis, 1966; Figgis & Hitchman, 2000). Se encontró que Brian N. Figgis en sus dos libros, ver páginas 328 y 50, respectivamente, esta contribución calculada difiere entre ellas y la calculada en este trabajo. En las tablas 5 y 15 se encuentran los resultados de evaluar los armónicos esféricos para $\ell = 6$ en las coordenadas de los ligandos; esta información al ser reemplazada en la ecuación 9 genera la expresión de la contribución al potencial $\hat{V}_{CF}^{(\ell=6)}(C_4)$. La contribución calculada es consistente con la reportada por otros autores (Abragam & Bleaney, 1970), por tanto, se adoptó la forma consistente con Abragam y Bleaney. Con esta confirmación se continuó con la construcción de las representaciones matriciales.

Tabla 6*Armónicos esféricos Y_{6m} con m par (valores evaluados para cada ligando).*

	Coordenadas esféricas									
	R	θ	ϕ	$Y_{6,-6}$	$Y_{6,6}$	$Y_{6,-4}$	$Y_{6,4}$	$Y_{6,-2}$	$Y_{6,2}$	$Y_{6,0}$
A_1	a	0	0	0	0	0	0	0	0	$\frac{\sqrt{13}}{2\sqrt{\pi}}$
A_2	a	$\pi/2$	0	$\frac{\sqrt{3003}}{64\sqrt{\pi}}$	$\frac{\sqrt{3003}}{64\sqrt{\pi}}$	$-\frac{3\sqrt{182}}{64\sqrt{\pi}}$	$-\frac{3\sqrt{182}}{64\sqrt{\pi}}$	$\frac{\sqrt{1365}}{64\sqrt{\pi}}$	$\frac{\sqrt{1365}}{64\sqrt{\pi}}$	$-\frac{5\sqrt{13}}{32\sqrt{\pi}}$
A_3	a	$\pi/2$	$\pi/2$	$-\frac{\sqrt{3003}}{64\sqrt{\pi}}$	$-\frac{\sqrt{3003}}{64\sqrt{\pi}}$	$-\frac{3\sqrt{182}}{64\sqrt{\pi}}$	$-\frac{3\sqrt{182}}{64\sqrt{\pi}}$	$-\frac{\sqrt{1365}}{64\sqrt{\pi}}$	$-\frac{\sqrt{1365}}{64\sqrt{\pi}}$	$-\frac{5\sqrt{13}}{32\sqrt{\pi}}$
A_4	a	π	0	0	0	0	0	0	0	$\frac{\sqrt{13}}{2\sqrt{\pi}}$
A_5	a	$\pi/2$	π	$\frac{\sqrt{3003}}{64\sqrt{\pi}}$	$\frac{\sqrt{3003}}{64\sqrt{\pi}}$	$-\frac{3\sqrt{182}}{64\sqrt{\pi}}$	$-\frac{3\sqrt{182}}{64\sqrt{\pi}}$	$\frac{\sqrt{1365}}{64\sqrt{\pi}}$	$\frac{\sqrt{1365}}{64\sqrt{\pi}}$	$-\frac{5\sqrt{13}}{32\sqrt{\pi}}$
A_6	a	$\pi/2$	$3\pi/2$	$-\frac{\sqrt{3003}}{64\sqrt{\pi}}$	$-\frac{\sqrt{3003}}{64\sqrt{\pi}}$	$-\frac{3\sqrt{182}}{64\sqrt{\pi}}$	$-\frac{3\sqrt{182}}{64\sqrt{\pi}}$	$-\frac{\sqrt{1365}}{64\sqrt{\pi}}$	$-\frac{\sqrt{1365}}{64\sqrt{\pi}}$	$-\frac{5\sqrt{13}}{32\sqrt{\pi}}$

5.2 Representación matricial de $\hat{V}_{CF}(C_4)$ en la base de orbitales nf

Analizando la expresión total del potencial de campo cristalino obtenida en la sección anterior, ecuaciones 59, 60 y 61, se determinó que, a través del momento angular orbital, solo los elementos de la base que difieren en 4 unidades de m_ℓ se encuentran acoplados, por tanto, la representación matricial de dimensión 7×7 es posible factorizarla en tres matrices de 2×2 y una de 1×1

$$\hat{V}_{CF}(C_4) = H_1 \oplus H_2 \oplus H_3 \oplus H_4 \quad (\text{base de orbitales}) \quad (62)$$

Donde

$$H_1 = \begin{pmatrix} \langle n3-2| \\ \langle n3+2| \end{pmatrix} \hat{V}_{CF}(C_4) \begin{pmatrix} |n3-2\rangle \\ |n3+2\rangle \end{pmatrix} \quad (63)$$

$$H_2 = \begin{pmatrix} \langle n3-3| \\ \langle n3+1| \end{pmatrix} \hat{V}_{CF}(C_4) \begin{pmatrix} |n3-3\rangle \\ |n3+1\rangle \end{pmatrix} \quad (64)$$

$$H_3 = \begin{pmatrix} \langle n3-1| \\ \langle n3+3| \end{pmatrix} \hat{V}_{CF}(C_4) \begin{pmatrix} |n3-1\rangle \\ |n3+3\rangle \end{pmatrix} \quad (65)$$

$$H_4 = \langle n30 | \hat{V}_{CF}(C_4) | n30 \rangle \quad (66)$$

Para facilitar el cálculo los elementos matriciales se construyeron, a partir de las ecuaciones 11 y 13, las siguientes expresiones:

$$\begin{aligned} \langle n3m | \hat{V}_{CF}^{(l=4)}(C_4) | n3m' \rangle = & -\alpha \hbar c Z_A \frac{\langle r^4 \rangle_{nf}}{6a^5} \left(\frac{147\sqrt{2}}{\sqrt{77}} \right) \left\{ \begin{pmatrix} 3 & 4 & 3 \\ -m & 0 & m' \end{pmatrix} \right. \\ & \left. + \sqrt{\frac{5}{14}} \left[\begin{pmatrix} 3 & 4 & 3 \\ -m & 4 & m' \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 3 & 4 & 3 \\ -m & -4 & m' \end{pmatrix} \right] \right\} (-1)^m \quad (67) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle n3m | \hat{V}_{CF}^{(l=6)}(C_4) | n3m' \rangle = & \alpha \hbar c Z_A \frac{\langle r^6 \rangle_{nf}}{a^7} \frac{105}{2\sqrt{3003}} \left\{ \begin{pmatrix} 3 & 6 & 3 \\ -m & 0 & m' \end{pmatrix} \right. \\ & \left. - \sqrt{\frac{7}{2}} \left[\begin{pmatrix} 3 & 6 & 3 \\ -m & 4 & m' \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 3 & 6 & 3 \\ -m & -4 & m' \end{pmatrix} \right] \right\} (-1)^m \quad (68) \end{aligned}$$

Con la expresión 67 se calculó la contribución al potencial cuadrupolar y con la ecuación 68 la contribución al potencial hexapolar. La contribución al potencial $V_{CF}^{\ell=4}(C_4)$ da origen al parámetro de campo cristalino Dq y la contribución de $V_{CF}^{\ell=6}(C_4)$ al parámetro Fq. Dq y Fq se definieron de la siguiente forma:

$$Dq = \alpha \hbar c Z_A \int_0^\infty |F_{n3}(r)|^2 \frac{r^{4+2}}{6a^5} dr \quad (69)$$

$$Fq = \alpha \hbar c Z_A \int_0^\infty |F_{n3}(r)|^2 \frac{r^{6+2}}{143a^7} dr \quad (70)$$

En todo el documento para las representaciones matriciales solo se escribirá la parte trian-

gular superior de las mismas, teniendo en cuenta que estas representaciones matriciales son Hermíticas reales, ya que son una representación de un observable. Las representaciones matriciales calculadas son:

$$H_1 = \begin{bmatrix} -\frac{49}{11}Dq + \frac{15}{2}Fq & \frac{35}{11}Dq - \frac{105}{2}Fq \\ & -\frac{49}{11}Dq + \frac{15}{2}Fq \end{bmatrix} \quad (71)$$

$$H_2 = \begin{bmatrix} \frac{21}{11}Dq - \frac{5}{4}Fq & \frac{7\sqrt{15}}{11}Dq + \frac{35\sqrt{15}}{4}Fq \\ & \frac{7}{11}Dq - \frac{75}{4}Fq \end{bmatrix} \quad (72)$$

$$H_3 = \begin{bmatrix} \frac{21}{11}Dq - \frac{5}{4}Fq & \frac{7\sqrt{15}}{11}Dq + \frac{35\sqrt{15}}{4}Fq \\ & \frac{7}{11}Dq - \frac{75}{4}Fq \end{bmatrix} \quad (73)$$

$$H_4 = \begin{bmatrix} \frac{42}{11}Dq + 25Fq \end{bmatrix} \quad (74)$$

Donde se ha omitido la diagonal inferior de cada matriz dado que son simétricas. En cuanto al término isotrópico ($\hat{V}_{CF}^{(l=0)}$), si se ubica el cero de energía en este punto no es necesario tenerlo en consideración, de lo contrario, se debe sumar el siguiente término a la representación matricial:

$$\hat{V}_{CF}^{(l=0)} = \mathbf{I}_{7 \times 7} \times \left(\alpha \hbar c \frac{6Z_A}{a} \right) \quad (75)$$

$\mathbf{I}_{7 \times 7}$ es la matriz identidad de dimensión 7×7 . Como se observa, la matriz de H_4 es trivial tanto para hallar los valores y vectores propios, la matriz H_2 es la misma que la matriz H_3 ,

por tanto, solo fue necesario resolver una de estas. Los valores propios obtenidos de las matrices anteriores son los siguientes:

Tabla 7

Valores propios (energías) de la representación matricial $\hat{V}_{CF}(C_4)$ en la base de orbitales nf y simetría O_h

Valores propios	H_1	H_2	H_3
λ_+	$-\frac{14}{11}Dq - 45Fq$	$\frac{42}{11}Dq + 25Fq$	$\frac{42}{11}Dq + 25Fq$
λ_-	$-\frac{84}{11}Dq + 60Fq$	$-\frac{14}{11}Dq - 45Fq$	$-\frac{14}{11}Dq - 45Fq$
Valores propios	H_4		
λ	$\frac{42}{11}Dq + 25Fq$		

Así mismo, se obtuvieron tres valores propios diferentes, dos de ellos triplemente degenerados, tal como lo predice la teoría de grupos. Parametrizando los valores de las energías en términos de Dq se obtiene el siguiente espectro de energías:

$$\frac{E(^2T_1)}{Dq} = \frac{42}{11} + 25\frac{Fq}{Dq}, \quad (76)$$

$$\frac{E(^2T_2)}{Dq} = -\frac{14}{11} - 45\frac{Fq}{Dq}, \quad (77)$$

$$\frac{E(^2A_2)}{Dq} = -\frac{84}{11} + 60\frac{Fq}{Dq}. \quad (78)$$

Del cual se puede extraer que si $Fq/Dq < 2/33$, el término 2A_2 corresponde al estado

fundamental, de lo contrario ($Fq/Dq > 2/33$), sería el término 2T_2 el correspondiente al estado fundamental. Es interesante comparar los resultados obtenidos que emplean la parametrización Dq y Fq con los resultados de Reisfeld y Crosby (Reisfeld & Crosby, 1965) que emplean la parametrización Θ y Δ :

$$\Delta = \frac{35}{33} \frac{Z_A e^2 \langle r^4 \rangle}{a^5} - \frac{105}{143} \frac{Z_A e^2 \langle r^6 \rangle}{a^7} \quad (79)$$

$$\Theta = \frac{28}{33} \frac{Z_A e^2 \langle r^4 \rangle}{a^5} + \frac{70}{143} \frac{Z_A e^2 \langle r^6 \rangle}{a^7} \quad (80)$$

Cuya equivalencia corresponde a:

$$\Delta = \frac{70}{11} Dq - 105 Fq \quad (81)$$

$$\Theta = \frac{56}{11} Dq + 70 Fq \quad (82)$$

$$Dq = \frac{3}{28} \Theta + \frac{1}{14} \Delta \quad (83)$$

$$Fq = \frac{1}{154} \Theta - \frac{2}{385} \Delta \quad (84)$$

Los siguientes vectores son aquellos que diagonalizan el Hamiltoniano de interacción de campo cristalino en el subespacio de $\ell = 3$. Los vectores propios calculados de la matriz H_1 son los siguientes:

$$v_1^+ = \frac{1}{\sqrt{2}} (|n3-2\rangle + |n3+2\rangle) \quad (85)$$

$$v_2^- = \frac{1}{\sqrt{2}} (|n3-2\rangle - |n3+2\rangle) \quad (86)$$

de la representación H_2 :

$$v_3^+ = \frac{\sqrt{10}}{4} |n3-3\rangle + \frac{\sqrt{6}}{4} |n3+1\rangle \quad (87)$$

$$v_4^- = \frac{\sqrt{10}}{4} |n3+1\rangle - \frac{\sqrt{6}}{4} |n3-3\rangle \quad (88)$$

de la representación H_3 :

$$v_5^+ = \frac{\sqrt{10}}{4} |n3-1\rangle + \frac{\sqrt{6}}{4} |n3+3\rangle \quad (89)$$

$$v_6^- = \frac{\sqrt{10}}{4} |n3+3\rangle - \frac{\sqrt{6}}{4} |n3-1\rangle \quad (90)$$

por último, la función de onda $\langle r\theta\phi|n30\rangle$ es el vector propio de la matriz H_4 . Los superíndices (+) y (-) de los vectores anteriores provienen de los valores de $\lambda_{\pm}$ e indican la correspondencia de cada valor propio con su vector propio. Puesto que las representaciones matriciales H_1 , H_2 y H_3 son de dimensión 2×2 es adecuado utilizar esta etiqueta. De forma condensada los vectores de estas matrices de 2×2 se puede ver en la siguiente tabla.

Tabla 8

Vectores propios asociados a las representaciones matriciales H_1 , H_2 y H_3 .

	H_1	H_2	H_3
λ_+	$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}$	$\frac{\sqrt{2}}{4} \begin{pmatrix} \sqrt{5} \\ \sqrt{3} \end{pmatrix}$	$\frac{\sqrt{2}}{4} \begin{pmatrix} \sqrt{5} \\ \sqrt{3} \end{pmatrix}$
λ_-	$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}$	$\frac{\sqrt{2}}{4} \begin{pmatrix} -\sqrt{3} \\ \sqrt{5} \end{pmatrix}$	$\frac{\sqrt{2}}{4} \begin{pmatrix} -\sqrt{3} \\ \sqrt{5} \end{pmatrix}$

5.3 Representación matricial de $\hat{V}_{CF}(C_4)$ en la base de espinores $nf_{\frac{5}{2}}$ y $nf_{\frac{7}{2}}$

La representación matricial del operador $\hat{V}_{CF}(O_h)(C_4)$ en la base de espinores $nf_{\frac{5}{2}}$ y $nf_{\frac{7}{2}}$ tiene una dimensión de 14×14 , sin embargo, el potencial nos indica que esta matriz se puede factorizar en una suma directa de dos matrices de 3×3 y dos de 4×4 :

$$\hat{V}_{CF}C_4 = H_1 \oplus H_2 \oplus H_3 \oplus H_4 \quad (\text{base de espinores}) \quad (91)$$

Es importante reconocer que las matrices H_1 , H_2 , H_3 y H_4 de esta subsección son diferentes a las matrices de la subsección anterior, las cuales se contruyeron a partir de los siguientes espinores atómicos:

$$H_1 = \begin{pmatrix} \langle nf_{5/2,+1/2} | \\ \langle nf_{7/2,-7/2} | \\ \langle nf_{7/2,+1/2} | \end{pmatrix} \hat{V}_{CF}(C_4) \begin{pmatrix} |nf_{5/2,+1/2}\rangle \\ |nf_{7/2,-7/2}\rangle \\ |nf_{7/2,+1/2}\rangle \end{pmatrix} \quad (92)$$

$$H_2 = \begin{pmatrix} \langle nf_{5/2,-1/2} | \\ \langle nf_{7/2,+7/2} | \\ \langle nf_{7/2,-1/2} | \end{pmatrix} \hat{V}_{CF}(C_4) (|nf_{5/2,-1/2}\rangle |nf_{7/2,+7/2}\rangle |nf_{7/2,-1/2}\rangle) \quad (93)$$

$$H_3 = \begin{pmatrix} \langle nf_{5/2,+5/2} | \\ \langle nf_{5/2,-3/2} | \\ \langle nf_{7/2,+5/2} | \\ \langle nf_{7/2,-3/2} | \end{pmatrix} \hat{V}_{CF}(C_4) (|nf_{5/2,+5/2}\rangle |nf_{5/2,-3/2}\rangle |nf_{7/2,+5/2}\rangle |nf_{7/2,-3/2}\rangle) \quad (94)$$

$$H_4 = \begin{pmatrix} \langle nf_{5/2,-5/2} | \\ \langle nf_{5/2,+3/2} | \\ \langle nf_{7/2,-5/2} | \\ \langle nf_{7/2,+3/2} | \end{pmatrix} \hat{V}_{CF}(C_4) (|nf_{5/2,-5/2}\rangle |nf_{5/2,+3/2}\rangle |nf_{7/2,-5/2}\rangle |nf_{7/2,+3/2}\rangle) \quad (95)$$

Como se observa, las cuatro matrices están formadas por espinores $\kappa = 3$ y $\kappa = -4$, de modo que es posible obtener los siguientes seis parámetros de campo cristalino.

$$Dq^- = \alpha \hbar c Z_A \int_0^\infty |F_{n-4}(r)|^2 \frac{r^{4+2}}{6a^5} dr \quad (96)$$

$$Fq^- = \alpha \hbar c Z_A \int_0^\infty |F_{n-4}(r)|^2 \frac{r^{6+2}}{143a^7} dr \quad (97)$$

$$Dq^+ = \alpha \hbar c Z_A \int_0^\infty |F_{n3}(r)|^2 \frac{r^{4+2}}{6a^5} dr \quad (98)$$

$$Fq^+ = \alpha \hbar c Z_A \int_0^\infty |F_{n3}(r)|^2 \frac{r^{6+2}}{143a^7} dr \quad (99)$$

$$Dq^\pm = \alpha \hbar c Z_A \int_0^\infty F_{n3}(r) F_{n-4}(r) \frac{r^{4+2}}{6a^5} dr \quad (100)$$

$$Fq^\pm = \alpha \hbar c Z_A \int_0^\infty F_{n3}(r) F_{n-4}(r) \frac{r^{6+2}}{143a^7} dr \quad (101)$$

Donde los superíndices “ + ” indican que los dos estados que generaron el elemento de matriz provienen de espinores $\kappa = 3$; el “ - ” que los dos estados corresponden a $\kappa = -4$ y “ $\pm$ ” que el elemento de matriz es producto de dos espinores atómicos de diferente κ ; según lo expuesto por Wybourne debido a la diferencia en las funciones radiales de los espinores de κ diferente (Wybourne, 1965). Así mismo, como en el caso no relativista, la contribución al potencial cuadrupolar genera los parámetros Dq y la contribución hexapolar los Fq . Ahora, tomando en consideración el acoplamiento espín-órbita se obtuvo que los elementos de la diagonal que provienen de $\kappa = -4$ y $\kappa = 3$ contienen una unidad de ξ y $-\frac{4}{3}\xi$, respectivamente. No obstante, se ubicó el cero sobre los espinores $nf_{\frac{5}{2}}$, por tanto, solo se encuentra la constante de acoplamiento espín-órbita sobre los espinores $nf_{\frac{7}{2}}$ como un $\Delta_{SO}^{nf} = \frac{7}{3}\xi$. Como la constante de acoplamiento espín-órbita es medible es conveniente extraer este parámetro para aprovechar la información experimental y, en últimas comparar con la teoría propuesta. Finalmente la representación matricial utilizada tiene la siguiente

forma.

$$\hat{\mathcal{H}} = \Delta_{\text{SO}} |nf_{7/2, m_j}\rangle \langle nf_{7/2, m_j}| + \hat{V}_{\text{CF}} \quad (102)$$

Siguiendo el procedimiento detallado en el Marco Teórico, los elementos matriciales se calcularon y se obtiene la siguiente representación matricial:

$$H_1 = \begin{bmatrix} 2Dq^+ & \frac{2\sqrt{105}}{11}Dq^\pm + \frac{5\sqrt{105}}{2}Fq^\pm & -\frac{10\sqrt{3}}{11}Dq^\pm - \frac{25\sqrt{3}}{2}Fq^\pm \\ \frac{21}{11}Dq^- - \frac{5}{4}Fq^- + \Delta_{\text{SO}} & \frac{3\sqrt{35}}{11}Dq^- + \frac{15\sqrt{35}}{4}Fq^- & \\ & \frac{27}{11}Dq^- + \frac{25}{4}Fq^- + \Delta_{\text{SO}} & \end{bmatrix} \quad (103)$$

$$H_2 = \begin{bmatrix} 2Dq^+ & -\frac{2\sqrt{105}}{11}Dq^\pm - \frac{5\sqrt{105}}{2}Fq^\pm & \frac{10\sqrt{3}}{11}Dq^\pm - \frac{25\sqrt{3}}{2}Fq^\pm \\ \frac{21}{11}Dq^- - \frac{5}{4}Fq^- + \Delta_{\text{SO}} & \frac{3\sqrt{35}}{11}Dq^- + \frac{15\sqrt{35}}{4}Fq^- & \\ & \frac{27}{11}Dq^- + \frac{25}{4}Fq^- + \Delta_{\text{SO}} & \end{bmatrix} \quad (104)$$

$$H_3 = \begin{bmatrix} Dq^+ & \sqrt{5}Dq^+ & \frac{10\sqrt{6}}{11}Dq^\pm - \frac{5\sqrt{6}}{4}Fq^\pm & \frac{10\sqrt{2}}{11}Dq^\pm + \frac{105\sqrt{2}}{4}Fq^\pm \\ -3Dq^+ & -\frac{4\sqrt{30}}{11}Dq^\pm + \frac{35\sqrt{30}}{4}Fq^\pm & \frac{8\sqrt{10}}{11}Dq^\pm - \frac{15\sqrt{10}}{4}Fq^\pm & \\ -\frac{39}{11}Dq^- + \frac{25}{4}Fq^- + \Delta_{\text{SO}} & \frac{15\sqrt{3}}{11}Dq^- - \frac{35\sqrt{3}}{4}Fq^- & & \\ -\frac{9}{11}Dq^- - \frac{45}{4}Fq^- + \Delta_{\text{SO}} & & & \end{bmatrix} \quad (105)$$

$$H_4 = \begin{bmatrix} Dq^+ & \sqrt{5}Dq^+ & -\frac{10\sqrt{6}}{11}Dq^\pm + \frac{5\sqrt{6}}{4}Fq^\pm & -\frac{10\sqrt{2}}{11}Dq^\pm - \frac{105\sqrt{2}}{4}Fq^\pm \\ -3Dq^+ & \frac{4\sqrt{30}}{11}Dq^\pm - \frac{35\sqrt{30}}{4}Fq^\pm & -\frac{8\sqrt{10}}{11}Dq^\pm + \frac{15\sqrt{10}}{4}Fq^\pm & \\ -\frac{39}{11}Dq^- + \frac{25}{4}Fq^- + \Delta_{\text{SO}} & \frac{15\sqrt{3}}{11}Dq^- - \frac{35\sqrt{3}}{4}Fq^- & & \\ -\frac{9}{11}Dq^- - \frac{45}{4}Fq^- + \Delta_{\text{SO}} & & & \end{bmatrix} \quad (106)$$

Se puede observar que los parámetros “ $\pm$ ” solo aparecen en elementos fuera de la diagonal, por otro lado, los elementos de la traza solo contienen “ $-$ ” o “ $+$ ”, sin embargo los elementos que provienen por dos estados $\kappa = 3$ solo contiene el parámetro Dq^+ , el parámetro Fq^+ no sobrevive en ningún elemento matricial. De forma análoga al caso no relativista, el término isotrópico se puede omitir al ubicar el cero sobre este, tal como se hizo, de lo contrario se debe sumar a la representación matricial el término $\hat{V}_{CF}^{(l=0)} \times \mathbf{I}_{14 \times 14}$.

5.4 Espectro de $\hat{V}_{CF}(C_4)$ en la base de los espinores $nf_{\frac{5}{2}}$ y $nf_{\frac{7}{2}}$

Al analizar los elementos de la base de las matrices H_1 y H_2 se puede detallar que cada elemento de la base de una de las matrices forma un par de Kramers con el elemento, de la misma posición, de la otra matriz, igualmente, las matrices H_3 y H_4 forman pares de Kramers; por tanto, los valores propios de H_1 serán los mismos que los de H_2 y los de H_3 equivalentes a los de H_4 . Puesto que las matrices H_1 y H_2 son de dimensión 3×3 , se realizó la siguiente transformación unitaria, utilizando la matriz M , para reducir H_1 y H_2 en matrices de 2×2 y 1×1 , siendo M :

$$M = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{\frac{5}{12}} & -\sqrt{\frac{7}{12}} \\ 0 & \sqrt{\frac{7}{12}} & \sqrt{\frac{5}{12}} \end{pmatrix} \quad (107)$$

Como resultado de la transformación unitaria realizada, $MH_1M^{-1} = MH_2M^{-1}$, se obtuvo:

$$MH_{1,2}M^{-1} = \begin{pmatrix} 2Dq^+ & -\frac{12\sqrt{5}}{11}Dq^\pm - 15\sqrt{5}Fq^\pm \\ \frac{6}{11}Dq^- - 20Fq^- + \Delta_{\text{so}} \end{pmatrix} \oplus \left(\frac{42}{11}Dq^- + 25Fq^- + \Delta_{\text{so}} \right) \quad (108)$$

que es una matriz simétrica y, por tanto, no hace falta escribir el elemento extra-diagonal inferior. De forma análoga empleando la matriz N :

$$N = \begin{pmatrix} \sqrt{\frac{1}{6}} & \sqrt{\frac{5}{6}} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{\frac{3}{4}} & \sqrt{\frac{1}{4}} \\ -\sqrt{\frac{5}{6}} & \sqrt{\frac{1}{6}} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\sqrt{\frac{1}{4}} & \sqrt{\frac{3}{4}} \end{pmatrix} \quad (109)$$

es posible bloque-diagonalizar las matrices H_3 y H_4 ($NH_3N^{-1} = NH_4N^{-1}$):

$$NH_{3,4}N^{-1} = \begin{pmatrix} 2Dq^+ & -\frac{12\sqrt{5}}{11}Dq^\pm - 15\sqrt{5}Fq^\pm \\ \frac{6}{11}Dq^- - 20Fq^- + \Delta_{\text{so}} \end{pmatrix} \oplus \begin{pmatrix} -4Dq^+ & -\frac{20\sqrt{3}}{11}Dq^\pm + 30\sqrt{3}Fq^\pm \\ -\frac{54}{11}Dq^- + 15Fq^- + \Delta_{\text{so}} \end{pmatrix} \quad (110)$$

Que también son simétricas. Se puede observar que en las matrices reducidas $H_{1,2}$ y $H_{3,4}$ hay un bloque de 2×2 que es el mismo y, por tanto, se obtendrán los mismos valores propios de estas. Con las matrices reducidas, se calcularon los valores propios de forma directa:

Para la matriz $H_{1,2}$ los valores propios calculados son:

$$E_1 = \frac{42}{11}Dq^- + 25Fq^- + \Delta_{\text{so}} \quad (111)$$

$$E_2 = Dq^+ + \frac{3}{11}Dq^- - 10Fq^- + \frac{\Delta_{\text{so}}}{2} + \sqrt{\left(Dq^+ - \frac{3}{11}Dq^- + 10Fq^- - \frac{\Delta_{\text{so}}}{2}\right)^2 + 5\left(\frac{12}{11}Dq^\pm + 15Fq^\pm\right)^2} \quad (112)$$

$$E_3 = Dq^+ + \frac{3}{11}Dq^- - 10Fq^- + \frac{\Delta_{\text{so}}}{2} - \sqrt{\left(Dq^+ - \frac{3}{11}Dq^- + 10Fq^- - \frac{\Delta_{\text{so}}}{2}\right)^2 + 5\left(\frac{12}{11}Dq^\pm + 15Fq^\pm\right)^2} \quad (113)$$

Cada uno de estos valores está doblemente degenerado, además, E_2 y E_3 son también valores propios de $H_{3,4}$, los valores propios de $H_{3,4}$ son:

$$E_2 = Dq^+ + \frac{3}{11}Dq^- - 10Fq^- + \frac{\Delta_{\text{so}}}{2} + \sqrt{\left(Dq^+ - \frac{3}{11}Dq^- + 10Fq^- - \frac{\Delta_{\text{so}}}{2}\right)^2 + 5\left(\frac{12}{11}Dq^\pm + 15Fq^\pm\right)^2} \quad (114)$$

$$E_3 = Dq^+ + \frac{3}{11}Dq^- - 10Fq^- + \frac{\Delta_{\text{so}}}{2} - \sqrt{\left(Dq^+ - \frac{3}{11}Dq^- + 10Fq^- - \frac{\Delta_{\text{so}}}{2}\right)^2 + 5\left(\frac{12}{11}Dq^\pm + 15Fq^\pm\right)^2} \quad (115)$$

$$E_4 = -2Dq^+ - \frac{27}{11}Dq^- + \frac{15}{2}Fq^- + \frac{\Delta_{\text{so}}}{2} + \sqrt{\left(2Dq^+ - \frac{27}{11}Dq^- + \frac{15}{2}Fq^- + \frac{\Delta_{\text{so}}}{2}\right)^2 + 3\left(\frac{20}{11}Dq^\pm - 30Fq^\pm\right)^2} \quad (116)$$

$$E_5 = -2Dq^+ - \frac{27}{11}Dq^- + \frac{15}{2}Fq^- + \frac{\Delta_{\text{so}}}{2} - \sqrt{\left(2Dq^+ - \frac{27}{11}Dq^- + \frac{15}{2}Fq^- + \frac{\Delta_{\text{so}}}{2}\right)^2 + 3\left(\frac{20}{11}Dq^\pm - 30Fq^\pm\right)^2} \quad (117)$$

Los valores E_2 y E_3 se encuentran cuádruplemente degenerados, mientras que, E_1 , E_4 y E_5 doblemente degenerados, lo cual suma 14 estados. Utilizando la teoría de grupos dobles se analizó el espectro de las 14 energías calculadas, Las expresiones para E_2 y E_3 deben corresponder a los estados $\Gamma_{8'}$ y Γ_8 , respectivamente, puesto que la irrep Γ_8 es de dimensión cuatro. E_1 es la energía correspondiente a Γ_6 que es el estado de mayor energía. Finalmente, E_4 y E_5 corresponden a los estados $\Gamma_{7'}$ y Γ_7 , respectivamente, siendo Γ_7 el estado fundamental. Por consiguiente, se puede cambiar las etiquetas E_1 , E_2 , E_3 , E_4 y E_5 por $E(\Gamma_6)$, $E(\Gamma_{8'})$, $E(\Gamma_8)$, $E(\Gamma_{7'})$ y $E(\Gamma_7)$, respectivamente.

Por otro lado, de las representaciones matriciales de $\hat{V}_{CF}(C_4)$, es posible obtener de forma inmediata los vectores propios:

$$|\Gamma_6^{(1)}\rangle = \sqrt{\frac{7}{12}}|nf_{7/1,+1/2}\rangle + \sqrt{\frac{5}{12}}|nf_{7/2,-7/2}\rangle \quad (118)$$

$$\begin{aligned} |\Gamma_{7\pm}^{(1)}\rangle = & \delta_{\pm} \frac{\sqrt{\frac{3}{4}}|nf_{7/2,-5/2}\rangle - \sqrt{\frac{1}{4}}|nf_{7/2,+3/2}\rangle}{\sqrt{\delta_{\pm}^2 + 1}} \\ & + \frac{\sqrt{\frac{1}{6}}|nf_{5/2,-5/2}\rangle - \sqrt{\frac{5}{6}}|nf_{5/2,+3/2}\rangle}{\sqrt{\delta_{\pm}^2 + 1}} \end{aligned} \quad (119)$$

$$\begin{aligned}
|\Gamma_{8\pm}^{(1)}\rangle &= \epsilon_{\pm} \frac{\sqrt{\frac{1}{4}}|nf_{7/2,-5/2}\rangle + \sqrt{\frac{3}{4}}|nf_{7/2,+3/2}\rangle}{\sqrt{\epsilon_{\pm}^2 + 1}} \\
&+ \frac{\sqrt{\frac{5}{6}}|nf_{5/2,-5/2}\rangle + \sqrt{\frac{1}{6}}|nf_{5/2,+3/2}\rangle}{\sqrt{\epsilon_{\pm}^2 + 1}}
\end{aligned} \tag{120}$$

$$\begin{aligned}
|\Gamma_{8\pm}^{(3)}\rangle &= \epsilon_{\pm} \frac{\sqrt{\frac{5}{12}}|nf_{7/2,+1/2}\rangle - \sqrt{\frac{7}{12}}|nf_{7/2,-7/2}\rangle}{\sqrt{\epsilon_{\pm}^2 + 1}} \\
&+ \frac{|nf_{5/2,+1/2}\rangle}{\sqrt{\epsilon_{\pm}^2 + 1}}
\end{aligned} \tag{121}$$

con amplitudes

$$\delta_{\pm} = \frac{E(\Gamma_{7\pm}) + 4Dq^+}{-\frac{20\sqrt{3}}{11}Dq^{\pm} + 30\sqrt{3}Fq^{\pm}} \tag{122}$$

$$\epsilon_{\pm} = \frac{E(\Gamma_{8\pm}) - 2Dq^+}{-\frac{12\sqrt{5}}{11}Dq^{\pm} - 15\sqrt{5}Fq^{\pm}} \tag{123}$$

y cada uno de los estados está asociado a un par de Kramers que se obtiene mediante el operador de inversión temporal ($\hat{T}$), $\hat{T}|j, m_j\rangle = (-1)^{j-m_j}|j, -m_j\rangle$, es decir, $|\Gamma_6^{(2)}\rangle = -\hat{T}|\Gamma_6^{(1)}\rangle$, $|\Gamma_7^{(2)}\rangle = -\hat{T}|\Gamma_7^{(1)}\rangle$, $|\Gamma_8^{(2)}\rangle = -\hat{T}|\Gamma_8^{(1)}\rangle$, y $|\Gamma_8^{(4)}\rangle = -\hat{T}|\Gamma_8^{(3)}\rangle$. El subíndice “ $\pm$ ” relaciona los pares de Kramers correspondientes. Estos estados $|\Gamma_i\rangle$ pueden emplearse en futuros trabajos, por ejemplo para calcular propiedades magnéticas de sistemas $nf^1(O_h)$.

5.5 Reconstrucción de la teoría no relativista de campo cristalino a partir de la RCFT

Se tomó el límite no relativista de las expresiones de energía calculadas en la sección anterior, el cual consiste en tomar $\Delta_{so} = 0$, $Dq^+ = Dq^- = Dq^{\pm} = Dq$ y $Fq^- = Fq^{\pm} = Fq$.

Para lo cual, las energías anteriores colapsan a:

$$E(\Gamma_6) = \frac{42}{11}Dq + 25Fq \quad (124)$$

$$E(\Gamma_{8'}) = \frac{42}{11}Dq + 25Fq \quad (125)$$

$$E(\Gamma_8) = -\frac{14}{11}Dq - 45Fq \quad (126)$$

$$E(\Gamma_{7'}) = -\frac{14}{11}Dq - 45Fq \quad (127)$$

$$E(\Gamma_7) = -\frac{84}{11}Dq + 60Fq \quad (128)$$

En consecuencia, se reconstruyó el resultado de la teoría no relativista de campo cristalino a partir de la RCFT al considerar como nulo los efectos relativistas.

5.6 Analizando sistemas nf^1 con la teoría desarrollada

Como la teoría relativista de campo cristalino para sistemas $nf^1(O_h)$ emplea seis parámetros: Dq^+ , Dq^- , $Dq^\pm$, Fq^- , $Fq^\pm$ y Δ_{SO} es imposible extraer el valor de estos parámetros únicamente con las cuatro transiciones ópticas, es necesario contar con al menos dos mediciones magnéticas como la constante de Curie (o momento magnético efectivo μ_{eff}) y la susceptibilidad paramagnética de van Vleck χ_{vV} para poder determinar los seis parámetros. Sin embargo, se puede explorar el espacio de soluciones retomando la aproximación no-relativista sin descartar el acoplamiento espín-órbita (esquema semi-relativista). Para ello se empleó la siguiente aproximación: $Dq^- = Dq^+ = Dq^\pm = Dq$ y $Fq^- = Fq^\pm = Fq$. Utilizando la aproximación semi-relativista en las ecuaciones 111 a 117 se tomaron seis sistemas nf^1 , ver tabla 9, para aplicar la teoría desarrollada.

La Figura 11 muestra los diagramas de correlación de niveles de energía para los sistemas

CeCl_6^{3-} , PaCl_6^{2-} , UF_6^{1-} , UCl_6^{1-} , UBr_6^{1-} y NpF_6 . En los diagramas se representan los niveles de energía respecto al estado fundamental ($E(\Gamma_7) = 0$) en función de $Dq/(\Delta_{\text{SO}} + Dq)$. Para cada caso, se selecciona la relación Fq/Dq adecuada y se indica con una línea vertical la posición de las transiciones ópticas observadas para cada sistema $nf^1(O_h)$. Las transiciones obtenidas experimentalmente se muestran en la Tabla 9

Tabla 9

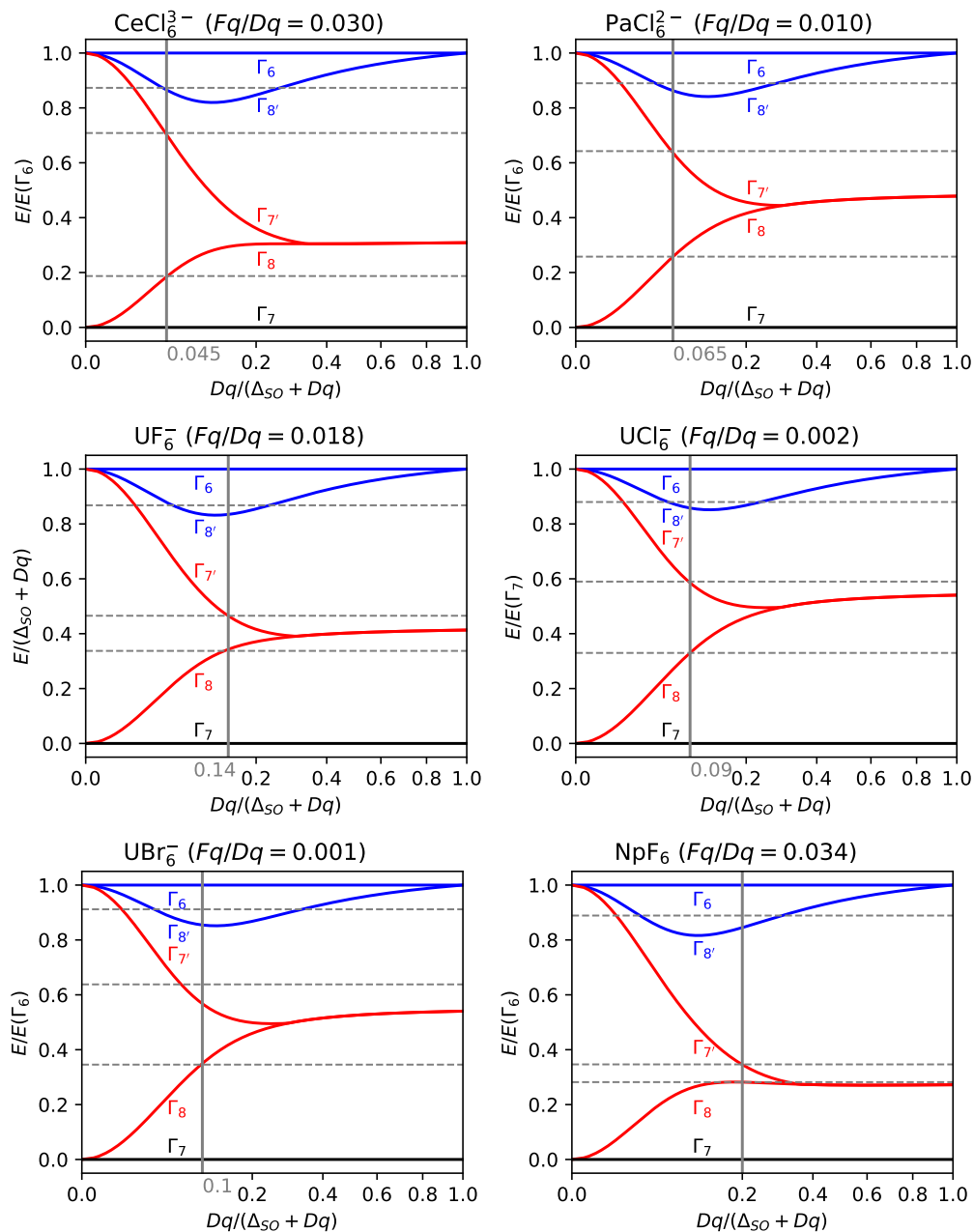
Transiciones ópticas de sistemas $nf^1(O_h)$

Compuesto	Δ_1/cm^{-1}	Δ_2/cm^{-1}	Δ_3/cm^{-1}	Δ_4/cm^{-1}
CeCl_6^{3-} (Tanner et al., 2003)	571	2161	2663	3050
PaCl_6^{2-} (Lukens et al., 2013)	2108	5250	7272	8173
UF_6^{1-} (Reisfeld & Crosby, 1965)	4587	6928	12705	14245
UCl_6^{1-} (Lukens et al., 2013)	3800	6794	10113	11520
UBr_6^{1-} (Lukens et al., 2013)	3700	6830	9761	10706
NpF_6 (Eisenstein & Pryce, 1960)	7543	9348	24025	28380

Como se observa en la figura 11 para los complejos de uranio (V) la relación $Dq/(\Delta_{\text{SO}} + Dq)$ disminuye conforme la serie espectroquímica lo predice ($\text{Br}^- < \text{Cl}^- < \text{F}^-$), para estos tres sistemas el acoplamiento espín-órbita es prácticamente el mismo (Lukens et al., 2013). El sistema para el cual el campo cristalino tiene mayor influencia es el hexafluoruro de neptunio y el anion CeCl_6^{3-} es el que presenta la menor perturbación ante el campo cristalino. En cuanto a la serie de los metales, para el mismo ligando (Cl^-), el efecto del campo cristalino aumenta de la siguiente manera: $\text{CeCl}_6^{3-} < \text{PaCl}_6^{2-} < \text{UCl}_6^{1-}$.

Figura 11

Diagrama de correlación de niveles de energía $E(\Gamma_7)$, $E(\Gamma_8)$, $E(\Gamma_{7'})$, $E(\Gamma_{8'})$ y $E(\Gamma_6)$ referido al estado fundamental Γ_7 y normalizado al estado más excitado Γ_6 para diferentes sistemas $nf^1(O_h)$.



Brevemente, unas palabras sobre algunas propiedades y características de estos sistemas.

Hexafluoruro de neptunio

El NpF_6 es un compuesto molecular que se utiliza como intermedio en la separación de

desechos nucleares, puesto que durante estos procesos se crea neptunio, el punto de fusión y ebullición del compuesto es 54,4 y 55,2 °C, respectivamente; ¡una diferencia extremadamente baja! y cristaliza únicamente en una red ortorrómbica, con respecto a la entidad de coordinación, se puede considerar octaédrica sin deformar, o sea, no es necesario tener en cuenta distorsión del tipo Jahn-Teller. La distancia promedio metal-flúor es de 198.1 pm y el volumen que ocupa una sola molécula de hexafluoruro de neptunio es 10^6pm^3 . La afinidad electrónica de este compuesto es desconocida o no ha sido revelada, sin embargo se espera que esta sea alta, debido a que es un agente altamente oxidante, la única reacción que se conoce que el neptunio conserva su estado de oxidación (+6) es la formación de NpF_4O y NpF_2O_2 bajo hidrólisis, por último, no se conoce el anión NpF_7^- (Seppelt, 2015). Fue sintetizado por primera vez por Alan E. Florin en 1946, bajo la siguiente reacción química:



La reacción se llevó a cabo calentando sobre un filamento de níquel una muestra de trifluoruro de neptunio junto a una corriente de flúor gaseoso, el compuesto gaseoso se recolectó y sublimó, la masa recolectada en este método tiene una apariencia marrón blanquecina (Malm et al., 1958).

Sobre los hexahaluros de Uranio (V)

El uranio es el actínido más estudiado debido a su importancia en la industria energética, la química del uranio pentavalente ocupa una posición especial dentro de todos los posibles estados de oxidación del uranio debido a su tendencia de sufrir una desproporción:



Por lo cual en un principio se pensó que esta forma de uranio era termodinámicamente inestable, sin embargo, se encontró que en ambientes anhidros diversos complejos de U(V) son bastante estables, sobre todo si los ligandos son halógenos; por lo cual los iones UF_6^- , UCl_6^-

y UBr_6^- han sido ampliamente usados como modelos para estudiar las propiedades electrónicas del U(V) , el cual es de los usos principales de estos compuestos, ya que no poseen aplicaciones comerciales. Los primeros complejos $\text{UF}_n^{(5-n)}$ fueron preparados a mediados del siglo pasado a través de la reducción de UF_6 , sales de hexafluorouranato (V) fueron preparadas alrededor de 1960 por Bagnol y colaboradores. Por último, el análogo con bromo de esta familia fue preparado por J. L. Ryan en 1970. Para los detalles de las síntesis puede consultar esta referencia. Las sales de hexafluoruranato (V) tienen un color característico azul pálido o azul hielo, las de UCl_6^- presentan un color amarillo (así como el ion en solución) y los iones UBr_6^- en solución son rojo-marrón muy oscuros, mientras que las sales son negruzcas. De las especies de U(V) mencionadas, en solventes orgánicos no acuosos la tendencia de la estabilidad se ve resumida como: $\text{UF}_6^- > \text{UCl}_6^- > \text{UBr}_6^-$ (Ryan, 1971).

Hexacloroceriato (III)

Compuestos de CeCl_6^{3-} se conocen desde 1966, los cuales fueron preparados en condiciones anhidras y con contraiones orgánicos voluminosos por Ryan y Jørgenseng. Este ion en solvente orgánico (acetonitrilo y demás nitrilos) es incoloro, al igual que los cristales que se pueden obtener por dicho método (Ryan & Jørgensen, 1966). Actualmente se investigan sales orgánicas de este complejo como fotosensibilizador y catalizador, puesto que al ser irradiado con radiación UV se promueve una transición $5d \leftarrow 4f$, de modo que el complejo en este estado excitado se comporta como un poderoso agente reductor. Estos compuestos de Ce (III) son muy prometedores por sus aplicaciones y la abundancia del Cerio con respecto a la de otros metales que se utilizan en procesos de fotosensibilización y catálisis (Yin et al., 2016).

Hexacloroprotactinato (IV)

Debido a la escasez de este elemento y que es bastante radiactivo (generalmente se extrae como desecho radiactivo de las barras de fusión de los reactores nucleares), sus usos son bastante limitados, centrados principalmente en investigación. De los primeros compuestos de coordinación preparados con el complejo PaCl_6^{2-} se encuentra el hexacloroprotactinato (IV) de cesio y la sal

formada junto con el catión tetrametilamonio $((\text{NMe}_4)_2\text{PaCl}_6)$; ambos compuestos presentan un color amarillo brillante, mientras que el hexacloroprotactinato (IV) de tetraetilamonio es amarillo verdoso. Así mismo estas sales cristalizan en diferentes estructuras cristalinas. En ausencia de oxígeno las sales de PaCl_6^{2-} son bastante estables, no obstante, en presencia de este el protactinio se oxida a Pa (V). Para detalles de síntesis y más información sobre este sistema nf^1 puede consultar las referencias (Brown & Jones, 1967; Piehler et al., 1991)

Resultados obtenidos utilizando como eje de cuantización un eje de simetría C_3

5.7 Potencial de campo cristalino utilizando el eje de simetría C_3 como eje de cuantización

Con motivo de corroborar que las expresiones de las energías obtenidas son correctas y, tener expresiones útiles para posibles futuros trabajos sobre las propiedades magnéticas de complejos octaédricos nf^1 se desarrolló la expresión del potencial utilizando como eje de cuantización un C_3 , para el cual las contribuciones son:

$$\hat{V}_{CF}(C_3) = \hat{V}_{CF}^{(\ell=0)}(C_3) + \hat{V}_{CF}^{(\ell=4)}(C_3) + \hat{V}_{CF}^{(\ell=6)}(C_3) \quad (131)$$

donde

$$\hat{V}_{CF}^{(\ell=0)}(C_3) = \alpha \hbar c \frac{6Z_A}{a} \quad (132)$$

$$\hat{V}_{CF}^{(\ell=4)}(C_3) = -\alpha \hbar c Z_A \sqrt{\pi} \frac{28}{3} \frac{r^4}{a^5} \left(Y_4^0(\theta, \phi) + \frac{\sqrt{70}}{7} (Y_4^3(\theta, \phi) - Y_4^{-3}(\theta, \phi)) \right) \quad (133)$$

$$\begin{aligned}
\hat{V}_{CF}^{(\ell=6)}(C_3) = \alpha hc Z_A \sqrt{\pi} \frac{88\sqrt{13}}{39} \frac{r^6}{143a^7} & \left(Y_6^0(\theta, \phi) \right. \\
& + \frac{\sqrt{210}}{24} (Y_6^{-3}(\theta, \phi) - Y_6^3(\theta, \phi)) \\
& \left. + \frac{\sqrt{231}}{24} (Y_6^6(\theta, \phi) + Y_6^{-6}(\theta, \phi)) \right)
\end{aligned} \tag{134}$$

En el apéndice A se puede observar la parte angular de los armónicos para $\ell = 4$ y $\ell = 6$ evaluados en las posiciones de los ligandos con respecto al eje C_3 , con esa parte es suficiente para analizar los armónicos que contribuyen al potencial y los que no; para terminar de construir la expresión del potencial se deben añadir las constantes que acompañan la parte angular de los armónicos, estos se pueden consultar en el apéndice B. Debido a que el potencial en C_3 y C_4 contienen las mismas contribuciones de ℓ , $\ell = 0, 4$ y 6 , los parámetros de campo cristalino son los mismos tanto para C_3 como para C_4 en las respectivas bases.

5.8 Representación matricial de $\hat{V}_{CF}(C_3)$ en la base de orbitales nf

Utilizando la expresión del potencial se factorizó la representación matricial de dimensión 7×7 en una suma directa de tres matrices; dos de 2×2 y una de 3×3 , lo cual se ve representado como:

$$\hat{V}_{CF}(C_3) = H_1 \oplus H_2 \oplus H_3 \quad (\text{base de orbitales}) \tag{135}$$

y los elementos de la base ($m_\ell = -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3$) que generan cada una de las matrices son:

$$H_1 = \begin{pmatrix} \langle n3-1 | \\ \langle n3+2 | \end{pmatrix} \hat{V}_{CF}(C_3) (|n3-1\rangle |n3+2\rangle) \tag{136}$$

$$H_2 = \begin{pmatrix} \langle n3-2| \\ \langle n3+1| \end{pmatrix} \hat{V}_{CF}(C_3) (|n3-2\rangle |n3+1\rangle) \quad (137)$$

$$H_3 = \begin{pmatrix} \langle n3-3| \\ \langle n3+3| \\ \langle n30| \end{pmatrix} \hat{V}_{CF}(C_3) (|n3-3\rangle |n3+3\rangle |n30\rangle) \quad (138)$$

La representación matricial del operador de interacción de campo cristalino corresponde a:

$$H_1 = \begin{pmatrix} -\frac{14}{33}D_q - \frac{100}{3}F_q & \frac{28\sqrt{5}}{33}D_q + \frac{35\sqrt{5}}{3}F_q \\ & \frac{98}{33}D_q + \frac{40}{3}F_q \end{pmatrix} \quad (139)$$

$$H_2 = \begin{pmatrix} \frac{98}{33}D_q + \frac{40}{3}F_q & -\frac{28\sqrt{5}}{33}D_q - \frac{35\sqrt{5}}{3}F_q \\ & -\frac{14}{33}D_q - \frac{100}{3}F_q \end{pmatrix} \quad (140)$$

$$H_3 = \begin{pmatrix} -\frac{14}{11}D_q - \frac{20}{9}F_q & -\frac{385}{9}F_q & -\frac{14\sqrt{10}}{11}D_q + \frac{35\sqrt{10}}{9}F_q \\ & -\frac{14}{11}D_q - \frac{20}{9}F_q & \frac{14\sqrt{10}}{11}D_q - \frac{35\sqrt{10}}{9}F_q \\ & & -\frac{28}{11}D_q + \frac{400}{9}F_q \end{pmatrix} \quad (141)$$

Como la energía es un invariante al sistema de referencia, es de esperarse que las expresiones de energía calculadas para el eje C_4 y C_3 coincidan en las diferentes representaciones matriciales. Como la matriz H_1 y H_2 son la misma solo fue necesario tomar una para hallar los autovalores, ver tabla 10.

Tabla 10*Valores propios (energías) de las matrices H_1 y H_2 en la base de orbitales nf y simetría O_h*

Valores propios	H_1	H_2
λ_+	$\frac{42}{11}Dq + 25Fq$	$\frac{42}{11}Dq + 25Fq$
λ_-	$-\frac{14}{11}Dq - 45Fq$	$-\frac{14}{11}Dq - 45Fq$

Como se observa, se obtuvieron los valores correspondientes a los estados triplemente degenerados T_{2u} y T_{1u} , ver expresiones 76 y 77. Analizando el espectro de energías del sistema $nf(O_h)$ se determinó que de la matriz H_3 se deben obtener, igualmente, las energías $-\frac{14}{11}Dq - 45Fq$ y $\frac{42}{11}Dq + 25Fq$ y, junto con la traza de H_3 se halló el tercer valor propio: $-\frac{84}{11}Dq + 60Fq$, los cuales se pueden ver en la siguiente tabla:

Tabla 11*Valores propios (energías) de la matriz H_3 en la base de orbitales nf y simetría O_h*

H_3	E_1	E_2	E_3
	$-\frac{14}{11}Dq - 45Fq$	$\frac{42}{11}Dq + 25Fq$	$-\frac{84}{11}Dq + 60Fq$

Los siete valores propios calculados con el eje C_3 corresponden a los mismos para el C_4 , lo cual indica que la expresión del potencial para C_3 es correcta. Con respecto a los vectores propios, los de las matrices H_1 y H_2 se obtuvieron de manera directa, para la matriz H_1 :

$$v_1^+ = \frac{1}{\sqrt{6}}|n3-1\rangle + \frac{\sqrt{5}}{\sqrt{6}}|n3+2\rangle \quad (142)$$

$$v_2^- = \frac{\sqrt{5}}{\sqrt{6}}|n3-1\rangle - \frac{1}{\sqrt{6}}|n3+2\rangle \quad (143)$$

de la matriz H_2 :

$$v_3^+ = \frac{\sqrt{5}}{\sqrt{6}}|n3-2\rangle - \frac{1}{\sqrt{6}}|n3+1\rangle \quad (144)$$

$$v_4^- = \frac{1}{\sqrt{6}}|n3-2\rangle + \frac{\sqrt{5}}{\sqrt{6}}|n3+1\rangle \quad (145)$$

En cuanto a la matriz H_3 los vectores propios se pueden calcular como se muestra en la siguiente sección una vez se ha definido un sistema nf^1 .

5.9 Representación matricial de $\hat{V}_{CF}(C_3)$ en la base de espinores $nf_{\frac{5}{2}}$ y $nf_{\frac{7}{2}}$

De igual manera, al analizar la expresión del potencial se halló que la representación matricial del operador $\hat{V}_{CF}(C_3)$ en la base de espinores se puede factorizar en una suma directa de dos matrices de 5×5 y una de 4×4 :

$$\hat{V}_{CF}(C_3) = H_1 \oplus H_2 \oplus H_3 \quad (\text{base de espinores}) \quad (146)$$

Las cuales están construidas de la siguiente forma:

$$H_1 = \begin{pmatrix} \langle nf_{7/2,-7/2} | \\ \langle nf_{5/2,-1/2} | \\ \langle nf_{5/2,+5/2} | \\ \langle nf_{7/2,+5/2} | \\ \langle nf_{7/2,-1/2} | \end{pmatrix} \hat{V}_{CF}(C_3) \begin{pmatrix} |nf_{7/2,-7/2}\rangle, |nf_{5/2,-1/2}\rangle, |nf_{5/2,+5/2}\rangle, |nf_{7/2,+5/2}\rangle, |nf_{7/2,-1/2}\rangle \end{pmatrix} \quad (147)$$

$$H_2 = \begin{pmatrix} \langle nf_{7/2,+7/2} | \\ \langle nf_{5/2,+1/2} | \\ \langle nf_{5/2,-5/2} | \\ \langle nf_{7/2,-5/2} | \\ \langle nf_{7/2,+1/2} | \end{pmatrix} \hat{V}_{CF}(C_3) (|nf_{7/2,+7/2}\rangle, |nf_{5/2,+1/2}\rangle, |nf_{5/2,-5/2}\rangle, |nf_{7/2,-5/2}\rangle, |nf_{7/2,+1/2}\rangle) \quad (148)$$

$$H_3 = \begin{pmatrix} \langle nf_{5/2,-3/2} | \\ \langle nf_{5/2,+3/2} | \\ \langle nf_{7/2,-3/2} | \\ \langle nf_{7/2,+3/2} | \end{pmatrix} \hat{V}_{CF}(C_3) (|nf_{5/2,-3/2}\rangle, |nf_{5/2,+3/2}\rangle, |nf_{7/2,-3/2}\rangle, |nf_{7/2,+3/2}\rangle) \quad (149)$$

Las representaciones matriciales calculadas son:

$$H_1 = \begin{bmatrix} -\frac{14}{11}Dq^- - \frac{20}{9}Fq^- & -\frac{2\sqrt{210}}{11}Dq^\pm + \frac{5\sqrt{210}}{9}Fq^\pm & -\frac{55\sqrt{42}}{9}Fq^\pm & -\frac{55\sqrt{7}}{9}Fq^- & -\frac{4\sqrt{70}}{11}Dq^- + \frac{10\sqrt{70}}{9}Fq^- \\ & -\frac{4}{3}Dq^+ & \frac{4\sqrt{5}}{3}Dq^+ & -\frac{2\sqrt{30}}{33}Dq^\pm - \frac{35\sqrt{30}}{9}Fq^\pm & -\frac{20\sqrt{3}}{33}Dq^\pm + \frac{200\sqrt{3}}{9}Fq^\pm \\ & & -\frac{2}{3}Dq^+ & -\frac{20\sqrt{6}}{33}Dq^\pm - \frac{20\sqrt{6}}{9}Fq^\pm & \frac{20\sqrt{15}}{33}Dq^\pm - \frac{35\sqrt{15}}{9}Fq^\pm \\ & & & \frac{26}{11}Dq^- + \frac{100}{9}Fq^- & \frac{8\sqrt{10}}{11}Dq^- + \frac{35\sqrt{10}}{9}Fq^- \\ & & & & -\frac{18}{11}Dq^- + \frac{100}{9}Fq^- \end{bmatrix} \quad (150)$$

$$H_2 = \begin{bmatrix} -\frac{14}{11}Dq^- - \frac{20}{9}Fq^- & -\frac{2\sqrt{210}}{11}Dq^\pm + \frac{5\sqrt{210}}{9}Fq^\pm & \frac{55\sqrt{42}}{9}Fq^+ & -\frac{55\sqrt{7}}{9}Fq^- & \frac{4\sqrt{70}}{11}Dq^- - \frac{10\sqrt{70}}{9}Fq^- \\ & -\frac{4}{3}Dq^+ & -\frac{4\sqrt{5}}{3}Dq^+ & -\frac{2\sqrt{30}}{33}Dq^\pm - \frac{35\sqrt{30}}{9}Fq^\pm & \frac{20\sqrt{3}}{33}Dq^\pm - \frac{200\sqrt{3}}{9}Fq^\pm \\ & & -\frac{2}{3}Dq^+ & \frac{20\sqrt{6}}{33}Dq^\pm + \frac{20\sqrt{6}}{9}Fq^\pm & \frac{20\sqrt{15}}{33}Dq^\pm - \frac{35\sqrt{15}}{9}Fq^\pm \\ & & & \frac{26}{11}Dq^- + \frac{100}{9}Fq^- & -\frac{8\sqrt{10}}{11}Dq^- - \frac{35\sqrt{10}}{9}Fq^- \\ & & & & -\frac{18}{11}Dq^- + \frac{100}{9}Fq^- \end{bmatrix} \quad (151)$$

$$H_3 = \begin{bmatrix} 2Dq^+ & 0 & -\frac{16\sqrt{10}}{33}Dq^\pm - \frac{20\sqrt{10}}{3}Fq^\pm & \frac{28\sqrt{5}}{33}Dq^\pm + \frac{35\sqrt{5}}{3}Fq^\pm \\ & 2Dq^+ & \frac{28\sqrt{5}}{33}Dq^\pm + \frac{35\sqrt{5}}{3}Fq^\pm & \frac{16\sqrt{10}}{33}Dq^\pm + \frac{20\sqrt{10}}{3}Fq^\pm \\ & & \frac{6}{11}Dq^- - 20Fq^- & 0 \\ & & & \frac{6}{11}Dq^- - 20Fq^- \end{bmatrix} \quad (152)$$

que al igual que la representación matricial de $\hat{V}_{CF}(C_4)$ en la base de espinores es simétrica y solo se escribe el bloque extra-diagonal superior.

Como las matrices anteriores son de dimensión mayor a dos y previamente para el eje C_4 ya se calcularon los valores propios de manera analítica, se construyó un pequeño programa en Python haciendo uso de la aproximación semi-relativista, ver apéndice C, para calcular los valores y vectores propios de un sistema nf^1 cualquiera de manera exacta pero numérica, para este caso se tomó el hexafluoruro de neptunio. Los parámetros de campo cristalino de Crosby y Reisfeld para el NpF_6 son $\Theta = 16,1 \times 10^3 [\text{cm}^{-1}]$ y $\Delta = 5,4 \times 10^3 [\text{cm}^{-1}]$, mientras que la constante de acoplamiento espín-órbita es $\xi_{nf} = 2400 [\text{cm}^{-1}]$ (Lukens et al., 2013). Utilizando las expresiones 83 y 84 se transformaron los parámetros de Crosby y Reisfeld en los desarrollados en este trabajo; $Dq = \frac{14775}{7} [\text{cm}^{-1}]$ y $Fq = \frac{5890}{77} [\text{cm}^{-1}]$. Los valores propios calculados utilizando la aproximación semi-relativista, para H_1 , H_2 y H_3 son:

Tabla 12

Valores propios (energías) de la representación matricial $\hat{V}_{CF}(C_3)$ para el sistema NpF_6 en la base de espinores $nf_{\frac{5}{2}}$ y $nf_{\frac{7}{2}}$ y simetría O_h calculados de manera numérica.

	E_1	E_2	E_3	E_4	E_5
H_1	-9629,96	-3009,19	-2427,18	12452,05	15571,43
H_2	-9629,96	-3009,19	-2427,18	12452,05	15571,43
H_3	-3009,19	-3009,19	12452,05	12452,05	

Los valores anteriores coinciden con los obtenidos en las ecuaciones 111 a ??, al utilizar, igualmente, la aproximación semi-relativista y los parámetros Dq y Fq para el hexafluoruro de neptunio, ratificando los resultados obtenidos en C_4 :

$$E(\Gamma_6) = 15571,43 \quad (153)$$

$$E(\Gamma_{8'}) = 12452,05 \quad (154)$$

$$E(\Gamma_8) = -2427,18 \quad (155)$$

$$E(\Gamma_{7'}) = -3009,19 \quad (156)$$

$$E(\Gamma_7) = -9629,96 \quad (157)$$

De igual manera el programa calcula las amplitudes de los vectores propios, los cuales son:

$$\begin{aligned} \Gamma_6 = & -0,3043 |nf_{7/2,\mp 7/2}\rangle + 0,8051 |nf_{7/2,\pm 5/2}\rangle \\ & + 0,5092 |nf_{7/2,\mp 1/2}\rangle \end{aligned} \quad (158)$$

$$\begin{aligned} \Gamma_{8'} = & 0,5254 |nf_{7/2,\mp 7/2}\rangle - 0,4559 |nf_{5/2,\mp 1/2}\rangle \\ & - 0,5097 |nf_{5/2,\pm 5/2}\rangle + 0,3972 |nf_{7/2,\pm 5/2}\rangle \\ & - 0,3140 |nf_{7/2,\mp 1/2}\rangle \end{aligned} \quad (159)$$

$$\begin{aligned} \Gamma_7 = & 0,2532 |nf_{7/2,\mp 7/2}\rangle + 0,6812 |nf_{5/2,\mp 1/2}\rangle \\ & - 0,6093 |nf_{5/2,\pm 5/2}\rangle - 0,0957 |nf_{7/2,\pm 5/2}\rangle \\ & + 0,3026 |nf_{7/2,\mp 1/2}\rangle \end{aligned} \quad (160)$$

$$\begin{aligned} \Gamma_8 = & -0,5699 |nf_{7/2,\mp 7/2}\rangle + 0,3026 |nf_{5/2,\mp 1/2}\rangle \\ & - 0,2706 |nf_{5/2,\pm 5/2}\rangle + 0,2154 |nf_{7/2,\pm 5/2}\rangle \\ & - 0,6812 |nf_{7/2,\mp 1/2}\rangle \end{aligned} \quad (161)$$

$$\begin{aligned}
\Gamma_{7'} = & -0,4924 |nf_{7/2,\mp 7/2}\rangle - 0,4864 |nf_{5/2,\mp 1/2}\rangle \\
& - 0,5438 |nf_{5/2,\pm 5/2}\rangle - 0,3722 |nf_{7/2,\pm 5/2}\rangle \\
& + 0,2943 |nf_{7/2,\mp 1/2}\rangle
\end{aligned} \tag{162}$$

$$\begin{aligned}
\Gamma_{7'} = & -0,7296 |nf_{5/2,-3/2}\rangle - 0,4298 |nf_{7/2,-3/2}\rangle \\
& + 0,5319 |nf_{7/2,+3/2}\rangle
\end{aligned} \tag{163}$$

$$\begin{aligned}
\Gamma_{8'} = & 0,6839 |nf_{5/2,-3/2}\rangle - 0,4586 |nf_{7/2,-3/2}\rangle \\
& + 0,5675 |nf_{7/2,+3/2}\rangle
\end{aligned} \tag{164}$$

$$\begin{aligned}
\Gamma_{7'} = & -0,1782 |nf_{5/2,-3/2}\rangle + 0,7075 |nf_{5/2,+3/2}\rangle \\
& - 0,6208 |nf_{7/2,-3/2}\rangle - 0,2869 |nf_{7/2,+3/2}\rangle
\end{aligned} \tag{165}$$

$$\begin{aligned}
\Gamma_{8'} = & -0,1629 |nf_{5/2,-3/2}\rangle - 0,6642 |nf_{5/2,+3/2}\rangle \\
& - 0,4419 |nf_{7/2,-3/2}\rangle - 0,5806 |nf_{7/2,+3/2}\rangle
\end{aligned} \tag{166}$$

Las energías calculadas se compararon con las transiciones reportadas por Lukens y las calculadas por Kaltsoyannis. Las transiciones se calcularon restando la energía del estado fundamental $E(\Gamma_7)$ a las cinco diferentes energías. En la tabla 13 se pueden ver.

Tabla 13

Comparación de las transiciones ópticas del NpF_6 medidas de manera experimental y calculadas

Autor	Δ_1/cm^{-1}	Δ_2/cm^{-1}	Δ_3/cm^{-1}	Δ_4/cm^{-1}
(Lukens et al., 2013)	7466	9272	23343	27622
(Kaltsoyannis & Bursten, 1995)	7018	8762	18748	21179
Este trabajo	6621	7203	22082	25201

Las transiciones Δ_1 , Δ_2 , Δ_3 y Δ_4 corresponden a $\Gamma_8 \leftarrow \Gamma_7$, $\Gamma_{7'} \leftarrow \Gamma_7$, $\Gamma_{8'} \leftarrow \Gamma_7$ y $\Gamma_6 \leftarrow \Gamma_7$, respectivamente. Las energías calculadas se ajustan mejor para las transiciones Δ_3 y Δ_4 , a diferencia de Kaltsoyannis, que sus cálculos se ajustan mejor para las transiciones Δ_1 y Δ_2 . La mayor diferencia que corresponde a $\Gamma_{7'} \leftarrow \Gamma_7$ es de 22 % y la transición a la que mejor se

ajusta es $\Gamma_{8'} \leftarrow \Gamma_7$ con un 5 % de diferencia con lo reportado por Lukens. Se puede detallar que las expresiones halladas permiten reproducir de forma bastante adecuada las transiciones $f \leftarrow f$ sin necesidad de recurrir a métodos computacionales que toman más tiempo y costos asociados como los cálculos realizados por Kaltsoyannis, sin embargo es necesario contar con mediciones experimentales. Puede esperarse que al trabajar con los parámetros completamente relativistas las energías calculadas se ajusten mejor. Como colofón con el programa también se puede comprobar que al tomar el límite no-relativista se reconstruye la teoría no relativista de campo cristalino, culminando así los objetivos propuestos en este trabajo de investigación.

6 Conclusiones

Se desarrollaron dos expresiones diferentes del potencial de campo cristalino en geometría O_h para sistemas nf^1 utilizando como eje de cuantización los ejes de simetría C_4 y C_3 , el cambio de un eje a otro condujo a expresiones matemáticas más complicadas al reducirse el orden del eje de simetría. Dicha reducción de la simetría condujo a representaciones matriciales de mayor dimensión.

De las representaciones matriciales se logró definir nuevos parámetros de campo cristalino (Dq y Fq), los cuales conectan con los parámetros (Θ y Δ) utilizados en la literatura para el tratamiento no relativista de la teoría de campo cristalino. Como logro por utilizar un acercamiento completamente relativista se determinaron por primera vez los parámetros Dq^+ , Dq^- , $Dq^\pm$, Fq^- y $Fq^\pm$ que contienen información de las diferentes funciones radiales de los espinos $\kappa = 3$ y $\kappa = -4$ del actínido o lantánido central; reflejando la distribución asimétrica de la densidad radial electrónica bajo efectos relativistas. Desafortunadamente no se pudieron calcular estos parámetros debido a la cantidad de los mismos con respecto a las cuatro transiciones $f \leftarrow f$.

Bajo la mira de la RCFT se pudo diagonalizar la representación matricial del potencial calculado con el eje de simetría C_4 haciendo uso de transformaciones unitarias en subbloques de dimensiones reducidas, aislando con precisión los pares de Kramers asociados a los estados simétricos, esto permitió obtener expresiones analíticas que permiten calcular la energía de los

estados $|\Gamma_i\rangle$ y, por consiguiente, las energías de las transiciones $f \leftarrow f$ de sistemas $nf^1 (O_h)$ bajo un enfoque semi-relativista. Igualmente, se mapearon con total éxito los diagramas de correlación energética normalizados para los sistemas de prueba CeCl_6^{3-} , PaCl_6^{2-} , UF_6^- , UCl_6^- , UBr_6^- y NpF_6 , reproduciendo fielmente las posiciones experimentales y/o calculadas computacionalmente de las cuatro transiciones ópticas características.

Finalmente, haciendo uso del otro eje de simetría (C_3) se corroboró lo obtenido con el eje C_4 de manera numérica y no analítica, así como la reconstrucción de la teoría no relativista de campo cristalino al despreciar el acoplamiento espín-órbita (Δ_{SO}^{nf}) y considerar idénticas todas las contribuciones radiales de los espinores.

Recomendaciones

Se sugiere extender lo desarrollado a mediciones magnéticas, en lo cual el grupo de Bioquímica Teórica tiene experiencia, para poder despejar y calcular los parámetros relativistas de campo cristalinos desarrollados en este trabajo.

Referencias bibliográficas

- Abragam, A., & Bleaney, B. (1970). *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*. Clarendon Press.
- Aziz, K. N., Ahmed, K. M., Omer, R. A., Qader, A. F., & Abdulkareem, E. I. (2025). A review of coordination compounds: structure, stability, and biological significance. *Reviews in Inorganic Chemistry*, 45(1), 1-19. <https://doi.org/10.1515/revic-2024-0035>
- Ballhausen, C. J. (1962). *Introduction to Ligand Field Theory*. McGraw-Hill.
- Ballhausen, C. J. (1972). The crystal field splittings in the 5f complexes. *Theoretica Chimica Acta*, 24(2), 234-240. <https://doi.org/10.1007/BF00641403>
- Bart, S. C. (2023). What is the “Lanthanide Contraction”? *Inorganic Chemistry*, 62(9), 3713-3714. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.3c00440>
- Bersuker, I. B. (2010). *Electronic Structure and Properties of Transition Metal Compounds: Introduction to the Theory* (2.^a ed.). John Wiley & Sons.
- Bethe, H. (1929). Term aufspaltung in Kristallen. *Annalen der Physik*, 395(2), 133-208. <https://doi.org/10.1002/andp.19293950202>
- Bethe, H. A. (2000). Splitting of terms in crystals. En *Selected Works of Hans A. Bethe* (pp. 1-72). World Scientific. https://doi.org/10.1142/9789812795755_0001
- Brandhorst, K., Grunenberg, J., & Tamm, M. (2008). Two equivalent e_g orbitals for the discussion of bonding in octahedral complexes. *Journal of Chemical Education*, 85(12), 1692-1695. <https://doi.org/10.1021/ed085p1692>
- Brik, M. G., & Ma, C.-G. (Eds.). (2019). *Theoretical Spectroscopy of Transition Metal and Rare Earth Ions: From Free State to Crystal Field*. Jenny Stanford Publishing. <https://doi.org/10.1201/9780429278754>
- Brown, D., & Jones, P. J. (1967). Some anhydrous hexahalogeno-complexes of quadrivalent protactinium. *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical*, 243-247. <https://doi.org/10.1039/J19670000243>

- Cotton, F. A. (1991). *Chemical Applications of Group Theory* (3.^a ed.). John Wiley & Sons.
- Cotton, F. A., & Wilkinson, G. (2005). *Química inorgánica avanzada* (4.^a ed.). Limusa.
- Cotton, S. (2006). *Lanthanide and Actinide Chemistry*. John Wiley & Sons. <https://doi.org/10.1002/0470010088>
- Dirac, P. A. M. (1928). The quantum theory of the electron. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A*, 117(778), 610-624. <https://doi.org/10.1098/rspa.1928.0023>
- Eisenstein, J. C., & Pryce, M. H. L. (1960). Theory of the magnetic and spectroscopic properties of neptunium hexafluoride. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 255(1281), 181-198. <https://doi.org/10.1098/rspa.1960.0061>
- Elliott, R. J. (1953). Crystal field theory in the rare earths. *Reviews of Modern Physics*, 25(1), 167-169. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.25.167>
- Figgis, B. N. (1966). *Introduction to Ligand Fields*. Interscience Publishers.
- Figgis, B. N., & Hitchman, M. A. (2000). *Ligand Field Theory and Its Applications*. Wiley-VCH.
- Friedman, H. G., Choppin, G. R., & Feuerbacher, D. G. (1964). The shapes of the f orbitals. *Journal of Chemical Education*, 41(7), 354-358. <https://doi.org/10.1021/ed041p354>
- Gendron, F., Páez-Hernández, D., Notter, F.-P., Pritchard, B., Bolvin, H., & Autschbach, J. (2014). Magnetic properties and electronic structure of neptunyl(VI) complexes: wavefunctions, orbitals, and crystal-field models. *Chemistry – A European Journal*, 20(26), 7994-8011. <https://doi.org/10.1002/chem.201305039>
- González-Barajas, B. A., Alfonso-Ortíz, H. L., & Pérez-Torres, J. F. (2026). On the van Vleck paramagnetic susceptibility of nd^1 (O_h) transition metal ions. *The Journal of Physical Chemistry A*, 130(24), 4563-4570. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.6c01740>
- Greenwood, N. N., & Earnshaw, A. (1997). *Chemistry of the Elements* (2.^a ed.). Butterworth-Heinemann.
- Greiner, W. (2000). *Relativistic Quantum Mechanics: Wave Equations* (3.^a ed.). Springer-Verlag. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-04275-5>
- Grossman, S. I. (2008). *Álgebra lineal* (6.^a ed.). McGraw-Hill Interamericana.

- International Union of Pure and Applied Chemistry. (2025). Coordination entity. <https://doi.org/10.1351/goldbook.C01330>
- Jang, S.-H., & Motome, Y. (2024). Exploring rare-earth Kitaev magnets by massive-scale computational analysis. *Communications Materials*, 5(1), 192. <https://doi.org/10.1038/s43246-024-00628-9>
- Jones, C. J. (2001). *d- and f-Block Chemistry*. Royal Society of Chemistry.
- Kaltsoyannis, N. (1997). Relativistic effects in inorganic and organometallic chemistry. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (1), 1-12. <https://doi.org/10.1039/A605473K>
- Kaltsoyannis, N. (1998). Electronic structure of f^1 actinide complexes. Part 3. Quasi-relativistic density functional calculations of the optical transition energies of PaX_6^{2-} ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). *Journal of Alloys and Compounds*, 271–273, 859-862. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(98\)00234-5](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(98)00234-5)
- Kaltsoyannis, N., & Bursten, B. E. (1995). Electronic structure of f^1 actinide complexes. 1. Nonrelativistic and relativistic calculations of the optical transition energies of AnX_6^{q-} complexes. *Inorganic Chemistry*, 34(10), 2735-2744. <https://doi.org/10.1021/ic00114a025>
- Kaltsoyannis, N., & Bursten, B. E. (1997). Electronic structure of f^1 lanthanide and actinide complexes. Part 2. Non-relativistic and relativistic calculations of the ground state electronic structures and optical transition energies of $[\text{Ce}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_3]$, $[\text{Th}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_3]$ and $[\text{Pa}(\eta\text{-C}_8\text{H}_8)_2]$. *Journal of Organometallic Chemistry*, 528(1–2), 59-68. [https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(96\)06637-2](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(96)06637-2)
- Kaltsoyannis, N., & Scott, P. (1999). *The f Elements*. Oxford University Press.
- Kettle, S. F. A. (2013). *Physical Inorganic Chemistry: A Coordination Chemistry Approach*. Springer-Verlag.
- Lukens, W. W., Edelstein, N. M., Magnani, N., Hayton, T. W., Fortier, S., & Seaman, L. A. (2013). Quantifying the σ and π interactions between U(V) f orbitals and halide, alkyl, alkoxide, amide and ketimide ligands. *Journal of the American Chemical Society*, 135(29), 10742-10754. <https://doi.org/10.1021/ja4039322>

- Malm, J. G., Weinstock, B., & Weaver, E. E. (1958). The preparation and properties of NpF_5 ; a comparison with PuF_5 . *The Journal of Physical Chemistry*, 62(12), 1506-1508. <https://doi.org/10.1021/j150570a045>
- McKelvey, D. R. (1983). Relativistic effects on chemical properties. *Journal of Chemical Education*, 60(2), 112-116. <https://doi.org/10.1021/ed060p112>
- Monomole. (s.f.). *f Orbital*. Monomole. Consultado el 24 de junio de 2026, desde <https://monomole.com/f-orbital/>
- Nanni, L. (2023). A discussion on the relativistic corrections of the electronic structures of multi-electron atoms. *International Journal of Quantum Chemistry*, 123(19), e27182. <https://doi.org/10.1002/qua.27182>
- Newman, D. J. (1971). Theory of lanthanide crystal fields. *Advances in Physics*, 20(84), 197-256. <https://doi.org/10.1080/00018737100101241>
- Penney, W. G., & Schlapp, R. (1932). The influence of crystalline fields on the susceptibilities of salts of paramagnetic ions. I. The rare earths, especially Pr and Nd. *Physical Review*, 41(2), 194-207. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.41.194>
- Pérez-Torres, J. F. (2024). Relativistic effects in ligand field theory (I): Optical properties of d^1 atoms in O'_h symmetry. *Inorganic Chemistry*, 63(32), 15016-15023. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.4c01771>
- Pérez-Torres, J. F. (2025a). Apuntes de Química Inorgánica II [Consulta realizada el 22 de septiembre de 2025]. <https://gbqtuis.github.io/jfpt/files/mainIC-II.pdf>
- Pérez-Torres, J. F. (2025b). Relativistic effects in ligand field theory (II): Optical and magnetic properties of d^1 atoms in cubic and tetragonal symmetries. *The Journal of Physical Chemistry A*, 129(16), 3844-3855. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.5c01052>
- Piehler, D., Kot, W. K., & Edelstein, N. (1991). The $6d \rightarrow 5f$ fluorescence spectra of PaCl_6^{2-} in a Cs_2ZrCl_6 crystal. *The Journal of Chemical Physics*, 94(2), 942-948. <https://doi.org/10.1063/1.459962>
- Piela, L. (2007). *Ideas of Quantum Chemistry*. Elsevier.

- Ramanathan, A., Mourigal, M., & La Pierre, H. S. (2024). Frustrated magnetism and spin anisotropy in a buckled square net YbTaO₄. *Inorganic Chemistry*, 64(1), 158-165. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.4c03881>
- Reiher, M., & Wolf, A. (2015). *Relativistic Quantum Chemistry: The Fundamental Theory of Molecular Science* (2.^a ed.). Wiley-VCH.
- Reimann, C., & de Caritat, P. (1998). *Chemical Elements in the Environment: Factsheets for the Geochemist and Environmental Scientist*. Springer-Verlag.
- Reisfeld, M. J., & Crosby, G. A. (1965). Analysis of the absorption spectrum of cesium uranium (V) hexafluoride. *Inorganic Chemistry*, 4(1), 65-70. <https://doi.org/10.1021/ic50023a014>
- Ryan, J. L. (1971). Halide complexes of pentavalent uranium. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 33(1), 153-177. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(71\)80383-7](https://doi.org/10.1016/0022-1902(71)80383-7)
- Ryan, J. L., & Jørgensen, C. K. (1966). Absorption spectra of octahedral lanthanide hexahalides. *The Journal of Physical Chemistry*, 70(9), 2845-2857. <https://doi.org/10.1021/j100881a027>
- Seppelt, K. (2015). Molecular hexafluorides. *Chemical Reviews*, 115(2), 1296-1306. <https://doi.org/10.1021/cr5001783>
- Servicio Geológico Colombiano. (s.f.). Atlas Geoquímico de Colombia [Recuperado el 9 de abril de 2026]. <https://www2.sgc.gov.co/sgc/mapas/Paginas/AtlasGeoquimico.aspx>
- Steindler, M. J., & Gerding, T. J. (1966). The absorption spectrum of neptunium hexafluoride. *Spectrochimica Acta*, 22(6), 1197-1200. [https://doi.org/10.1016/0371-1951\(66\)80212-6](https://doi.org/10.1016/0371-1951(66)80212-6)
- Sugano, S., Tanabe, Y., & Kamimura, H. (1970). *Multiplets of Transition-Metal Ions in Crystals*. Academic Press.
- Szabadváry, F. (1988). The history of the discovery and separation of the rare earths. En *Two-Hundred-Year Impact of Rare Earths on Science* (pp. 33-80, Vol. 11). Elsevier. [https://doi.org/10.1016/S0168-1273\(88\)11005-2](https://doi.org/10.1016/S0168-1273(88)11005-2)
- Tanner, P. A., Mak, C. S. K., Edelstein, N. M., Murdoch, K. M., Liu, G., Huang, J., Seijo, L., & Barandiarán, Z. (2003). Absorption and emission spectra of Ce³⁺ in elpasolite lattices.

- Journal of the American Chemical Society*, 125(43), 13225-13233. <https://doi.org/10.1021/ja036659k>
- van Vleck, J. H. (1937). The puzzle of rare-earth spectra in solids. *The Journal of Physical Chemistry*, 41(1), 67-80. <https://doi.org/10.1021/j150379a006>
- Wybourne, B. G. (1965). Use of relativistic wavefunctions in crystal-field theory. *The Journal of Chemical Physics*, 43(12), 4506-4507. <https://doi.org/10.1063/1.1696724>
- Yin, H., Jin, Y., Hertzog, J. E., Mullane, K. C., Carroll, P. J., Manor, B. C., Anna, J. M., & Schelter, E. J. (2016). The hexachloroerate(III) anion: a potent, benchtop stable, and readily available ultraviolet A photosensitizer for aryl chlorides. *Journal of the American Chemical Society*, 138(50), 16266-16273. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b10318>

Apéndices

A Parte angular de los armónicos esféricos evaluados para el eje C_3

Las siguientes dos tablas corresponden a evaluar la parte angular de los armónicos esféricos para $\ell = 6$ usando las coordenadas de los ligandos para el eje C_3

Tabla 14
Parte angular de los armónicos esféricos para $\ell = 4$ evaluados en las posiciones de cada ligando con respecto al eje C_3 .

Ligando	Coordenadas esféricas			$Y_{4,\pm 4}(\theta, \phi)$	$Y_{4,\pm 3}(\theta, \phi)$	$Y_{4,\pm 2}(\theta, \phi)$	$Y_{4,\pm 1}(\theta, \phi)$	$Y_{4,0}(\theta, \phi)$
	R	θ	ϕ					
A_1	a	$\arccos(\frac{1}{\sqrt{3}})$	0	$\frac{4}{9}$	$\frac{\mp 2\sqrt{2}}{9}$	$\frac{8}{9}$	$\frac{-2\sqrt{2}}{9}$	$\frac{-28}{9}$
A_2	a	$\pi - \arccos(\frac{1}{\sqrt{3}})$	$\pi/3$	$\frac{-2 + 2i\sqrt{3}}{9}$	$\frac{\mp 2\sqrt{2}}{9}$	$\frac{-4 - 4i\sqrt{3}}{9}$	$\frac{\sqrt{2} - i\sqrt{6}}{9}$	$\frac{-28}{9}$
A_3	a	$\arccos(\frac{1}{\sqrt{3}})$	$2\pi/3$	$\frac{-2 - 2i\sqrt{3}}{9}$	$\frac{\mp 2\sqrt{2}}{9}$	$\frac{-4 + 4i\sqrt{3}}{9}$	$\frac{\sqrt{2} + i\sqrt{6}}{9}$	$\frac{-28}{9}$
A_4	a	$\pi - \arccos(\frac{1}{\sqrt{3}})$	π	$\frac{4}{9}$	$\frac{\mp 2\sqrt{2}}{9}$	$\frac{8}{9}$	$\frac{-2\sqrt{2}}{9}$	$\frac{-28}{9}$
A_5	a	$\arccos(\frac{1}{\sqrt{3}})$	$4\pi/3$	$\frac{-2 + 2i\sqrt{3}}{9}$	$\frac{\mp 2\sqrt{2}}{9}$	$\frac{-4 - 4i\sqrt{3}}{9}$	$\frac{\sqrt{2} - i\sqrt{6}}{9}$	$\frac{-28}{9}$
A_6	a	$\pi - \arccos(\frac{1}{\sqrt{3}})$	$5\pi/3$	$\frac{-2 - 2i\sqrt{3}}{9}$	$\frac{\mp 2\sqrt{2}}{9}$	$\frac{-4 + 4i\sqrt{3}}{9}$	$\frac{\sqrt{2} + i\sqrt{6}}{9}$	$\frac{-28}{9}$

Tabla 15*Parte angular de los armónicos esféricos para $\ell = 6$ evaluados en las posiciones de cada ligando con respecto al eje C_3 .*

Ligando	Coordenadas esféricas			$Y_{6,\pm 6}(\theta, \phi)$	$Y_{6,\pm 5}(\theta, \phi)$	$Y_{6,\pm 4}(\theta, \phi)$	$Y_{6,\pm 3}(\theta, \phi)$	$Y_{6,\pm 2}(\theta, \phi)$	$Y_{6,\pm 1}(\theta, \phi)$	$Y_{6,0}(\theta, \phi)$
	R	θ	ϕ							
A_1	a	$\arccos(\frac{1}{\sqrt{3}})$	0	$\frac{8}{27}$	$\frac{\mp 4\sqrt{2}}{27}$	$\frac{32}{27}$	$\frac{\mp 4\sqrt{2}}{27}$	$\frac{-8}{9}$	$\frac{\pm 4\sqrt{2}}{9}$	$\frac{32}{9}$
A_2	a	$\pi - \arccos(\frac{1}{\sqrt{3}})$	$\pi/3$	$\frac{8}{27}$	$\frac{\pm 2\sqrt{2} - 2i\sqrt{6}}{27}$	$\frac{-16 \pm 16i\sqrt{3}}{27}$	$\frac{\mp 4\sqrt{2}}{27}$	$\frac{4 \pm 4i\sqrt{3}}{9}$	$\frac{\mp 2\sqrt{2} + 2i\sqrt{6}}{9}$	$\frac{32}{9}$
A_3	a	$\arccos(\frac{1}{\sqrt{3}})$	$2\pi/3$	$\frac{8}{27}$	$\frac{\pm 2\sqrt{2} - 2i\sqrt{6}}{27}$	$\frac{-16 \mp 16i\sqrt{3}}{27}$	$\frac{\mp 4\sqrt{2}}{27}$	$\frac{4 \mp 4i\sqrt{3}}{9}$	$\frac{\mp 2\sqrt{2} - 2i\sqrt{6}}{9}$	$\frac{32}{9}$
A_4	a	$\pi - \arccos(\frac{1}{\sqrt{3}})$	π	$\frac{8}{27}$	$\frac{\mp 4\sqrt{2}}{27}$	$\frac{32}{27}$	$\frac{\mp 4\sqrt{2}}{27}$	$\frac{-8}{9}$	$\frac{\pm 4\sqrt{2}}{9}$	$\frac{32}{9}$
A_5	a	$\arccos(\frac{1}{\sqrt{3}})$	$4\pi/3$	$\frac{8}{27}$	$\frac{\pm 2\sqrt{2} + 2i\sqrt{6}}{27}$	$\frac{-16 \pm 16i\sqrt{3}}{27}$	$\frac{\mp 4\sqrt{2}}{27}$	$\frac{4 \pm 4i\sqrt{3}}{9}$	$\frac{\mp 2\sqrt{2} + 2i\sqrt{6}}{9}$	$\frac{32}{9}$
A_6	a	$\pi - \arccos(\frac{1}{\sqrt{3}})$	$5\pi/3$	$\frac{8}{27}$	$\frac{\pm 2\sqrt{2} - 2i\sqrt{6}}{27}$	$\frac{-16 \mp 16i\sqrt{3}}{27}$	$\frac{\mp 4\sqrt{2}}{27}$	$\frac{4 \mp 4i\sqrt{3}}{9}$	$\frac{\mp 2\sqrt{2} - 2i\sqrt{6}}{9}$	$\frac{32}{9}$

B Armónicos esféricos para $\ell = 0, 2, 4$ y 6

$$Y_0^0(\theta, \varphi) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{1}{\pi}} \quad (167)$$

$$Y_2^{-2}(\theta, \varphi) = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} e^{-2i\varphi} \sin^2 \theta \quad (168)$$

$$Y_2^{-1}(\theta, \varphi) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} e^{-i\varphi} \sin \theta \cos \theta \quad (169)$$

$$Y_2^0(\theta, \varphi) = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1) \quad (170)$$

$$Y_2^1(\theta, \varphi) = -\frac{1}{2} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} e^{i\varphi} \sin \theta \cos \theta \quad (171)$$

$$Y_2^2(\theta, \varphi) = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} e^{2i\varphi} \sin^2 \theta \quad (172)$$

$$Y_4^{-4}(\theta, \varphi) = \frac{3}{16} \sqrt{\frac{35}{2\pi}} e^{-4i\varphi} \sin^4 \theta \quad (173)$$

$$Y_4^{-3}(\theta, \varphi) = \frac{3}{8} \sqrt{\frac{35}{\pi}} e^{-3i\varphi} \sin^3 \theta \cos \theta \quad (174)$$

$$Y_4^{-2}(\theta, \varphi) = \frac{3}{8} \sqrt{\frac{5}{2\pi}} e^{-2i\varphi} \sin^2 \theta (7 \cos^2 \theta - 1) \quad (175)$$

$$Y_4^{-1}(\theta, \varphi) = \frac{3}{8} \sqrt{\frac{5}{\pi}} e^{-i\varphi} \sin \theta (7 \cos^3 \theta - 3 \cos \theta) \quad (176)$$

$$Y_4^0(\theta, \varphi) = \frac{3}{16} \sqrt{\frac{1}{\pi}} (35 \cos^4 \theta - 30 \cos^2 \theta + 3) \quad (177)$$

$$Y_4^1(\theta, \varphi) = -\frac{3}{8} \sqrt{\frac{5}{\pi}} e^{i\varphi} \sin \theta (7 \cos^3 \theta - 3 \cos \theta) \quad (178)$$

$$Y_4^2(\theta, \varphi) = \frac{3}{8} \sqrt{\frac{5}{2\pi}} e^{2i\varphi} \sin^2 \theta (7 \cos^2 \theta - 1) \quad (179)$$

$$Y_4^3(\theta, \varphi) = -\frac{3}{8} \sqrt{\frac{35}{\pi}} e^{3i\varphi} \sin^3 \theta \cos \theta \quad (180)$$

$$Y_4^4(\theta, \varphi) = \frac{3}{16} \sqrt{\frac{35}{2\pi}} e^{4i\varphi} \sin^4 \theta \quad (181)$$

$$(182)$$

$$Y_6^{-6}(\theta, \varphi) = \frac{1}{64} \sqrt{\frac{3003}{\pi}} e^{-6i\varphi} \sin^6 \theta \quad (183)$$

$$Y_6^{-5}(\theta, \varphi) = \frac{3}{32} \sqrt{\frac{1001}{\pi}} e^{-5i\varphi} \sin^5 \theta \cos \theta \quad (184)$$

$$Y_6^{-4}(\theta, \varphi) = \frac{3}{32} \sqrt{\frac{91}{2\pi}} e^{-4i\varphi} \sin^4 \theta (11 \cos^2 \theta - 1) \quad (185)$$

$$Y_6^{-3}(\theta, \varphi) = \frac{1}{32} \sqrt{\frac{1365}{\pi}} e^{-3i\varphi} \sin^3 \theta (11 \cos^3 \theta - 3 \cos \theta) \quad (186)$$

$$Y_6^{-2}(\theta, \varphi) = \frac{1}{64} \sqrt{\frac{1365}{\pi}} e^{-2i\varphi} \sin^2 \theta (33 \cos^4 \theta - 18 \cos^2 \theta + 1) \quad (187)$$

$$Y_6^{-1}(\theta, \varphi) = \frac{1}{16} \sqrt{\frac{273}{2\pi}} e^{-i\varphi} \sin \theta (33 \cos^5 \theta - 30 \cos^3 \theta + 5 \cos \theta) \quad (188)$$

$$Y_6^0(\theta, \varphi) = \frac{1}{32} \sqrt{\frac{13}{\pi}} (231 \cos^6 \theta - 315 \cos^4 \theta + 105 \cos^2 \theta - 5) \quad (189)$$

$$Y_6^1(\theta, \varphi) = -\frac{1}{16} \sqrt{\frac{273}{2\pi}} e^{i\varphi} \sin \theta (33 \cos^5 \theta - 30 \cos^3 \theta + 5 \cos \theta) \quad (190)$$

$$Y_6^2(\theta, \varphi) = \frac{1}{64} \sqrt{\frac{1365}{\pi}} e^{2i\varphi} \sin^2 \theta (33 \cos^4 \theta - 18 \cos^2 \theta + 1) \quad (191)$$

$$Y_6^3(\theta, \varphi) = -\frac{1}{32} \sqrt{\frac{1365}{\pi}} e^{3i\varphi} \sin^3 \theta (11 \cos^3 \theta - 3 \cos \theta) \quad (192)$$

$$Y_6^4(\theta, \varphi) = \frac{3}{32} \sqrt{\frac{91}{2\pi}} e^{4i\varphi} \sin^4 \theta (11 \cos^2 \theta - 1) \quad (193)$$

$$Y_6^5(\theta, \varphi) = -\frac{3}{32} \sqrt{\frac{1001}{\pi}} e^{5i\varphi} \sin^5 \theta \cos \theta \quad (194)$$

$$Y_6^6(\theta, \varphi) = \frac{1}{64} \sqrt{\frac{3003}{\pi}} e^{6i\varphi} \sin^6 \theta \quad (195)$$

C Código Python

La primera parte del código sirve para calcular las energías de sistemas nf^1 usando las ecuaciones desarrolladas para el eje C_4 una vez se definen los parámetros Dq y Fq . La segunda parte del código es para calcular los valores propios de las matrices de C_3 y la última para calcular los vectores propios.

```
# -*- coding: utf-8 -*-
"""Programas tesis AFPA

Automatically generated by Colab.

Original file is located at
https://colab.research.google.com/drive/1xsSVxE2baMUsRz0hMTNxBf3YMLxFDsJ6
"""

#Programa para calcular las energias utilizando las ecuaciones
    desarrolladas para C_4

import numpy as np

def E(Dqp, Fqm, Dqpm, Fqpm, Dqm, Dso):

    a = 42*Dqm/11 + 25*Fqm + Dso
    b = Dqp + (3/11)*Dqm - 10*Fqm + Dso/2 + np.sqrt((Dqp - (3/11)*Dqm +
        10*Fqm - Dso/2 )**2 + 5*(12*Dqpm/11 + 15*Fqpm)**2)
    c = Dqp + (3/11)*Dqm - 10*Fqm + Dso/2 - np.sqrt((Dqp - (3/11)*Dqm +
        10*Fqm - Dso/2 )**2 + 5*(12*Dqpm/11 + 15*Fqpm)**2)
    d = -2*Dqp - (27/11)*Dqm + (15/2)*Fqm + Dso/2 + np.sqrt((2*Dqp -
```

```

        (27/11)*Dqm + (15/2)*Fqm + Dso/2 )**2 - 3*(20*Dqpm/11 -
        30*Fqpm)**2)
e = -2*Dqp - (27/11)*Dqm + (15/2)*Fqm + Dso/2 - np.sqrt((2*Dqp -
        (27/11)*Dqm + (15/2)*Fqm + Dso/2 )**2 - 3*(20*Dqpm/11 -
        30*Fqpm)**2)

return a, b, c, d, e

import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt

def E(Dqp, Fqm, Dqpm, Fqpm, Dqm, Dso):

    a = 42*Dqm/11 + 25*Fqm + Dso

    b = Dqp + (3/11)*Dqm - 10*Fqm + Dso/2 \
        + np.sqrt((Dqp - (3/11)*Dqm + 10*Fqm - Dso/2)**2
        + 5*(12*Dqpm/11 + 15*Fqpm)**2)

    c = Dqp + (3/11)*Dqm - 10*Fqm + Dso/2 \
        - np.sqrt((Dqp - (3/11)*Dqm + 10*Fqm - Dso/2)**2
        + 5*(12*Dqpm/11 + 15*Fqpm)**2)

    d = -2*Dqp - (27/11)*Dqm + (15/2)*Fqm + Dso/2 \
        + np.sqrt((2*Dqp - (27/11)*Dqm + (15/2)*Fqm + Dso/2)**2
        + 3*(20*Dqpm/11 - 30*Fqpm)**2)

    e = -2*Dqp - (27/11)*Dqm + (15/2)*Fqm + Dso/2 \
        - np.sqrt((2*Dqp - (27/11)*Dqm + (15/2)*Fqm + Dso/2)**2

```

```

        + 3*(20*Dqpm/11 - 30*Fqpm)**2)

    return a, b, c, d, e

Dqm = 14775/7
Fqm = 5890/77
Dqp = 14775/7
Dqpm = 14775/7
Fqpm = 5890/77
Dso = 7*2400/3

# Compute energies
a, b, c, d, e = E(Dqp, Fqm, Dqpm, Fqpm, Dqm, Dso)

print("E1 =", a)
print("E2 =", b)
print("E3 =", c)
print("E4 =", d)
print("E5 =", e)

#Programa para calcular los valores propios de la matriz H_2 y H_1 de
espinores en C_3

import numpy as np

def H1(Dqp, Fqm, Dqpm, Fqpm, Dqm, Dso):
    # Definicion de los elementos de la matriz

    a = -14*Dqm/11 - 20*Fqm/9 + Dso
    b = -4*Dqp/3
    c = -2*Dqp/3

```

```

d = 26*Dqm/11 + 100*Fqm/9 + Dso
e = -18*Dqm/11 + 100*Fqm/9 + Dso

f = -4*np.sqrt(70)*Dqm/11 + 10*np.sqrt(70)*Fqm/9
g = -20*np.sqrt(3)*Dqpm/33 + 200*np.sqrt(3)*Fqpm/9
i = 20*np.sqrt(15)*Dqpm/33 - 35*np.sqrt(15)*Fqpm/9
h = 8*np.sqrt(10)*Dqm/11 + 35*np.sqrt(10)*Fqm/9
j = -2*np.sqrt(210)*Dqpm/11 + 5*np.sqrt(210)*Fqpm/9
k = -55*np.sqrt(42)*Fqpm/9
l = -55*np.sqrt(7)*Fqm/9
v = 4*np.sqrt(5)*Dqp/3
z = -2*np.sqrt(30)*Dqpm/33 - 35*np.sqrt(30)*Fqpm/9
u = -20*np.sqrt(6)*Dqpm/33 - 20*np.sqrt(6)*Fqpm/9

# Construcccion de la matriz M (ahora de 5x5)
M = np.array([
    [a, j, k, l, f],
    [j, b, v, z, g],
    [k, v, c, u, i],
    [l, z, u, d, h],
    [f, g, i, h, e]
])

# Calcular los valores propios de la matriz
valores_propios = np.linalg.eigvals(M)

return M, valores_propios

```

```

# 1. Definir los parametros (usando los mismos valores del caso

```

```

    anterior)
Dqm = 14775 / 7
Fqm = 5890 / 77
Dqp = 14775 / 7
Dqpm = 14775 / 7
Fqpm = 5890 / 77
Dso = (7 * 2400) / 3

# 2. Llamar a la funcion
matriz_H1, valores_propios = H1(Dqp, Fqm, Dqpm, Fqpm, Dqm, Dso)

# 3. Imprimir los resultados
print("=== Matriz M (5x5) ===")
print(np.round(matriz_H1, 4)) # Matriz redondeada a 4 decimales

print("\n=== Valores Propios (Eigenvalues) ===")
# Extraemos y mostramos cada valor propio individualmente
for idx, valor in enumerate(np.round(valores_propios, 4)):
    print(f"Valor propio {idx + 1}: {valor}")

#Programa para calcular los valores propios de la matriz H_3 de
    espinores en C_3

import numpy as np

def H1(Dqp, Fqm, Dqpm, Fqpm, Dqm, Dso):
    # Definicion de los elementos de la matriz
    a = 2 * Dqp
    b = 2 * Dqp

```

```

c = 6 * Dqm / 11 - 20 * Fqm + Dso
d = 6 * Dqm / 11 - 20 * Fqm + Dso

e = 0

g = -16 * np.sqrt(10) * Dqpm / 33 - 20 * np.sqrt(10) * Fqpm / 3
f = 28 * np.sqrt(5) * Dqpm / 33 + 35 * np.sqrt(5) * Fqpm / 3
h = 16 * np.sqrt(10) * Dqpm / 33 + 20 * np.sqrt(10) * Fqpm / 3
i = 0
j = 28 * np.sqrt(5) * Dqpm / 33 + 35 * np.sqrt(5) * Fqpm / 3

# Construcción de la matriz M
M = np.array([
    [a, e, g, f],
    [e, b, j, h],
    [g, j, c, i],
    [f, h, i, d]
])

# Calcular los valores propios usando linalg.eigvals
valores_propios = np.linalg.eigvals(M)

return M, valores_propios

# 1. Definir los parametros dados
Dqm = 14775 / 7
Fqm = 5890 / 77
Dqp = 14775 / 7
Dqpm = 14775 / 7
Fqpm = 5890 / 77

```

```

Dso = (7 * 2400) / 3

# 2. Llamar a la funcion
matriz_H1, valores_propios = H1(Dqp, Fqm, Dqpm, Fqpm, Dqm, Dso)

# 3. Imprimir los resultados
print("=== Matriz M ===")
print(np.round(matriz_H1, 4)) # Redondeado a 4 decimales para mayor
    legibilidad

print("\n=== Valores Propios (Eigenvalues) ===")
# Si deseas ver todos los decimales, puedes quitar el np.round
for idx, valor in enumerate(np.round(valores_propios, 4)):
    print(f"Valor propio {idx + 1}: {valor}")

import numpy as np

def H1(Dqp, Fqm, Dqpm, Fqpm, Dqm, Dso):
    # Definicion de los elementos de la matriz
    a = 2 * Dqp
    b = 2 * Dqp
    c = 6 * Dqm / 11 - 20 * Fqm + Dso
    d = 6 * Dqm / 11 - 20 * Fqm + Dso

    e = 0
    g = -16 * np.sqrt(10) * Dqpm / 33 - 20 * np.sqrt(10) * Fqpm / 3
    f = 28 * np.sqrt(5) * Dqpm / 33 + 35 * np.sqrt(5) * Fqpm / 3
    h = 16 * np.sqrt(10) * Dqpm / 33 + 20 * np.sqrt(10) * Fqpm / 3
    i = 0

```

```

j = 28 * np.sqrt(5) * Dqpm / 33 + 35 * np.sqrt(5) * Fqpm / 3

# Construcción de la matriz M
M = np.array([
    [a, e, g, f],
    [e, b, j, h],
    [g, j, c, i],
    [f, h, i, d]
])

# Calcular los valores propios y vectores propios usando linalg.eig
valores_propios, vectores_propios = np.linalg.eig(M)

return M, valores_propios, vectores_propios

# 1. Definir los parametros dados
Dqm = 14775 / 7
Fqm = 5890 / 77
Dqp = 14775 / 7
Dqpm = 14775 / 7
Fqpm = 5890 / 77
Dso = (7 * 2400) / 3

# 2. Llamar a la funcion
matriz_H1, valores_propios, vectores_propios = H1(Dqp, Fqm, Dqpm,
    Fqpm, Dqm, Dso)

# 3. Imprimir los resultados
print("=== Matriz M ===")

```

```

print(np.round(matriz_H1, 4)) # Redondeado a 4 decimales para mayor
    legibilidad

print("\\n=== Valores y Vectores Propios (Eigenvalues & Eigenvectors)
    ===")

# Recorrer e imprimir cada valor propio con su respectivo vector propio
for idx in range(len(valores_propios)):
    valor = np.round(valores_propios[idx], 4)
    # Extraemos la columna correspondiente al vector propio
    vector = np.round(vectores_propios[:, idx], 4)

    print(f"\\nValor propio {idx + 1}: {valor}")
    print(f"Vector propio {idx + 1}: {vector}")

import numpy as np

def H1(Dqp, Fqm, Dqpm, Fqpm, Dqm, Dso):
    # Definicion de los elementos de la matriz
    a = -14*Dqm/11 - 20*Fqm/9 + Dso
    b = -4*Dqp/3
    c = -2*Dqp/3
    d = 26*Dqm/11 + 100*Fqm/9 + Dso
    e = -18*Dqm/11 + 100*Fqm/9 + Dso

    f = -4*np.sqrt(70)*Dqm/11 + 10*np.sqrt(70)*Fqm/9
    g = -20*np.sqrt(3)*Dqpm/33 + 200*np.sqrt(3)*Fqpm/9
    i = 20*np.sqrt(15)*Dqpm/33 - 35*np.sqrt(15)*Fqpm/9
    h = 8*np.sqrt(10)*Dqm/11 + 35*np.sqrt(10)*Fqm/9
    j = -2*np.sqrt(210)*Dqpm/11 + 5*np.sqrt(210)*Fqpm/9

```

```

k = -55*np.sqrt(42)*Fqpm/9
l = -55*np.sqrt(7)*Fqm/9
v = 4*np.sqrt(5)*Dqp/3
z = -2*np.sqrt(30)*Dqpm/33 - 35*np.sqrt(30)*Fqpm/9
u = -20*np.sqrt(6)*Dqpm/33 - 20*np.sqrt(6)*Fqpm/9

# Construcción de la matriz M (ahora de 5x5)
M = np.array([
    [a, j, k, l, f],
    [j, b, v, z, g],
    [k, v, c, u, i],
    [l, z, u, d, h],
    [f, g, i, h, e]
])

# Calcular los valores propios y vectores propios de la matriz
valores_propios, vectores_propios = np.linalg.eig(M)

return M, valores_propios, vectores_propios

# 1. Definir los parametros (usando los mismos valores del caso
    anterior)
Dqm = 14775 / 7
Fqm = 5890 / 77
Dqp = 14775 / 7
Dqpm = 14775 / 7
Fqpm = 5890 / 77
Dso = (7 * 2400) / 3

```

```

# 2. Llamar a la funcion
matriz_H1, valores_propios, vectores_propios = H1(Dqp, Fqm, Dqpm,
    Fqpm, Dqm, Dso)

# 3. Imprimir los resultados
print("=== Matriz M (5x5) ===")
print(np.round(matriz_H1, 4)) # Matriz redondeada a 4 decimales

print("\n=== Valores y Vectores Propios (Eigenvalues & Eigenvectors)
    ===")

# Extraemos y mostramos cada valor propio emparejado con su vector
    propio
for idx in range(len(valores_propios)):
    valor = np.round(valores_propios[idx], 4)

    # Extraemos la columna correspondiente al vector propio (ahora
        tendra 5 componentes)
    vector = np.round(vectores_propios[:, idx], 4)

    print(f"\nValor propio {idx + 1}: {valor}")
    print(f"Vector propio {idx + 1}: {vector}")

```