

**Reconstrucción de los espinos de campo ligando del hexafluoruro de renio
a partir de medidas experimentales**

Autora:

Heidy Liliana Alfonso Ortiz

Trabajo de grado para optar por el título de Química

Director

Prof. Jhon Fredy Pérez Torres

Doctor en Química Teórica

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ciencias

Escuela de Química

Grupo de Bioquímica Teórica

Bucaramanga

2026

Dedicatoria

“En la inmensidad del espacio y en la inmensidad del tiempo, es un placer compartir el planeta y el tiempo con Annie.” — Carl Sagan

A Josué, mi hijo; y a Kelly Paola y Mario Enrique, mis primos. Aunque partieron demasiado pronto, los llevo siempre conmigo.

Agradecimientos

Este trabajo, más que un libro, es la huella de un largo camino recorrido. Un camino que no fue solo mío, sino que fue sostenido por personas fundamentales.

A Josué. Lo llevo en lo más profundo. Su recuerdo no es ausencia, sino una presencia que me susurra, empujándome suavemente hacia adelante. Él es la fuerza callada que da sentido a cada paso, la razón por la que este camino comenzó. "Siempre de mis raíces, seas la tierrita corazón". Gracias por ser mi inspiración para seguir luchando.

A Mariela, mi madre, y a Jeimy Andrea, mi hermana: faros de fuerza inquebrantable. A Cosmos y Cokies, guardianes fieles de mis días. Ellos son mi hogar. Los que me sostienen en pie y los que, en silencio, me acompañan siempre. Gracias por ser mi puerto seguro.

A la familia Saza Muñoz, mi familia adoptiva. Gracias por estar siempre, sin más compromiso que el cariño. Por abrirme las puertas y hacerme un lugar entre ustedes, como si siempre hubiera pertenecido.

Al profesor Jhon Fredy Perez, mi guía. Gracias por su sencillez y su paciencia. Aprender con usted fue un privilegio, y su forma de enseñar hizo que todo fuera más fácil y que yo creyera en mí misma.

Al Grupo de Bioquímica Teórica, gracias por compartir conmigo esta etapa. Fue un regalo encontrar en ustedes no solo guía, sino un lugar donde sentirse en casa.

Y, finalmente, gracias a todas las personas que se cruzaron en mi camino, a cada encuentro, a cada giro que me trajo hasta aquí. A la vida, por este momento que es a la vez una despedida y un nuevo comienzo.

Tabla de contenidos

Introducción	14
1 Justificación	17
2 Estado del arte y planteamiento del problema	18
2.1 Orígenes de la química de coordinación y la Teoría del Campo Cristalino	18
2.2 Teoría del campo de los ligandos	20
2.2.1 Notación de Dirac	20
2.2.2 Orbitales hidrogenoides	22
2.2.3 Teoría del momento angular	23
2.3 Teoría de grupos puntuales	25
2.3.1 Definiciones	25
2.3.2 Representación matricial de las operaciones de simetría	25
2.3.3 Definición de grupo y subgrupos	26
2.3.4 Representaciones irreducibles y tablas de caracteres	27
2.4 Orbitales d en un entorno octaédrico	27
2.4.1 Representación alternativa de los orbitales e_g	30
2.5 El hexafluoruro de renio (ReF_6): predicciones teóricas y evidencia experimental	31
2.5.1 Espectro electrónico: predicción de la TCL y resultados experimentalesEspectro electrónico: predicción de la TCL y resultados experimentales	32
2.5.2 Momento dipolar magnético efectivo: predicción teórica de la TCL y medición experimentalMomento dipolar magnético efectivo: predicción teórica de la TCL y medición experimental	36
2.5.3 Ley de Curie y momento magnético	37

2.6	Primeros enfoques relativistas y sus limitaciones	38
3	Objetivos	40
3.1	Objetivo general	40
3.2	Objetivos específicos	40
4	Marco teórico	41
4.1	Orbitales de espín en campo octaédrico	41
4.2	Grupos dobles	43
4.3	Acoplamiento espín-órbita	45
4.4	Teoría Relativista del Campo Ligando (TRCL)	47
4.4.1	La ecuación de Dirac	47
4.4.2	Bi-espinores de Dirac y espinores atómicos	49
4.5	Densidades de probabilidad angular de los espinores atómicos	56
4.6	Visualización de las densidades de probabilidad atómicas	57
4.7	Transición a los espinores de campo ligando	59
5	Metodología	60
5.1	Determinación de los parámetros Dq , ξ_{5d} y p/q	60
5.2	Obtención de los coeficientes de expansión $x_{\pm}$ y $y_{\pm}$	62
5.3	Reconstrucción de los espinores de campo ligando	64
5.4	Cálculo de las densidades de probabilidad angular	67
5.5	Visualización gráfica de las densidades de probabilidad y análisis de simetría	68
6	Resultados y análisis	69
6.1	Determinación de los parámetros Dq , ξ_{5d} y p/q	69
6.2	Obtención de los coeficientes de expansión $x_{\pm}$ y $y_{\pm}$	70
6.3	Reconstrucción de los espinores de campo ligando	71
6.4	Cálculo de las densidades de probabilidad angular	72

TRCL APLICADA AL HEXAFLUORURO DE RENIO	6
6.5 Visualización gráfica de las densidades de probabilidad y análisis de simetría	74
6.6 Validación de Resultados con la Literatura	78
7 Conclusiones	81
Referencias bibliográficas	83
Apéndices	86

Lista de figuras

Figura	1. Esquema de niveles de energía y correlación entre diferentes grupos puntuales (O_h , D_{4h} , C_{4v} , D_{3h} , C_{3v} y C_{2v})	19
Figura	2. Línea de tiempo que muestra los hitos fundamentales en el desarrollo de la Teoría del Campo Cristalino y sus aplicaciones, desde la mecánica cuántica hasta la invención del láser de rubí.	20
Figura	3. Representación vectorial del momento angular orbital para $\ell = 2$, con proyecciones $L_z = m\hbar$ ($m = -2, -1, 0, +1, +2$). (Fuente: Wikipedia)	24
Figura	4. Representación vectorial del espín del electrón ($s = 1/2$). El vector tiene magnitud $\sqrt{s(s+1)}\hbar = \frac{\sqrt{3}}{2}\hbar$ y proyecciones $S_z = \pm\frac{1}{2}\hbar$. (Fuente: Wikipedia).	25
Figura	5. 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 . Adaptado de Ballhausen (1962)	29
Figura	6. Forma de los orbitales d estándar utilizados en la teoría de campo ligando. Adaptado de Brandhorst et al. (2008)	30
Figura	7. Orbitales e_g equivalentes obtenidos mediante la combinación lineal de los orbitales estándar $d_{x^2-y^2}$ y d_{z^2} . Ambos orbitales tienen la misma forma y se orientan de manera equivalente hacia los ligandos. Adaptado de Brandhorst et al. (2008) .	31
Figura	8. Estructura octaédrica del complejo ReF_6 . Se pueden identificar tres ejes de simetría C_4 , cuatro ejes C_3 y tres ejes C_2	35
Figura	9. Niveles electrónicos del ReF_6 . Adaptado de Rotger et al. (1999)	36
Figura	10. Conos vectoriales de los momentos angulares total J (púrpura), orbital L (azul) y de espín S (verde). (Imagen adaptada de Wikipedia)	49
Figura	11. Densidades de probabilidades angulares en 2D para los espinores atómicos vinculados al número cuántico de Dirac $\kappa = 2$	58

Figura 12. Densidades de probabilidades angulares en 2D para los espinores atómicos con número cuántico de Dirac $\kappa = -3$	58
Figura 13. Densidades de probabilidades angulares en tres dimensiones para los espinores atómicos $d_{\frac{3}{2}}$	59
Figura 14. Densidades de probabilidades angulares en tres dimensiones para los espinores atómicos $d_{\frac{5}{2}}$	60
Figura 15. Variación del momento magnético efectivo μ_{eff} en función del parámetro auxiliar δ . La línea horizontal corresponde al valor experimental $\mu_{\text{exp}} = 0,25 \mu_B$. La intersección entre la curva y esta línea determina $\delta = 0,3415$	69
Figura 16. Densidades de probabilidad angular del espinor $\gamma_7^{a,b}$ del ReF_6 : (a) izquierda, (b) derecha	75
Figura 17. Densidades de probabilidad angular del espinor $1\gamma_8^{a,b}$ del ReF_6 : (a) izquierda, (b) derecha	75
Figura 18. Densidades de probabilidad angular del espinor $1\gamma_8^{c,d}$ del ReF_6 : (a) izquierda, (b) derecha	76
Figura 19. Densidades de probabilidad angular del espinor $2\gamma_8^{a,b}$ del ReF_6 : (a) izquierda, (b) derecha	76
Figura 20. Densidades de probabilidad angular del espinor $2\gamma_8^{c,d}$ del ReF_6 : (a) izquierda, (b) derecha	77
Figura 21. Diagrama de desdoblamiento energético del ion Re^{6+} en el campo ligando ReF_6 , mostrando la evolución desde el ion libre hasta los estados finales con distribución angular	77
Figura 22. Representación esquemática de los niveles de baja energía y la topología entrelazada espín-órbita para el estado fundamental del cuarteto $J = 3/2$ en sistemas con configuración d^1 bajo simetría cúbica. Modificado a partir de Takayama et al. (2021)	79

Figura 23. Efecto Jahn-Teller dinámico y desdoblamiento de los estados entrelazados Γ_8 inducido por los modos de distorsión local en un entorno octaédrico. Adaptado de Iwahara (2024)	80
--	----

Lista de tablas

Tabla	1. Elementos de simetría y sus correspondientes operaciones de simetría	26
Tabla	2. Tabla de caracteres del grupo puntual O	27
Tabla	3. Tabla de caracteres del grupo doble O'	44
Tabla	4. Valores propios del operador $\hat{J}^2$ para los estados con momento angular total j en el subespacio de orbitales d ($\ell = 2$). Los números cuánticos de Dirac κ correspondientes son $\kappa = 2$ ($j = 3/2$) y $\kappa = -3$ ($j = 5/2$).	52
Tabla	5. Parámetros obtenidos para el ReF_6 mediante el ajuste a la TRCL	70
Tabla	6. Coeficientes de expansión $x_{\pm}$ y $y_{\pm}$ obtenidos para el ReF_6	71

Lista de apéndices

Apéndice A	Código para la generación de densidades atómicas $\rho_{d_{3/2}, d_{5/2}}$	87
Apéndice B	Código para la generación de densidad $1\gamma_8^{a,b}$	98
Apéndice C	Código para la generación de densidad $1\gamma_8^{c,d}$	105
Apéndice D	Código para la generación de densidad $\gamma_7^{a,b}$	111
Apéndice E	Código para la generación de densidad $2\gamma_8^{a,b}$	117
Apéndice F	Código para la generación de densidad $2\gamma_8^{c,d}$	123

Resumen

Título: Reconstrucción de los espinores de campo ligando del hexafluoruro de renio a partir de medidas experimentales *

Autora: Heidy Liliana Alfonso Ortiz **

Palabras clave: Química Cuántica Relativista, Teoría Relativista de Campo Ligando (TRCL), Acoplamiento Espín - Órbita, Teoría de Grupos Puntuales Dobles, Hexafluoruro de Renio (ReF_6), Teoría de Campo Ligando (TCL).

Descripción: En este trabajo se reconstruyeron los espinores de campo ligando del hexafluoruro de renio (ReF_6) aplicando la Teoría Relativista del Campo Ligando (TRCL) a datos experimentales de espectroscopia y susceptibilidad magnética. El ReF_6 es un compuesto de interés particular debido a que su configuración electrónica $5d^1$ y su entorno octaédrico lo convierten en un sistema modelo ideal para estudiar los efectos relativistas en complejos de metales de transición de la tercera serie, donde el acoplamiento espín-órbita alcanza magnitudes comparables con el desdoblamiento del campo cristalino. A partir de las transiciones $d - d$ reportadas y el momento magnético efectivo, se determinaron los parámetros $Dq = 2409 \text{ cm}^{-1}$, $\xi_{5d} = 1876 \text{ cm}^{-1}$ y $p/q = 1,18$ con los cuales se obtuvieron analíticamente los espinores $\gamma_8(5d_{3/2})$, $\gamma_7(5d_{5/2})$ y $\gamma_8(5d_{5/2})$. Se calcularon sus densidades de probabilidad angular y se generaron representaciones gráficas 2D y 3D en Python, evidenciando cómo el campo octaédrico y el acoplamiento espín-órbita modifican la distribución electrónica. Los resultados confirman que los espinores de campo ligando dependen de los parámetros del sistema y pertenecen a las representaciones Γ_7 y Γ_8 del grupo doble O'_h , demostrando que la TRCL describe de manera unificada las propiedades ópticas y magnéticas de complejos $5d^1$ donde los efectos relativistas son prominentes. Este enfoque constituye una alternativa teórica sólida para el estudio de sistemas con acoplamiento espín-órbita fuerte, superando las limitaciones de la teoría del campo ligando tradicional al incorporar los efectos relativistas desde el formalismo de Dirac. Aunque los métodos computacionales ab initio ofrecen descripciones detalladas de la estructura electrónica, su aplicación requiere un costo computacional elevado. En contraste, la TRCL permite realizar predicciones importantes a partir de unos pocos parámetros ajustables, ofreciendo una herramienta accesible, interpretativa y predictiva para caracterizar materiales basados en metales pesados.

*Trabajo de Investigación de Pregrado

**Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Director Doctor Prof. Jhon Fredy Pérez Torres

Abstract

Title: Reconstruction of Ligand Field Spinors for Rhenium Hexafluoride from Experimental Measurements. *

Author: Heidy Liliana Alfonso Ortiz **

Key Words: Relativistic Quantum Chemistry, Relativistic Theory of Ligand Field (RLFT), Spin-Orbit Coupling, Double Point Groups Theory, Rhenium Hexafluoride (ReF_6), Ligand Field Theory.

Description: In this work, the ligand-field spinors of rhenium hexafluoride (ReF_6) were reconstructed by applying the Relativistic Ligand-Field Theory (RLFT) to experimental spectroscopy and magnetic susceptibility data. ReF_6 is a compound of particular interest because its $5d^1$ electronic configuration and octahedral environment make it an ideal model system for studying relativistic effects in third-row transition metal complexes, where spin-orbit coupling reaches magnitudes comparable to the crystal field splitting. From the reported $d-d$ transitions and the effective magnetic moment, the parameters $Dq = 2409 \text{ cm}^{-1}$, $\xi_{5d} = 1876 \text{ cm}^{-1}$, and $p/q = 1,18$ were determined. Using these parameters, the spinors $\gamma_8(5d_{3/2})$, $\gamma_7(5d_{5/2})$, and $\gamma_8(5d_{5/2})$ were obtained analytically. Their angular probability densities were calculated, and 2D and 3D graphical representations were generated in Python, revealing how the octahedral field and spin-orbit coupling modify the electronic distribution. The results confirm that the ligand-field spinors depend on the system parameters and belong to the Γ_7 and Γ_8 representations of the double group O'_h , demonstrating that RLFT provides a unified description of the optical and magnetic properties of $5d^1$ complexes where relativistic effects are prominent. This approach constitutes a solid theoretical alternative for studying systems with strong spin-orbit coupling, overcoming the limitations of traditional ligand field theory by incorporating relativistic effects from the Dirac formalism. Although ab initio computational methods offer detailed descriptions of the electronic structure, their application requires a high computational cost. In contrast, RLFT allows important predictions to be made from a few adjustable parameters, offering an accessible, interpretative, and predictive tool for characterizing of materials based on heavy metals.

*Undergraduate research project

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

Introducción

Los complejos de metales de transición son compuestos en los que un ion metálico central se encuentra rodeado y enlazado a uno o más ligandos, que son átomos, iones o moléculas donadores de pares de electrones. Así, el metal de transición es un ácido de Lewis y los ligandos bases de Lewis. La naturaleza de estos enlaces y la disposición geométrica de los ligandos alrededor del ion metálico influyen en las propiedades químicas y físicas de estos compuestos. Para abordar estas cuestiones desde la mecánica cuántica, a partir de la ecuación de Schrödinger y la teoría de perturbaciones, existen dos enfoques relacionados: la Teoría del Campo Cristalino (TCC), inicialmente concebida para sólidos iónicos, y la Teoría del Campo Ligando (TCL), que extiende el modelo a compuestos moleculares. Dado que la diferencia entre ambas es sutil Smith (2011), en este documento se utilizará el término TCL de manera genérica para referirse al estudio de los electrones d en el entorno de los ligandos, independientemente de la naturaleza del compuesto.

La TCL proporciona información valiosa sobre la naturaleza del enlace metal-ligando y sobre las propiedades ópticas y magnéticas de los complejos especialmente en complejos de la primera serie de transición $3d$. En estos sistemas, el acoplamiento espín-órbita es suficientemente débil para considerarse como una pequeña perturbación sobre los estados generados por el campo de los ligandos, sin embargo, al aplicar la TCL a metales de la segunda $4d$ y de la tercera serie $5d$, se observan desviaciones significativas. En estos átomos pesados, el acoplamiento espín-órbita, alcanza una magnitud comparable al desdoblamiento producido por el campo cristalino, convirtiéndose en un efecto demasiado importante para ser ignorado.

Un ejemplo de esta limitación es el hexafluoruro de renio (ReF_6), una molécula con geometría octaédrica y configuración electrónica $5d^1$. Mientras que la TCL predice una única transición $d-d$ ($t_{2g} \rightarrow e_g$), el espectro experimental muestra dos transiciones (Moffitt et al., 1959). Moffitt et al. (1959) lograron explicar la aparición de estas dos bandas incorporando el acoplamiento espín-órbita a la TCL de manera semiempírica. Sin embargo, cuando Selig et al. (1962) midieron la susceptibilidad magnética del ReF_6 y ajustaron los parámetros del modelo de Moffitt a estos nuevos

datos, encontraron que el momento magnético efectivo predicho era mucho mayor que el valor experimental ($\mu_{\text{eff}} \approx 0,25 \mu_B$), evidenciando que el modelo no lograba reproducir simultáneamente las propiedades ópticas y magnéticas del complejo. Aunque el uso de funciones de onda relativista en la teoría del campo ligando se remonta a 1960 (Basu & Chakravarty, 1982; Liehr, 1960; Moffitt et al., 1959; Wybourne, 1965), no se encuentra en la literatura una teoría estrictamente relativista, posiblemente por la falta de datos experimentales de la época que incentivaran su desarrollo o por las limitaciones computacionales del momento.

Esta tesis aborda el problema central de la falta de un marco teórico que explique, de manera unificada, las propiedades ópticas y magnéticas de complejos de metales de transición de la tercera serie, donde los efectos relativistas son dominantes (Neese & Solomon, 1998). Recientemente, el Grupo de Bioquímica Teórica ha propuesto un enfoque alternativo: la Teoría Relativista del Campo Ligando (TRCL) (Pérez Torres, 2024; Pérez-Torres, 2025). A diferencia de la TCL tradicional, que parte de la ecuación de Schrödinger y emplea orbitales, la TRCL se fundamenta en la ecuación de Dirac (Dirac, 1928) y utilizó espinores en vez de orbitales. Esto permite incluir todos los efectos relativistas, como el acoplamiento espín-órbita. En consecuencia, los espinores de campo ligando que predicen en la TRCL (como γ_7 y γ_8) no son combinaciones lineales fijas, sino que dependen explícitamente de los parámetros del sistema: la fuerza del campo ligando Dq , la constante de acoplamiento espín-órbita ξ_{nd} y la razón relativista p/q (Pérez Torres, 2024).

El objetivo de este trabajo fue precisamente, reconstruir los espinores de campo ligando $\gamma_8(5d_{3/2})$, $\gamma_7(5d_{5/2})$ y $\gamma_8(5d_{5/2})$ del ReF_6 a partir de datos experimentales. Para ello, se utilizaron las energías de las transiciones $d-d$ reportadas en su espectro de absorción (Rotger et al., 1999) y su susceptibilidad magnética (Selig et al., 1962) como insumos para calcular los parámetros Dq , ξ_{nd} y p/q . Con estos parámetros, se obtuvieron analíticamente los coeficientes de expansión $a^i_{jm_j}(Dq, \xi_{nd}, p/q)$ de los espinores en la base atómica de Dirac. Por conveniencia algebraica, estos coeficientes se incorporaron en nuevas expresiones $x_{\pm}$ y $y_{\pm}$. Posteriormente se calcularon sus densidades de probabilidad, que fueron visualizadas mediante representaciones gráficas. La pregunta central que guió esta investigación fue: ¿cómo influyen los efectos relativistas como el acoplamiento espín-órbita en

la estructura electrónica y las propiedades magnéticas del hexafluoruro de renio ReF_6 ?

Para facilitar la lectura de este documento, es importante precisar la siguiente nomenclatura: un orbital es una función de onda definida por los números cuánticos (n, ℓ, m_ℓ) ; un orbital de espín incorpora el grado de libertad espín y se especifica por (n, ℓ, m_ℓ, m_s) ; y un espinor es un objeto de dos componentes (en su forma más simple) cuyas partes no nulas son funciones representadas por los números cuánticos (n, κ, m_j) , siendo κ el número cuántico de Dirac. Las coordenadas espaciales (r, θ, ϕ) son argumento común de todas estas funciones.

1. Justificación

La química de coordinación de los metales de transición de la tercera serie $5d$ presenta un gran desafío que la Teoría del Campo Ligando (TCL), en su formulación no relativista, no ha podido resolver de manera satisfactoria. Al ascender en el grupo, la interacción espín-órbita crece hasta igualar el desdoblamiento por campo cristalino ($10Dq$). En este régimen, la TCL no relativista falla porque trata el espín-órbita como una pequeña corrección que puede ignorarse o añadirse después, cuando en realidad ya no lo es. Como consecuencia, no puede predecir correctamente las energías de transición y los momentos magnéticos de estados electrónicos en estos sistemas pesados. El hexafluoruro de renio (ReF_6) es un caso de esta falla, mostrando un espectro de absorción con dos transiciones $d - d$ donde la teoría predice una sola, y un comportamiento magnético mucho mayor al experimental que los modelos semiempíricos no logran reproducir simultáneamente (Moffitt et al., 1959; Selig et al., 1962).

Esta investigación se justifica, en primer lugar, por la necesidad de un marco teórico unificado y predictivo para estos sistemas. Los intentos previos por reparar la TCL mediante la inclusión del acoplamiento espín-órbita, aunque útiles para interpretar el espectro, han resultado insuficientes para describir de manera coherente el conjunto de propiedades ópticas y magnéticas (Rotger et al., 1999). La Teoría Relativista del Campo Ligando (TRCL), propuesta recientemente, ofrece una alternativa al construir la teoría desde sus cimientos con espinores de Dirac, que incorporan intrínsecamente los efectos relativistas y el espín. Por lo tanto, este trabajo es importante para validar y consolidar la TRCL como una herramienta teórica capaz de superar las limitaciones de la TCL clásica en el ámbito de los elementos pesados.

En segundo lugar, la investigación se justifica por la posibilidad de reconstruir, a partir de datos experimentales, los objetos fundamentales de la teoría: los espinores de campo ligando. Por tanto su forma, y distribución electrónica que describen, no es general, sino una propiedad específica del complejo que puede ser revelada mediante el análisis de sus propiedades espectroscópicas y magnéticas. Esta reconstrucción para el ReF_6 proporciona una imagen detallada y teóricamente

fundamentada de cómo un electrón $5d$ se distribuye en el espacio bajo la influencia combinada de un campo octaédrico y un acoplamiento espín-órbita considerable.

Finalmente, este trabajo posee una relevancia práctica y metodológica. Por un lado, sienta las bases para el estudio de otros complejos $5d$ y $4d$ con configuraciones electrónicas más complejas. A su vez, la metodología desarrollada que combina el cálculo analítico con la visualización gráfica, ofrece un puente entre la abstracción matemática de la mecánica cuántica relativista y los modelos utilizados en química, facilitando la interpretación de resultados experimentales y la enseñanza de estos conceptos. En síntesis, abordar el problema del ReF_6 desde la TRCL contribuye al avance de un marco teórico con potencial para usarse en la enseñanza de la química de coordinación de elementos pesados.

2. Estado del arte y planteamiento del problema

2.1. Orígenes de la química de coordinación y la Teoría del Campo Cristalino

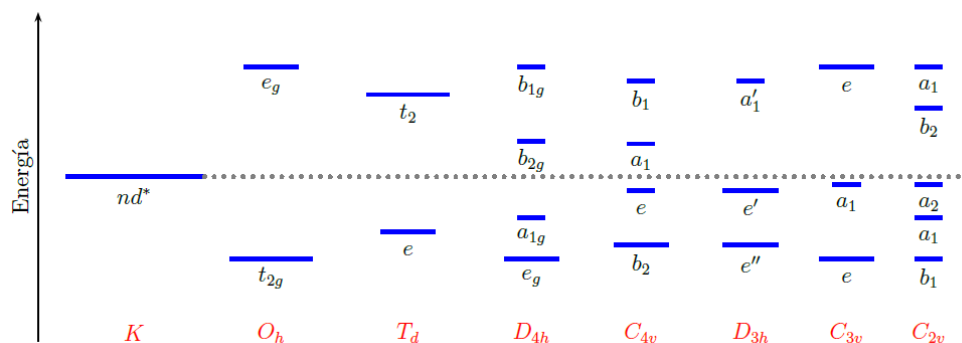
El origen de la química de coordinación moderna se remonta a finales del siglo XIX, cuando compuestos como las sales de cobalto(III) con amoníaco desafiaban las reglas de valencia de la época. Fue Alfred Werner quien, en 1893, propuso las geometrías octaédrica y cuadrado-planar, sentando las bases estructurales que aún utilizamos. Con el desarrollo de la mecánica cuántica se pudo comenzar a entender la naturaleza del enlace en estos sistemas (Ballhausen, 1962). La primera aproximación teórica fue la Teoría del Campo Cristalino (TCC), desarrollada por Hans Bethe en 1929 (Bethe, 1929).

Bethe investigó cómo los estados electrónicos de iones de capa abierta, principalmente los de metales de transición, son influenciados por los iones circundantes en un cristal. Propuso que la influencia de los ligandos puede describirse mediante un campo cristalino electrostático. Este campo reduce la simetría con respecto a los iones atómicos libres, lo que conduce a un desplazamiento y desdoblamiento de los estados atómicos (Kutzelnigg, 2005). El esquema de niveles de energía está determinado por tres parámetros: la fuerza del campo de ligandos, la parte asimétrica de la interacción electrónica (que hoy asociamos con la repulsión electrón-electrón) y la interacción espín-órbita

(Kutzelnigg, 2005).

Figura 1.

Esquema de niveles de energía y correlación entre diferentes grupos puntuales (O_h , D_{4h} , C_{4v} , D_{3h} , C_{3v} y C_{2v}).



Para comprender la relevancia de la teoría de Bethe, es necesario tener en cuenta que a mediados de 1930 la teoría de las representaciones de grupos puntuales aún no se había desarrollado, él tuvo que desarrollarla prácticamente por sí mismo. Además, introdujo los grupos dobles, necesarios para describir adecuadamente los estados relativistas de los electrones (Kutzelnigg, 2005).

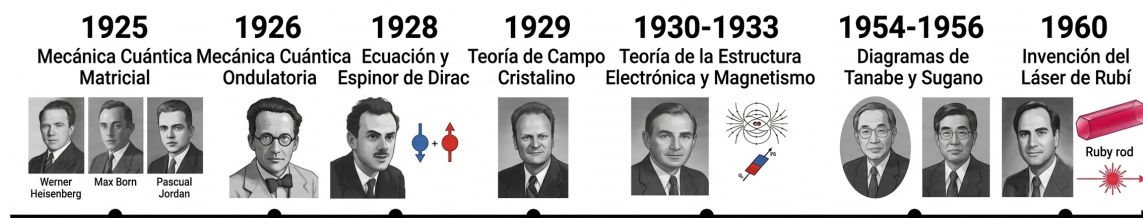
Poco después, John H. Van Vleck extendió estas ideas al ámbito químico, logrando explicar por qué el momento magnético efectivo de los complejos de la primera serie de transición $3d$ correspondía al valor de solo espín, evidenciando la omisión del momento orbital por el campo cristalino (Van Vleck, 1932). Posteriormente, los químicos inorgánicos adaptaron el formalismo de Bethe a los complejos de metales de transición y a moléculas, originando lo que hoy conocemos como Teoría del Campo Ligando (TCL). Este modelo, que se desarrolló a partir de la TCC para incorporar el carácter covalente del enlace, resultó ser exitoso para predecir las propiedades ópticas, magnéticas y estructurales de los complejos $3d$.

Una contribución fundamental en esta dirección fue la de Tanabe y Sugano, quienes extendieron la Teoría del Campo Cristalino al calcular los diagramas de energía para configuraciones d^n en campo octaédrico, considerando tanto la repulsión electrón-electrón como el campo de los ligandos (Tanabe & Sugano, 1954a, 1954b, 1956). Estos diagramas, conocidos hoy como diagramas de Tanabe-Sugano, permitieron asignar las transiciones electrónicas observadas en los espectros de

absorción de los complejos de metales de transición y predecir nuevas transiciones. La relevancia de esta teoría trascendió el ámbito académico, pues sentó las bases para entender el comportamiento óptico del rubí (corindón dopado con cromo, $\text{Cr}^{3+} : \text{Al}_2\text{O}_3$), un material que años más tarde sería crucial para el desarrollo del primer láser de estado sólido por Theodore H. Maiman en 1960 (Maiman, 1960). Los niveles de energía del Cr^{3+} en entorno octaédrico, descritos por la teoría de Tanabe y Sugano, explican la absorción en el verde y azul, así como la emisión roja característica del rubí, fenómeno que Maiman aprovechó para lograr la emisión estimulada de radiación.

Figura 2.

Línea de tiempo que muestra los hitos fundamentales en el desarrollo de la Teoría del Campo Cristalino y sus aplicaciones, desde la mecánica cuántica hasta la invención del láser de rubí.



Vale aclarar una cuestión de nomenclatura que a veces genera confusión. La TCC se reserva para el modelo de enlace puramente iónico, mientras La TCL es un término más amplio que abarca desde ese límite iónico hasta modelos con fuerte covalencia. No obstante es común usar el término campo ligando de manera genérica para referirse a ambos, siempre que el contexto sea claro (Figgis, 1966).

2.2. Teoría del campo de los ligandos

2.2.1 Notación de Dirac La notación bra-ket empleada en este trabajo fue introducida por Dirac (1939). En esta notación, un estado cuántico representado por la función de onda $\psi_{n\ell m}(r, \theta, \phi)$ se denota como un vector ket $|r, \theta, \phi|n\ell m\rangle$, mientras que su complejo conjugado se representa como un vector bra $\langle n\ell m|r, \theta, \phi|$. El producto escalar entre dos estados, que corresponde a la integral de superposición, se escribe como:

$$\langle n'\ell'm'|n\ell m\rangle = \delta_{n'n}\delta_{\ell'\ell}\delta_{m'm}, \quad (1)$$

donde los deltas de Kronecker reflejan la ortonormalidad de las funciones de onda.

Una ventaja de la notación de Dirac es que no es necesario escribir explícitamente los argumentos espaciales de las funciones de onda, ya que el resultado de la integral depende únicamente de los números cuánticos que etiquetan los estados (Dirac, 1939). Además, el valor esperado de un operador $\hat{O}$ en un estado $|n\ell m\rangle$ se expresa de manera compacta como:

$$\langle \hat{O} \rangle_{n\ell m} = \langle n\ell m | \hat{O} | n\ell m \rangle \quad (2)$$

Por ejemplo, la energía del nivel n se calcula como:

$$E_n = \langle n\ell m | \hat{H}_0 | n\ell m \rangle \quad (3)$$

y la proyección del momento angular orbital sobre el eje z como:

$$\langle L_z \rangle_m = \langle n\ell m | \hat{L}_z | n\ell m \rangle = m\hbar, \quad (4)$$

La notación de Dirac también permite separar las contribuciones radial y angular de las funciones de onda. Así, se puede escribir:

$$\langle n'\ell'|n\ell\rangle = \delta_{n'n}\delta_{\ell'\ell}, \quad \langle \ell'm'|\ell m\rangle = \delta_{\ell'\ell}\delta_{m'm}, \quad (5)$$

donde el ket $|n\ell m\rangle$ especifica completamente un orbital.

En el contexto de esta tesis, la notación de Dirac será utilizada para representar tanto los espinores atómicos $|njm_j\rangle$ como los espinores de campo ligando $|\gamma_7\rangle$ y $|\gamma_8\rangle$, facilitando el manejo algebraico de los estados cuánticos y sus combinaciones lineales.

2.2.2 Orbitales hidrogenoides El tratamiento de los orbitales hidrogenoides que se presenta en esta sección sigue la formulación estándar de la mecánica cuántica (Griffiths, 2005). Los orbitales hidrogenoides son funciones de onda que describen el comportamiento de un electrón en un átomo con un solo electrón (como H, He⁺, Li²⁺, etc.). Se definen en coordenadas polares esféricas ($r\theta\phi$), relacionadas con las coordenadas cartesianas mediante:

$$x = r \sin \theta \cos \phi, \quad (6)$$

$$y = r \sin \theta \sin \phi, \quad (7)$$

$$z = r \cos \theta. \quad (8)$$

Estos orbitales son soluciones de la ecuación de Schrödinger para un potencial central (campo generado por el núcleo atómico):

$$\hat{H}_0 \psi_{n\ell m}(r\theta\phi) = E_n \psi_{n\ell m}(r\theta\phi), \quad (9)$$

donde el Hamiltoniano $\hat{H}_0$ es:

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \frac{Z^* e^2}{4\pi \epsilon_0 r}. \quad (10)$$

donde $\hbar = h/2\pi$ es la constante de Planck reducida, m_e la masa del electrón, e la carga fundamental, ϵ_0 la permitividad del vacío, Z^* la carga nuclear efectiva y r la distancia electrón-núcleo. El primer término representa la energía cinética y el segundo la energía potencial de atracción Coulombiana.

La función $\psi_{n\ell m}(r\theta\phi)$ es una función propia de $\hat{H}_0$ y satisface la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo. Estas funciones representan la amplitud de probabilidad de encontrar un electrón en el elemento de volumen $dV = r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi$.

Los números cuánticos que caracterizan estos estados son:

$$n = 1, 2, 3, \dots, \infty \quad (11)$$

$$\ell = 0, 1, 2, \dots, n - 1 \quad (12)$$

$$m = -\ell, -\ell + 1, \dots, 0, \dots, \ell - 1, \ell \quad (13)$$

Los números cuánticos definen ciertas características de un átomo. El número cuántico principal n define el nivel de energía. El número cuántico de momento angular orbital ℓ , combinado con n , define un subnivel de energía o capa $n\ell$. El número cuántico m (proyección en z del momento angular), combinado con n y ℓ , define un orbital $n\ell m$.

Los orbitales hidrogenoides se factorizan en una parte radial y una parte angular:

$$\psi_{n\ell m}(r\theta\phi) = R_{n\ell}(r)Y_{\ell m}(\theta\phi), \quad (14)$$

donde $Y_{\ell m}(\theta\phi)$ son los armónicos esféricos, que determinan la forma del orbital.

Para los orbitales d ($\ell = 2$), los armónicos esféricos relevantes son:

$$Y_{2,0}(\theta\phi) = \left(\frac{5}{16\pi}\right)^{1/2} (3 \cos^2 \theta - 1), \quad (15)$$

$$Y_{2,\pm 1}(\theta\phi) = \mp \left(\frac{15}{8\pi}\right)^{1/2} \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\phi}, \quad (16)$$

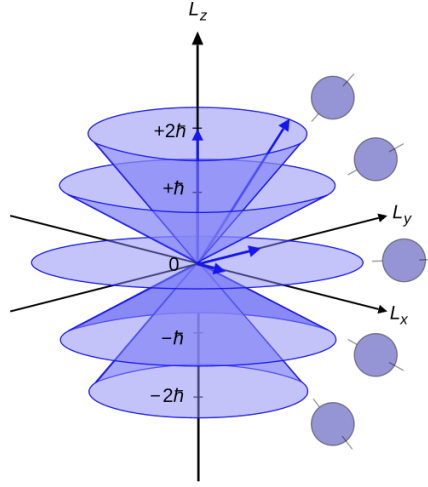
$$Y_{2,\pm 2}(\theta\phi) = \left(\frac{15}{32\pi}\right)^{1/2} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\phi}, \quad (17)$$

2.2.3 Teoría del momento angular Los operadores de momento angular orbital $\hat{L}^2$ y su componente $\hat{L}_z$ satisfacen las ecuaciones de valores propios (Griffiths, 2005):

$$\hat{L}^2 \psi_{n\ell m}(\mathbf{r}) = \ell(\ell + 1)\hbar^2 \psi_{n\ell m}(\mathbf{r}), \quad \hat{L}_z \psi_{n\ell m}(\mathbf{r}) = m\hbar \psi_{n\ell m}(\mathbf{r}). \quad (18)$$

Figura 3.

Representación vectorial del momento angular orbital para $\ell = 2$, con proyecciones $L_z = m\hbar$ ($m = -2, -1, 0, +1, +2$). (Fuente: Wikipedia).



En la Figura 3 todos los vectores representados tienen el mismo módulo, que corresponde a $\sqrt{\ell(\ell+1)}\hbar = \sqrt{6}\hbar$. También se observa la proyección sobre el eje z (valores propios de L_z) con las 5 proyecciones permitidas ($m = -2, -1, 0, +1, +2$), dibujadas como alturas diferentes del vector sobre el eje z .

La teoría de momento angular orbital se construye a partir de los operadores de posición $\hat{x}_i$ y momento $\hat{p}_j$, que satisfacen la condición cuántica $[\hat{x}_i, \hat{p}_j] = i\hbar\delta_{ij}$, definiendo $\hat{L} = \hat{\mathbf{x}} \times \hat{\mathbf{p}}$. Las relaciones de conmutación en la notación de Einstein $[\hat{L}_i, \hat{L}_j] = i\hbar\epsilon_{ijk}\hat{L}_k$ y $[\hat{L}^2, \hat{L}_i] = 0$ conducen, mediante operadores escalera $\hat{L}_{\pm} = \hat{L}_x \pm i\hat{L}_y$, a la cuantización descrita (Griffiths, 2005). Este mismo álgebra se aplica al momento angular de espín.

El electrón posee un momento angular intrínseco denominado *espín*, el cual no tiene análogo clásico. A diferencia del momento angular orbital, el espín es una propiedad cuántica fundamental del electrón. Su magnitud está cuantizada y, en unidades de $\hbar$, viene dada por el número cuántico de espín $s = 1/2$. Las ecuaciones de valores propios para los operadores $\hat{S}^2$ y $\hat{S}_z$ son (Griffiths, 2005):

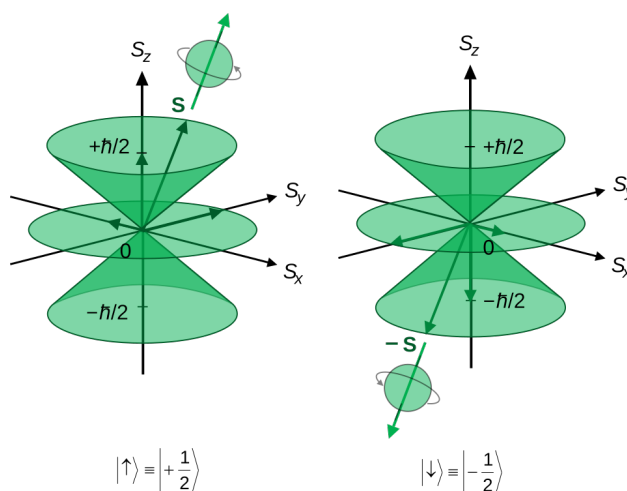
$$\hat{S}^2|\uparrow\rangle = \frac{3}{4}\hbar^2|\uparrow\rangle, \quad \hat{S}_z|\uparrow\rangle = +\frac{1}{2}\hbar|\uparrow\rangle, \quad (19)$$

$$\hat{S}^2|\downarrow\rangle = \frac{3}{4}\hbar^2|\downarrow\rangle, \quad \hat{S}_z|\downarrow\rangle = -\frac{1}{2}\hbar|\downarrow\rangle, \quad (20)$$

donde $|\uparrow\rangle$ y $|\downarrow\rangle$ representan los estados de espín hacia arriba y hacia abajo, respectivamente (ver figura 4).

Figura 4.

Representación vectorial del espín del electrón ($s = 1/2$). El vector tiene magnitud $\sqrt{s(s+1)}\hbar = \frac{\sqrt{3}}{2}\hbar$ y proyecciones $S_z = \pm\frac{1}{2}\hbar$. (Fuente: Wikipedia).



2.3. Teoría de grupos puntuales

La exposición de la teoría de grupos puntuales que se desarrolla en esta sección sigue los tratamientos clásicos de Ballhausen (1962) y Ceulemans (2024). La teoría de grupos puntuales es fundamental en química inorgánica para clasificar la simetría de moléculas y complejos de coordinación, así como para predecir propiedades espectroscópicas y de enlace.

2.3.1 Definiciones Un elemento de simetría es un ente geométrico (punto, línea, plano) sobre el cual puede efectuarse una o más operaciones de simetría. Una operación de simetría consiste en mover un objeto de tal manera que su posición final no puede distinguirse de su posición original.

Los elementos de simetría incluyen: centro de inversión (i), ejes de rotación propia (C_n), planos de reflexión (σ) y ejes de rotación impropia (S_n). A cada elemento le corresponde una o más operaciones de simetría (ver tabla 1).

2.3.2 Representación matricial de las operaciones de simetría Las operaciones de simetría pueden representarse mediante matrices. Dado que la composición de dos operaciones de simetría no

Tabla 1.*Elementos de simetría y sus correspondientes operaciones de simetría.*

Elemento de simetría	Operación de simetría
Centro de inversión, i	Inversión de todos los puntos a través del centro, $\hat{i}$
Eje de rotación propia, C_n	m rotaciones de $\theta = \frac{360^\circ}{n}$ de todos los puntos alrededor del eje, $\hat{C}_m^n$
Plano de reflexión, σ	Reflexión de todos los puntos a través del plano, $\hat{\sigma}, \hat{\sigma}_h, \hat{\sigma}_v, \hat{\sigma}_d$
Eje de rotación impropia, S_n	Rotación de $\theta = \frac{360^\circ}{n}$ seguida de una reflexión a través de un plano perpendicular al eje de rotación m veces, $\hat{S}_m^n$

necesariamente cumple la ley conmutativa, y la multiplicación de matrices tampoco, esta similitud sugiere que las operaciones de simetría pueden ser representadas por matrices.

2.3.3 Definición de grupo y subgrupos Un conjunto de operaciones de simetría forma un grupo puntual si cumple cuatro condiciones:

1. Es cerrado bajo composición.
2. Existe la identidad $\hat{E}$.
3. Cada elemento $\hat{R}_i$ tiene su inverso $\hat{R}_i^{-1}$.
4. Se cumple la ley asociativa.

Un subgrupo es un conjunto más pequeño de elementos dentro de un grupo que también cumple las cuatro condiciones. Por ejemplo, en el grupo octaédrico O_h , el conjunto de operaciones de rotación propia $\{\hat{E}, 8\hat{C}_3, 6\hat{C}_2, 6\hat{C}_4, 3\hat{C}_4^2\}$ forma un subgrupo llamado grupo de rotación pura O . Este subgrupo se obtiene eliminando las operaciones de simetría que contienen inversión (i), reflexiones (σ) y rotaciones impropias (S_n), quedando únicamente las rotaciones propias.

2.3.4 Representaciones irreducibles y tablas de caracteres Una representación irreducible (irrep) es una representación matricial de un grupo mediante matrices bloque-diagonales de la dimensión más pequeña posible. Un grupo puntual tiene tantas representaciones irreducibles como clases conjugadas tenga.

La tabla de caracteres resume los caracteres (trazas) de las matrices de cada irrep para cada clase de operaciones de simetría. Por ejemplo, para el grupo puntual O_h que es el grupo de simetría de un octaedro. Está compuesto por 48 operaciones de simetría organizadas en 10 clases. El subgrupo O está compuesto por 24 operaciones de simetría organizadas en 5 clases. Su tabla de caracteres es la siguiente:

Tabla 2.

Tabla de caracteres del grupo puntual O .

O	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_4^2$	$\ell = 1$	$\ell = 2$
A_1	+1	+1	+1	+1	+1		
A_2	+1	+1	-1	-1	+1		
E	+2	-1	0	0	+2		$(x^2 - y^2, z^2)$
T_1	+3	0	-1	+1	-1	(x, y, z)	
T_2	+3	0	+1	-1	-1		(xy, xz, yz)

2.4. Orbitales d en un entorno octaédrico

Para determinar cómo se desdoblan los orbitales d en este entorno, se calculan los caracteres de la representación generada por estos orbitales en el grupo O . Bajo una rotación de un ángulo α alrededor del eje z , los orbitales d ($\ell = 2$) se transforman de acuerdo con la siguiente ecuación de valores propios del operador de rotación $\hat{R}_\alpha(z)$. Este procedimiento fue introducido por Bethe (1929) y desarrollado en detalle por Ballhausen (1962).

$$\hat{R}_\alpha(z)\psi_{n2m}(\mathbf{r}) = e^{-im\alpha}\psi_{n2m}(\mathbf{r}). \quad (21)$$

Esta relación determina cómo se transforman los orbitales bajo rotaciones espaciales. En forma matricial, la rotación $\hat{R}_\alpha(z)$ se representa como:

$$\hat{R}_\alpha(z) \begin{pmatrix} \psi_{n22}(\mathbf{r}) \\ \psi_{n21}(\mathbf{r}) \\ \psi_{n20}(\mathbf{r}) \\ \psi_{n2-1}(\mathbf{r}) \\ \psi_{n2-2}(\mathbf{r}) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e^{-i2\alpha} \psi_{n22}(\mathbf{r}) \\ e^{-i\alpha} \psi_{n21}(\mathbf{r}) \\ e^0 \psi_{n20}(\mathbf{r}) \\ e^{i\alpha} \psi_{n2-1}(\mathbf{r}) \\ e^{i2\alpha} \psi_{n2-2}(\mathbf{r}) \end{pmatrix} \quad (22)$$

$$R_\alpha^{(\ell=2)}(z) = \begin{pmatrix} e^{-i2\alpha} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & e^{-i\alpha} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & e^0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e^{i\alpha} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & e^{i2\alpha} \end{pmatrix} \quad (23)$$

$R_\alpha^{(\ell=2)}$ es la representación matricial del operador $\hat{R}_\alpha(z)$ en la base de orbitales d y tiene como traza:

$$\chi_d(R_\alpha^{(\ell=2)}) = \text{Tr}(R_\alpha^{(\ell=2)}) = 1 + 2 \cos(\alpha) + 2 \cos(2\alpha) \quad (24)$$

Teniendo en cuenta que $\hat{E} = \hat{R}_{2\pi}$, $\hat{C}_3^1 = \hat{R}_{2\pi/3}$, $\hat{C}_2 = \hat{C}_4^2 = \hat{R}_\pi$ y $\hat{C}_4^1 = \hat{R}_{\pi/2}$, se obtiene:

$$\chi_d(\hat{E}) = 1 + 2 \cos(0) + 2 \cos(0) = 5, \quad (25)$$

$$\chi_d(\hat{C}_3) = 1 + 2 \cos(120^\circ) + 2 \cos(240^\circ) = -1, \quad (26)$$

$$\chi_d(\hat{C}_2) = 1 + 2 \cos(180^\circ) + 2 \cos(360^\circ) = +1, \quad (27)$$

$$\chi_d(\hat{C}_4) = 1 + 2 \cos(90^\circ) + 2 \cos(180^\circ) = -1, \quad (28)$$

$$\chi_d(\hat{C}_4^2) = 1 + 2 \cos(180^\circ) + 2 \cos(360^\circ) = +1. \quad (29)$$

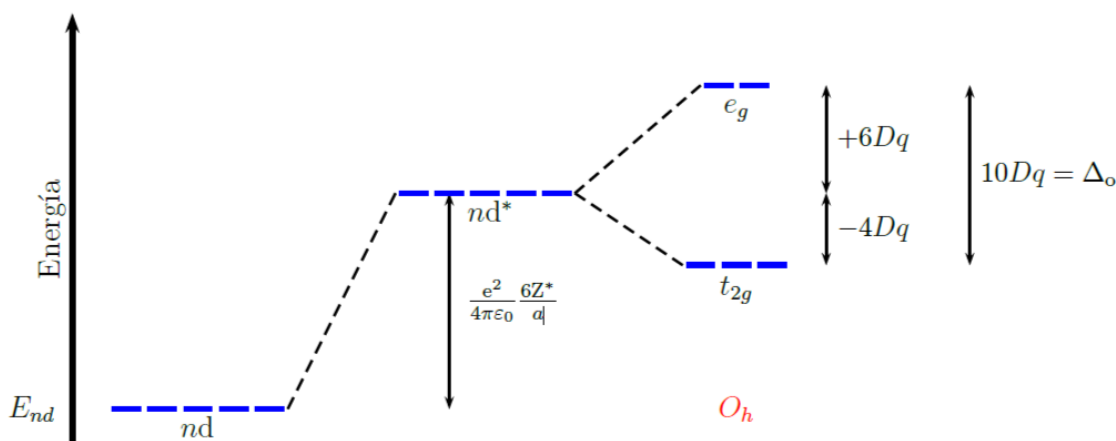
Por lo tanto, la representación generada por los orbitales d es:

$$\Gamma_d = (5, -1, +1, -1, +1) = E \oplus T_2. \quad (30)$$

Este resultado indica que, en un campo octaédrico, los cinco orbitales d degenerados se desdoblan en dos conjuntos: uno de dos orbitales que forma una base para la representación irreducible E (que en el grupo O_h se denomina E_g) y otro de tres orbitales que forma una base para la representación T_2 (denominada T_{2g} en O_h), como se ilustra en la Figura 5.

Figura 5.

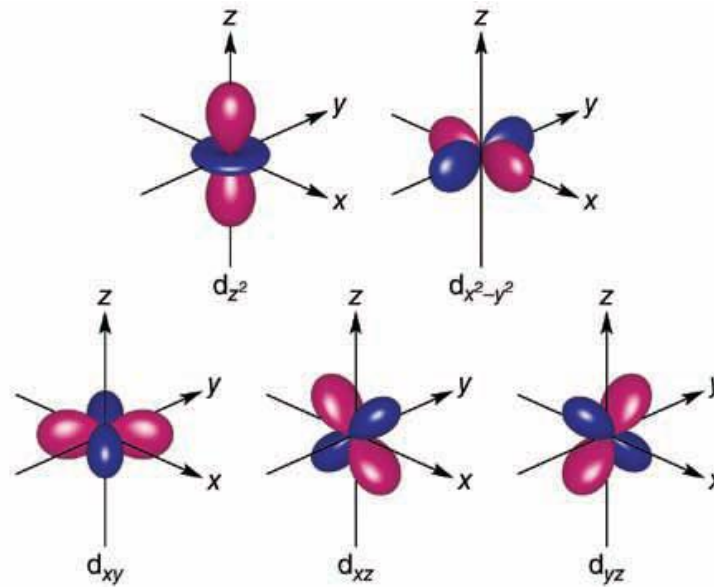
Desdoblamiento del nivel de energía E_n de orbitales nd debido a un campo octaédrico. Los nuevos orbitales $nd_{t_{2g}}$ y nd_{e_g} forman, respectivamente, una base para las representaciones irreducibles T_{2g} y E_g del grupo puntual O_h . Adaptado de Ballhausen (1962).



Como se muestra en la Figura 6, los orbitales t_{2g} (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) apuntan entre los ejes, sufren menor repulsión y tienen menor energía. Los orbitales e_g (d_{z^2} y $d_{x^2-y^2}$) apuntan directamente hacia los ligandos, sufren mayor repulsión y tienen mayor energía.

Figura 6.

Forma de los orbitales d estándar utilizados en la teoría de campo ligando. Adaptado de Brandhorst et al. (2008).



2.4.1 Representación alternativa de los orbitales e_g Es importante señalar que esta no es la única representación posible de los orbitales e_g . A pesar de que el $d_{x^2-y^2}$ y el d_{z^2} tienen formas muy distintas, son degenerados en energía dentro de un entorno octaédrico. Esto puede ser confuso ya que se esperaría que orbitales con formas tan diferentes tuvieran energías distintas. Para resolver esta aparente contradicción, Brandhorst et al. (2008) propusieron una representación alternativa en la que ambos orbitales e_g adquieren exactamente la misma forma y solo se diferencian por su orientación espacial, como se muestra en la Figura 7.

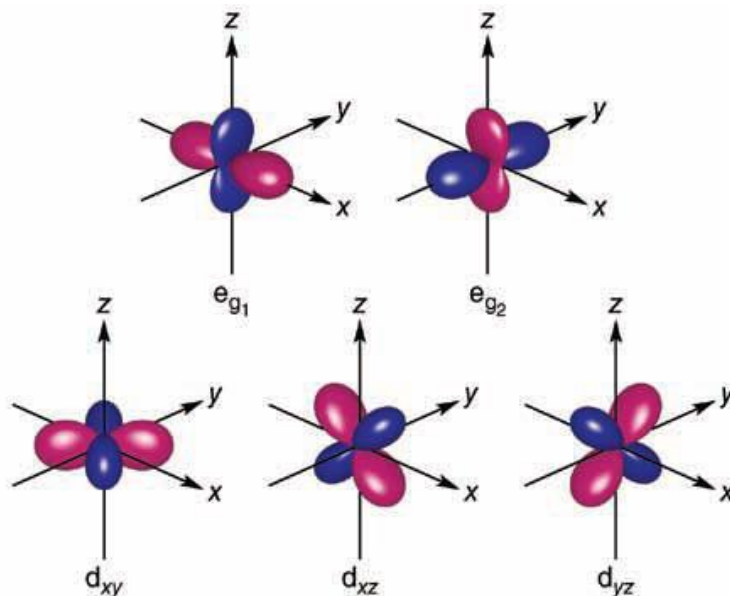
En esta nueva representación, los dos orbitales e_g equivalentes se obtienen mediante una combinación lineal de los orbitales estándar $d_{x^2-y^2}$ y d_{z^2} :

$$\begin{aligned} e_{g1} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (d_{x^2-y^2} + d_{z^2}) \\ e_{g2} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (d_{x^2-y^2} - d_{z^2}) \end{aligned} \quad (31)$$

Dando lugar a orbitales con cuatro lóbulos principales dirigidos hacia los vértices del octaedro, pero orientados de manera equivalente. Esta representación facilita la comprensión de por qué los

Figura 7.

Orbitales e_g equivalentes obtenidos mediante la combinación lineal de los orbitales estándar $d_{x^2-y^2}$ y d_{z^2} . Ambos orbitales tienen la misma forma y se orientan de manera equivalente hacia los ligandos. Adaptado de Brandhorst et al. (2008).



dos orbitales e_g son degenerados, son el mismo orbital apuntando en direcciones diferentes. Este ejemplo también presenta una idea más general: la elección del conjunto de orbitales es arbitraria y cualquier combinación lineal adecuada de los orbitales originales genera una representación igualmente válida desde el punto de vista matemático y físico (Brandhorst et al., 2008).

2.5. El hexafluoruro de renio (ReF_6): predicciones teóricas y evidencia experimental

La teoría del campo ligando clásica (TCL) no funciona bien en metales pesados ($4d$ y $5d$). En ellos, el acoplamiento espín-órbita (SO) puede igualar al desdoblamiento del campo cristalino. Como señala Ballhausen (1962), la relevancia de este acoplamiento está dictada por la magnitud relativa entre la constante de acoplamiento SO (ξ) y el desdoblamiento del campo cristalino ($10Dq$). Este es precisamente el caso de la configuración $5d^1$ (ej., Ta^{4+} , W^{5+} , Re^{6+}), donde el único electrón d fuera de la capa cerrada experimenta un acoplamiento SO tan intenso que la TCL deja de ser válida. Por lo tanto, se requiere un marco teórico en el que los Hamiltonianos de campo cristalino y de espín-órbita se diagonalicen de manera conjunta (Ballhausen, 1962).

El renio (número atómico 75) es un metal de transición del grupo 7 y período 6, con configuración electrónica $[Xe]4f^{14}5d^56s^2$ (Lunk et al., 2021). Entre sus compuestos más llamativos se encuentran los hexafluoruros, una familia de nueve moléculas (MoF_6 , TcF_6 , RuF_6 , RhF_6 , WF_6 , ReF_6 , OsF_6 , IrF_6 y PtF_6) que despiertan gran interés por sus interesantes propiedades físicas y químicas (Lunk et al., 2021).

La molécula de interés en este trabajo, el ReF_6 , se sintetiza por fluoración del renio a $400^\circ C$ para obtener ReF_7 , seguido de su reducción con renio metálico a $300^\circ C$ (Drews et al., 2006):



El ReF_6 es particularmente curioso: se trata de un compuesto de color amarillo limón que funde a $18.5^\circ C$ y hierve a $33.7^\circ C$ (Lunk et al., 2021), lo que significa que a temperatura estándar (298 K) es un líquido, no un sólido. Por esta razón, no se le suele clasificar como un complejo en el sentido tradicional. En esta molécula, el renio actúa con estado de oxidación +6 y adopta una configuración electrónica $5d^1$. Precisamente por esa sencillez un solo electrón en la capa d , el ReF_6 es un sistema modelo ideal para explorar cómo el acoplamiento espín-órbita influye en entornos octaédricos.

Una ventaja adicional es que al tratarse de un solo electrón, no es necesario incluir el Hamiltoniano de interacción electrón-electrón (repulsión de Coulomb ni acoplamiento de Hund), lo que simplifica enormemente el tratamiento teórico. Como señala Pérez-Torres (2025), en estos sistemas la dinámica del electrón nd bajo la influencia combinada del campo de ligandos y el espín-órbita puede estudiarse de manera directa, empleando los espinores atómicos de Dirac $nd_{3/2}$ y $nd_{5/2}$ como base. Así se logra centrar la atención en los efectos relativistas y en el entorno, sin la complejidad de las correlaciones electrónicas de sistemas con más de un electrón d .

2.5.1 Espectro electrónico: predicción de la TCL y resultados experimentales *Espectro electrónico: predicción de la TCL y resultados experimentales* Para una molécula de geometría octaédrica como el hexafluoruro de renio, la TCL predice que los cinco orbitales $5d$ del renio se desdoblan en

tres orbitales t_{2g} y dos orbitales e_g (ver Figura 5), cuyas energías vienen dadas por:

$$E(t_{2g}) = -4Dq, \quad E(e_g) = +6Dq,$$

donde los parámetros D y q , se define como:

$$D = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{35Z^*}{4a^5}, \quad (33)$$

$$q = \frac{2}{105} \int_0^\infty R_{n2}(r) r^4 R_{n2}(r) r^2 dr, \quad (34)$$

donde a es la distancia metal-ligando y Z^* la carga efectiva de los ligandos. Experimentalmente, el producto Dq , conocido como parámetro de campo cristalino, se determina a partir de los espectros de absorción UV-Vis-NIR con ayuda de los diagramas de Tanabe-Sugano. El parámetro Dq corresponde a:

$$Dq = \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \frac{Z}{6a^5} \int_0^\infty |R_{n2}(r)|^2 r^6 dr \quad (35)$$

La ecuación de valores propios que describe estos niveles incluye el operador de campo ligando $\hat{H}_{LF}$ como perturbación:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \hat{H}_{LF} \right) \psi_{n(t_2,e)}(\mathbf{r}) = E_{n(t_2,e)} \psi_{n(t_2,e)}(\mathbf{r}), \quad (36)$$

donde $\hat{H}_{LF}$ representa la interacción electrostática de los electrones d del metal con los ligandos, y se descompone en una parte constante y una parte angular:

$$\hat{H}_{LF} = \hat{H}_{LF}^{(0)} + \hat{H}_{LF}^{(4)}, \quad (37)$$

$$\hat{H}_{LF}^{(0)} = \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \frac{6Z^*}{a}, \quad (38)$$

$$\hat{H}_{LF}^{(4)} = \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \frac{r^4 Z^*}{a^5} \sqrt{4\pi} \frac{7}{6} \left[Y_{40}(\theta\phi) + \sqrt{\frac{5}{14}} Y_{44}(\theta\phi) + \sqrt{\frac{5}{14}} Y_{4-4}(\theta\phi) \right]. \quad (39)$$

El término $\hat{H}_{\text{LF}}^{(0)}$ es el mismo para todos los orbitales d , así que no cambia la separación entre ellos y puede ignorarse.

La representación matricial de $\hat{H}_{\text{LF}}^{(4)}$ en la base de orbitales $\{|nd_{-2}\rangle, |nd_{+2}\rangle, |nd_{-1}\rangle, |nd_{+1}\rangle, |nd_0\rangle\}$ es:

$$H_{\text{LF}}^{(4)} = \begin{pmatrix} Dq & 5Dq & 0 & 0 & 0 \\ 5Dq & Dq & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -4Dq & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -4Dq & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 6Dq \end{pmatrix}. \quad (40)$$

Esta matriz es diagonal por bloques. El bloque 2×2 superior, correspondiente a los orbitales $|nd_{-2}\rangle$ y $|nd_{+2}\rangle$, tiene la forma:

$$\begin{pmatrix} Dq & 5Dq \\ 5Dq & Dq \end{pmatrix}.$$

Sus valores propios se obtienen resolviendo la Ecuación de valores propios:

$$\det \begin{pmatrix} Dq - \lambda & 5Dq \\ 5Dq & Dq - \lambda \end{pmatrix} = (Dq - \lambda)^2 - (5Dq)^2 = 0.$$

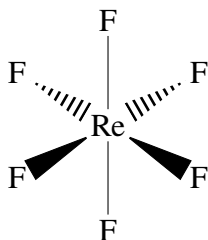
Las soluciones son $\lambda = Dq \pm 5Dq$, es decir:

$$\lambda_1 = 6Dq, \quad \lambda_2 = -4Dq.$$

El valor propio $\lambda_1 = 6Dq$ corresponde al nivel e_g , mientras que $\lambda_2 = -4Dq$ corresponde al nivel t_{2g} . Los bloques diagonales restantes, asociados a los orbitales $|nd_{-1}\rangle$, $|nd_{+1}\rangle$ y $|nd_0\rangle$, ya son diagonales y sus elementos matriciales $-4Dq$ y $6Dq$ confirman la degeneración de los niveles t_{2g} y e_g , respectivamente.

Dado que el ion Re^{6+} tiene configuración electrónica $[\text{Xe}]4f^{14}5d^1$, la TCL predice una sola transición $d-d$ para la molécula ReF_6 : la promoción del electrón del nivel t_{2g} al e_g ($t_{2g}^1 e_g^0 \rightarrow t_{2g}^0 e_g^1$),

Figura 8. Estructura octaédrica del complejo ReF_6 . Se pueden identificar tres ejes de simetría C_4 , cuatro ejes C_3 y tres ejes C_2 .



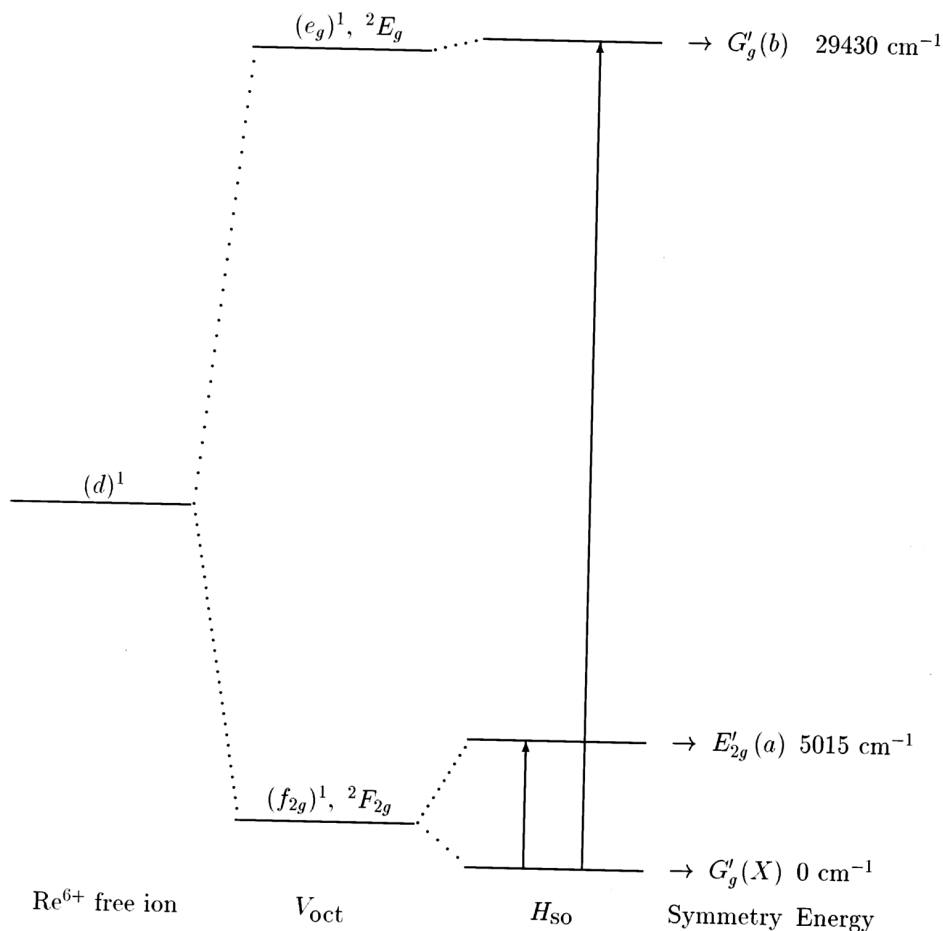
como se ilustra en la Figura 5. Sin embargo, esta predicción no coincide con lo que se observa en el experimento.

Siguiendo el trabajo desarrollado por Eisenstein (1960) y Moffitt et al. (1959) para sistemas con electrones $5d$, el acoplamiento espín-órbita (ζ_d) es semejante al desdoblamiento del campo cristalino ($10Dq$). Como se ha mencionado, ambos efectos deben tratarse de manera conjunta.

Poco después, Rotger et al. (1999) retomaron el estudio del espectro de absorción del ReF_6 en el infrarrojo cercano y el ultravioleta, refinando las asignaciones previas de Eisenstein (1960) y otros autores. En la Figura 9 se esquematizan los niveles electrónicos involucrados, donde las transiciones observadas corresponden a $a(E_{2g}) \leftarrow X(G'_g)$ en el infrarrojo cercano y $b(G'_g) \leftarrow X(G'_g)$ en el ultravioleta, localizadas en 5015 cm^{-1} y 29430 cm^{-1} respectivamente (Rotger et al., 1999).

Figura 9.

Niveles electrónicos del ReF_6 . Adaptado de Rotger et al. (1999).



2.5.2 Momento dipolar magnético efectivo: predicción teórica de la TCL y medición experimental

Según Van Vleck (1978), antes de la mecánica cuántica no se entendía bien el magnetismo. El demostró que para calcular bien la susceptibilidad magnética hay que considerar la energía hasta segundo orden en el campo magnético (efecto Zeeman de segundo orden). Esto da origen al paramagnetismo de Van Vleck, una contribución a la susceptibilidad que no depende de la temperatura y es muy importante en metales $4d$ y $5d$.

2.5.3 Ley de Curie y momento magnético La susceptibilidad magnética molar (χ_M) se relaciona con el momento dipolar magnético efectivo ($\vec{\mu}$) mediante la ley de Curie, cuyo tratamiento cuántico se debe a Evans (1959) y cuya formulación en química de coordinación se recoge en Figgis (1966):

$$\chi_M = \frac{N_A^2 \mu^2}{3RT}, \quad (41)$$

donde N_A es el número de Avogadro, R la constante de los gases y T la temperatura absoluta. Despejando μ y reemplazando las constantes se obtiene:

$$\mu = 2,84\sqrt{\chi_M T} \mu_B, \quad (42)$$

donde $\mu_B = e\hbar/2m_e$ es el magnetón de Bohr.

Sin acoplamiento espín-órbita, el momento magnético se aproxima como:

$$\mu = \sqrt{L(L+1) + 4S(S+1)} \mu_B. \quad (43)$$

Para complejos octaédricos de metales de transición, suele hacerse la aproximación $L \approx 0$, obteniendo el momento de solo espín:

$$\mu = 2\sqrt{S(S+1)} \mu_B. \quad (44)$$

El ion Re^{6+} tiene configuración $5d^1$, con un solo electrón desapareado ($S = 1/2$). Según la ecuación de solo espín, se esperaría:

$$\mu_{\text{teórico}} = 2\sqrt{\frac{1}{2} \cdot \frac{3}{2}} \mu_B = \sqrt{3} \mu_B \approx 1,73 \mu_B. \quad (45)$$

Pero las medidas experimentales de Selig et al. (1962) dan un momento magnético efectivo mucho menor al predicho por la TCL.

Selig midió la susceptibilidad del ReF_6 entre 4 y 296 K usando el método de Faraday. En el

rango de 14 a 296 K, los datos experimentales se ajustan a:

$$\chi_M = \frac{(78 \pm 1) \times 10^{-4}}{T} \left(\frac{emu}{mol} \right) + (0,87 \pm 0,03) \times 10^{-4} \left(\frac{emu}{mol} \right), \quad (46)$$

de donde se obtiene $\mu \approx 0,25 \mu_B$.

2.6. Primeros enfoques relativistas y sus limitaciones

A finales de los años 50 y durante los 60, empezaron a aparecer los primeros intentos por ir más allá del modelo electrostático. Aunque ya se usaban funciones de onda relativistas en la teoría del campo ligando (Liehr, 1960; Moffitt et al., 1959; Wybourne, 1965), estos enfoques todavía dependían de parámetros como $10Dq$ o ζ_{nd} que se ajustaban a los experimentos, sin derivarse de una teoría más profunda.

Moffitt et al. (1959) lograron explicar las transiciones electrónicas observadas en los hexafluoruros de Re, Os, Ir y Pt mediante un modelo que trataba el campo de ligandos y el espín-órbita de forma conjunta. Sin embargo, cuando Selig et al. (1962) midieron el momento magnético del ReF_6 y aplicaron los parámetros de Moffitt, encontraron que el modelo predecía un momento magnético ($\sim 0,49 \mu_B$) casi el doble del valor experimental ($0,25 \mu_B$). Esta discrepancia evidenció la necesidad de una teoría más rigurosa que incluyera explícitamente la estructura relativista de los electrones.

Liehr (1960) señaló que los modelos de esa época solo contemplaban dos situaciones extremas: el campo de ligandos domina y el espín-órbita actúa como una pequeña perturbación, o el espín-órbita domina y el campo de ligandos es la perturbación (caso de los lantánidos y actínidos). Para los metales $4d$ y $5d$, ninguna de estas aproximaciones es suficiente, ya que ambos efectos tienen magnitudes comparables y actúan de manera conjunta. A esta situación Liehr (1960) la denominó «reciprocation of electrostatic and electromagnetic forces» (Liehr, 1960), justificando la necesidad de diagonalizar ambos Hamiltonianos simultáneamente.

A pesar de estos avances, todavía no existía una forma cuantitativa y predictiva de describir los iones $4d$ y $5d$. Faltaba un marco computacional que, partiendo de primeros principios, pudiera

calcular la estructura electrónica de forma confiable y luego proyectarla en un modelo de iones locales.

El panorama cambió con el desarrollo de métodos computacionales *ab initio* basados en la teoría del funcional de la densidad (DFT) (Hohenberg & Kohn, 1964; Kohn & Sham, 1965). La posterior generalización de este formalismo para el tratamiento de sistemas relativistas permitió evaluar la estructura electrónica de complejos con elementos pesados directamente desde los primeros principios. Un avance significativo en este campo fue la implementación del esquema RESC (*Relativistic Scheme by the Elimination of Small Components*) dentro de la teoría funcional, el cual optimizó el cálculo al eliminar de manera eficiente las componentes pequeñas de la función de onda, ofreciendo un marco computacionalmente estable y adecuado para aplicaciones moleculares (Nakajima et al., 1999).

En este contexto, el legado de Bethe sigue vigente en el uso de la teoría de grupos, pero con una diferencia fundamental: los parámetros del modelo ya no son puramente ajustables, sino que pueden derivarse directamente de cálculos fundamentales.

Justo ahí se enmarca este trabajo de investigación, que parte de la necesidad de contar con una base teórica más sólida. Por ello, se propone utilizar la Teoría Relativista del Campo Ligando (TRCL) Pérez Torres (2024) y Pérez-Torres (2025), la cual, en lugar de partir de la ecuación de Schrödinger y emplear orbitales, se fundamenta en la ecuación de Dirac y trabaja con espinores.

3. Objetivos

3.1. Objetivo general

Reconstruir los espinores de campo ligando $\gamma_8(5d_{3/2})$, $\gamma_7(5d_{5/2})$ y $\gamma_8(5d_{5/2})$ del hexafluoruro de renio a partir de su espectro ultravioleta-visible-infrarrojo cercano y de su susceptibilidad magnética.

3.2. Objetivos específicos

- ✓ Calcular los parámetros de campo ligando Dq , el acoplamiento espín-órbita ξ_{nd} y la relación relativista p/q a partir de medidas espectroscópicas y magnéticas de complejos octaédricos nd^1 .
- ✓ Desarrollar expresiones matemáticas o algoritmos numéricos de los que se puedan obtener los coeficientes de expansión $a_{jm_j}^i(Dq, \xi_{nd}, p/q)$ de complejos octaédricos nd^1 .
- ✓ Implementar un algoritmo numérico para el cálculo de los espinores de campo ligando $\gamma_8(nd_{3/2})$, $\gamma_7(nd_{5/2})$ y $\gamma_8(nd_{5/2})$.
- ✓ Calcular las densidades de probabilidad $\rho_{\gamma_8(5d_{3/2})}(r\theta\phi)$, $\rho_{\gamma_7(5d_{5/2})}(r\theta\phi)$ y $\rho_{\gamma_8(5d_{5/2})}(r\theta\phi)$ del hexafluoruro de renio.
- ✓ Implementar un algoritmo computacional en Python para caracterizar las densidades de probabilidad $\rho_{\gamma_8(5d_{3/2})}$, $\rho_{\gamma_7(5d_{5/2})}$ y $\rho_{\gamma_8(5d_{5/2})}$ del hexafluoruro de renio a partir de sus propiedades simétricas de acuerdo al grupo doble O'_h .

4. Marco teórico

Los químicos necesitamos teorías que nos permitan explicar lo que vemos en el laboratorio. Cuando trabajamos con metales de transición pesados, como el renio, nos encontramos con propiedades ópticas y magnéticas que la teoría del campo ligando tradicional no logra describir de manera correcta.

La razón de estas discrepancias es que, en átomos pesados, los electrones se mueven muy rápido y los efectos relativistas en particular el acoplamiento espín-órbita se vuelven muy importantes. Para describirlos correctamente, se empleara una teoría que los incluya desde el principio.

A lo largo de este capítulo se presentan los elementos necesarios para construir la Teoría Relativista del Campo Ligando (TRCL), que nos permitirá reconstruir los espinores del ReF_6 y analizar su densidad electrónica.

4.1. Orbitales de espín en campo octaédrico

Siguiendo el formalismo estándar de la mecánica cuántica (Griffiths, 2005), un orbital de espín se obtiene multiplicando un orbital espacial por una función de espín. El espín es una propiedad intrínseca del electrón que no puede definirse a partir de su posición o de su momento lineal. El momento angular orbital depende de dónde está y cómo se mueve el electrón ($\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$). El espín ($\vec{S}$), aunque es análogo, no está asociado a esas cantidades. Los orbitales de espín se pueden escribir como:

$$\Psi_{n\ell m m_s} = \psi_{n\ell m}(\mathbf{r}) \Sigma_{1/2, m_s} \quad (47)$$

y cumple las siguientes ecuaciones de valores propios:

$$\hat{L}^2 \Psi_{n\ell m m_s}(\mathbf{r}) = \ell(\ell + 1) \hbar^2 \Psi_{n\ell m m_s}(\mathbf{r}) \quad (48)$$

$$\hat{L}_z \Psi_{n\ell m m_s}(\mathbf{r}) = m \hbar \Psi_{n\ell m m_s}(\mathbf{r}) \quad (49)$$

$$\hat{S}^2 \Psi_{n\ell m m_s}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) \hbar^2 \Psi_{n\ell m m_s}(\mathbf{r}) \quad (50)$$

$$\hat{S}_z \Psi_{n\ell m m_s}(\mathbf{r}) = m_s \hbar \Psi_{n\ell m m_s}(\mathbf{r}) \quad (51)$$

donde $\ell = 0, 1, \dots, n$; $m = \ell, \ell - 1, \dots, -\ell + 1, -\ell$; $s = 1/2$; y $m_s = +1/2, -1/2$.

De manera parecida a como rotamos los orbitales, también podemos rotar los orbitales de espín con un operador que actúe sobre ambas partes:

$$\hat{R}_\alpha^{(\ell s)}(z) = \hat{R}_\alpha^{(\ell)}(z) \hat{R}_\alpha^{(s)}(z) \quad (52)$$

En esta expresión, $\hat{R}_\alpha^{(\ell)}(z)$ rota el orbital espacial y $\hat{R}_\alpha^{(s)}(z)$ rota el espín. Como el espín también es un vector, su operador de rotación tiene un valor propio similar: $e^{-im_s \alpha}$. Para un electrón ($s = 1/2$) esto nos queda:

$$\hat{R}_\alpha^{(\ell, 1/2)}(z) \Psi_{n\ell m m_s}(\mathbf{r}) = \hat{R}_\alpha^{(\ell)}(z) \psi_{n\ell m}(\mathbf{r}) \hat{R}_\alpha^{(1/2)}(z) \Sigma_{1/2, m_s} \quad (53)$$

$$= e^{-im\alpha} \psi_{n\ell m}(\mathbf{r}) e^{-im_s \alpha} \Sigma_{1/2, m_s}. \quad (54)$$

Si rotamos un ángulo $\alpha = 2\pi$ (360°), obtenemos:

$$\hat{R}_{2\pi}^{(\ell, 1/2)}(z) \Psi_{n\ell m, +1/2}(\mathbf{r}) = e^{-i\pi} \Psi_{n\ell m, +1/2}(\mathbf{r}) = -\Psi_{n\ell m, +1/2}(\mathbf{r}), \quad (55)$$

$$\hat{R}_{2\pi}^{(\ell, 1/2)}(z) \Psi_{n\ell m, -1/2}(\mathbf{r}) = e^{+i\pi} \Psi_{n\ell m, -1/2}(\mathbf{r}) = -\Psi_{n\ell m, -1/2}(\mathbf{r}). \quad (56)$$

Es decir, una rotación de 2π no nos devuelve la misma función de onda, sino que aparece un

signo menos. Para recuperar la identidad se necesita una rotación de 4π (720°). Esto es una propiedad fundamental de los espinores.

4.2. Grupos dobles

Como acabamos de ver, una rotación de 2π no es equivalente a la identidad cuando hay espín $\frac{1}{2}$. Esto significa que debemos incluir una nueva operación de simetría, que llamaremos $\hat{R} = \hat{R}_{2\pi}^{(\ell, 1/2)}(z)$, al conjunto de operaciones del grupo O . Al hacer esto, el grupo se agranda y se obtiene el llamado grupo doble octaédrico O' . La idea de los grupos dobles fue introducida por Bethe (1929).

La representación matricial del operador de rotación para el espín $\hat{R}_\alpha^{(1/2)}(z)$ en la base de las funciones de espín $\Sigma_{1/2, m_s}$ es:

$$\hat{R}_\alpha^{(1/2)}(z) = \begin{pmatrix} e^{-i\alpha/2} & 0 \\ 0 & e^{+i\alpha/2} \end{pmatrix} \quad (57)$$

El carácter (traza) de esta matriz es:

$$\chi_{1/2}(\hat{R}_\alpha^{(1/2)}) = 2 \cos\left(\frac{\alpha}{2}\right) \quad (58)$$

Evalutando esta expresión para las diferentes operaciones de simetría del grupo octaédrico (rotaciones de 2π , 120° , 240° , 90° , etc.), se obtiene una nueva representación irreducible que se denomina $E'_1(\Gamma_6)$:

$$\Gamma_{1/2} = (\chi_{1/2}(\hat{E}), \chi_{1/2}(\hat{R}), \chi_{1/2}(\hat{C}_3^1), \chi_{1/2}(\hat{C}_3^2), \chi_{1/2}(\hat{C}_2), \chi_{1/2}(\hat{C}_4^2), \chi_{1/2}(\hat{C}_4^3), \chi_{1/2}(\hat{C}_4^2)) \quad (59)$$

$$= (+2, -2, +1, -1, 0, +\sqrt{2}, -\sqrt{2}, 0) = E'_1 = \Gamma_6 \quad (60)$$

El grupo O' tiene ocho clases de simetría (mientras que el grupo O tiene cinco). Las cinco representaciones irreducibles del grupo O son A_1 , A_2 , E , T_1 y T_2 . Al incluir la nueva operación

$\hat{R}_{2\pi}^{(\ell, 1/2)}$, aparece la nueva representación irreducible E'_1 . Faltan dos representaciones irreducibles más para completar las ocho, que resultan ser:

$$E'_2 = (+2, -2, +1, -1, 0, -\sqrt{2}, +\sqrt{2}, 0) = \Gamma_7 \quad (61)$$

$$G' = (+4, -4, -1, +1, 0, 0, 0, 0) = \Gamma_8 \quad (62)$$

Finalmente, los orbitales espaciales d ($\ell = 2$) en el grupo O' se representan como(ver Tabla 3):

$$E' \oplus T'_2 = (+5, +5, -1, -1, +1, -1, -1, +1) \quad (63)$$

Tabla 3.

Tabla de caracteres del grupo doble O' .

O'	E	R	$8C_3$	$8C_3^2$	$12C_2$	$6C_4$	$6C_4^3$	$6C_4^2$
$A'_1 (\Gamma_1)$	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1
$A'_2 (\Gamma_2)$	+1	+1	+1	+1	+1	-1	-1	-1
$E'_1 (\Gamma_3)$	+2	+2	-1	-1	0	0	0	+2
$T'_1 (\Gamma_4)$	+3	+3	0	0	-1	+1	+1	-1
$T'_2 (\Gamma_5)$	+3	+3	0	0	+1	-1	-1	-1
$E'_1 (\Gamma_6)$	+2	-2	+1	-1	0	$+\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0
$E'_2 (\Gamma_7)$	+2	-2	+1	-1	0	$-\sqrt{2}$	$+\sqrt{2}$	0
$G'_1 (\Gamma_8)$	+4	-4	-1	+1	0	0	0	0

y, por lo tanto, los orbitales de espín (que son el producto de los orbitales espaciales por las funciones de espín) se transforman según la siguiente suma de las representaciones irreducibles:

$$(E' \oplus T'_2) \otimes E'_1 = (\Gamma_3 \oplus \Gamma_5) \otimes \Gamma_6 = 2\Gamma_8 \oplus \Gamma_7 \quad (64)$$

Estas representaciones Γ_7 y Γ_8 que aparecen son las que luego usaremos para clasificar los espinores de campo ligando en la TRCL del hexafluoruro de renio.

4.3. Acoplamiento espín-órbita

La interacción espín-órbita surge porque el electrón no solo tiene carga eléctrica, sino que también se comporta como un pequeño imán debido a su espín. El espín es una propiedad intrínseca del electrón que solo tiene sentido en el marco de la relatividad y la mecánica cuántica. Cualquier intento por explicarlo clásicamente resulta fallido (Bersuker & Liu, 2025).

En química cuántica se suele decir que el espín del electrón puede estar hacia arriba (+1/2) o hacia abajo (-1/2), algo que se pudo comprobar experimentalmente con el experimento de Stern-Gerlach (Gerlach & Stern, 1922). Este experimento, realizado en 1922, se llevó a cabo inicialmente con átomos de plata (Ag), cuya configuración electrónica de valencia es $5s^1$, lo que da lugar al término espectroscópico $^2S_{1/2}$ ($L = 0$, es decir no tiene momento angular orbital). En el experimento, un haz de átomos de Ag en fase gaseosa atraviesa un campo magnético no uniforme orientado, por ejemplo, en la dirección z . Clásicamente, al ser el momento angular total nulo, se esperaría que el haz no se desviara; sin embargo, el haz se divide en dos componentes: uno se desvía hacia $+z$ y el otro hacia $-z$. Este resultado llevó a postular la existencia del espín electrónico $\vec{S}$, un momento angular intrínseco del electrón cuya proyección sobre cualquier eje solo puede tomar los valores $\pm \frac{\hbar}{2}$ (Gerlach & Stern, 1922).

Cuando el electrón gira alrededor del núcleo, genera un campo magnético. El momento magnético del electrón interactúa con ese campo, produciendo la interacción espín-órbita. La energía de esta interacción es justo lo que llamamos interacción espín-órbita, es de esperar que esta sea diferente para las dos posiciones del espín: espín hacia arriba a lo largo del campo magnético orbital y espín hacia abajo en la dirección opuesta. Como consecuencia los niveles de energía se desdoblan y la energía del electrón cambia. Así se rompe la degeneración de los niveles y aparecen nuevas estructuras finas en los espectros atómicos (Bersuker & Liu, 2025).

La forma tradicional de incluir el acoplamiento espín-órbita (SO) en la teoría del campo de ligandos es añadiendo un término $\hat{\mathcal{H}}_{SO}$ al Hamiltoniano total:

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \hat{\mathcal{H}}_{\text{LF}} + \hat{\mathcal{H}}_{\text{SO}} \quad (65)$$

donde

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{SO}} = \xi(r) \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}, \quad \xi(r) = \frac{\hbar^2}{2m^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{\partial U(r)}{\partial r}. \quad (66)$$

Aquí, $\hat{\mathcal{H}}_{\text{LF}}$ es el potencial del campo de ligandos (el que ya vimos en la sección anterior) y $\hat{\mathcal{H}}_{\text{SO}}$ es el responsable de mezclar el momento angular orbital con el de espín. Por esta razón, no es suficiente usar solo orbitales espaciales como base; se deben usar orbitales de espín. Esta es la estrategia que siguen muchos autores (Ballhausen, 1962; Figgis, 1966).

Cuando extendemos la mecánica cuántica a velocidades relativistas (como la de los electrones en átomos pesados), aparece la ecuación de Klein-Gordon, que describe adecuadamente partículas sin espín, como los piones. Sin embargo, esta ecuación trajo consigo un problema, la cantidad que se podía asociar a una densidad de probabilidad no era siempre positiva, por lo que no podía interpretarse como tal. Esto hizo que durante un tiempo se pensara que esta ecuación no tenía sentido físico (Greiner, 2000).

Dirac en (1928), propuso una nueva ecuación que fuera lineal tanto en el tiempo como en el espacio, manteniendo la forma de la ecuación de Schrödinger. Para lograrlo, introdujo un Hamiltoniano que no podía construirse con escalares, sino con matrices. Esto produjo que la función de onda dejara de ser una función escalar y se convirtiera en un vector columna de funciones de cuatro componentes, al que llamó biespinor. Con esta formulación, Dirac logró que la densidad de probabilidad fuera siempre positiva o cero, resolviendo así el problema de Klein-Gordon (Greiner, 2000).

Pero eso no fue todo. Gracias a esta construcción, la ecuación de Dirac también describía de manera natural el espín de los electrones y más tarde, se descubrió que predecía la existencia de antipartículas (Greiner, 2000).

En este trabajo se utilizó el biespinor de Dirac para definir su densidad de probabilidad $\rho = \psi^\dagger \psi$

(noción que se retomará más adelante), con el fin de conectar la descripción cuántica relativista con la distribución de carga en sistemas como el ReF_6 .

4.4. Teoría Relativista del Campo Ligando (TRCL)

4.4.1 La ecuación de Dirac La descripción relativista de un electrón que se mueve en un campo de Coulomb (como el de un núcleo atómico) se obtiene resolviendo la siguiente ecuación de valores propios:

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{DC}}\Psi(\mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{r}) \quad (67)$$

donde $\hat{\mathcal{H}}_{\text{DC}}$ es el Hamiltoniano de Dirac-Coulomb, que se describe como:

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{DC}} = c\hat{\alpha} \cdot \hat{p} + \beta mc^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}, \quad (68)$$

donde $\hat{\alpha} = (\alpha_x, \alpha_y, \alpha_z)$ y β son las matrices de Dirac, y $\hat{p}$ es el operador de momento lineal. Las matrices de Dirac se construyen a partir de las matrices de Pauli:

$$\hat{\alpha}_i = \begin{pmatrix} 0 & \sigma_i \\ \sigma_i & 0 \end{pmatrix}, \quad \beta = \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{pmatrix}, \quad (69)$$

donde I es la matriz identidad de 2x2 y σ_i son las matrices de Pauli:

$$\hat{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (70)$$

El Hamiltoniano de Dirac tiene propiedades importantes relacionadas con el momento angular orbital $\vec{L}$ y el momento angular de espín $\vec{S}$. Estas propiedades se expresan mediante relaciones de conmutación:

1. Conmutación con el momento angular orbital $\vec{L}$:

$$[\hat{\mathcal{H}}_{\text{DC}}, \vec{L}] = -i\hbar c \vec{\alpha} \times \vec{p}, \quad (71)$$

donde $\vec{p}$ es el operador de momento lineal y $\vec{\alpha}$ son las matrices de Dirac.

2. Conmutación con el operador de momento angular de espín $\vec{\Sigma}$:

$$[\hat{\mathcal{H}}_{\text{DC}}, \vec{\Sigma}] = 2ic \vec{\alpha} \times \vec{p}, \quad (72)$$

donde $\vec{\Sigma}$ es el operador de espín, relacionado con el operador de momento angular de espín $\vec{S}$ mediante $\vec{S} = \frac{\hbar}{2} \vec{\Sigma}$. Explícitamente, $\vec{\Sigma}$ se define como:

$$\vec{\Sigma}_i \begin{pmatrix} \vec{\sigma}_i & 0 \\ 0 & \vec{\sigma}_i \end{pmatrix},$$

donde $\vec{\sigma}_i = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$ son las matrices de Pauli.

3. Conservación de momento angular total:

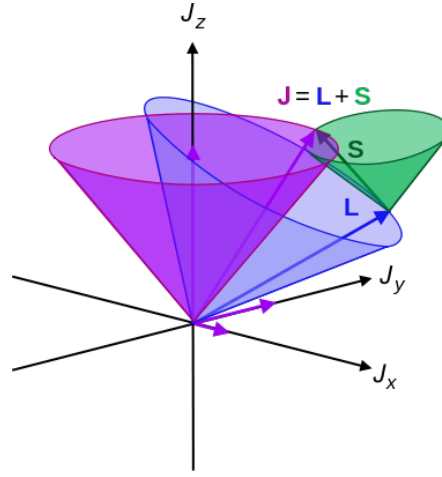
$$[\hat{\mathcal{H}}_{\text{DC}}, \vec{L}] + [\hat{\mathcal{H}}_{\text{DC}}, \vec{S}] = 0 \Rightarrow [\hat{\mathcal{H}}_{\text{DC}}, \vec{J}] = 0, \quad (73)$$

donde $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ es el operador de momento angular total. Esta relación indica que el momento angular total se conserva en sistemas descritos por el Hamiltoniano de Dirac.

El operador $\vec{J}$ es fundamental en la descripción de sistemas cuánticos relativistas, ya que combina el momento angular orbital y el de espín. Además, el operador $\hat{J}^2$, que corresponde a un operador de Casimir (operador proporcional a la identidad), representa una cantidad conservada que caracteriza el momento angular total del sistema, el cual conmuta con cualquiera de sus componentes $\hat{J}_i$.

Figura 10.

Conos vectoriales de los momentos angulares total J (púrpura), orbital L (azul) y de espín S (verde). (Imagen adaptada de Wikipedia).



4.4.2 Bi-espinores de Dirac y espinores atómicos Las soluciones a la ecuación de Dirac para un electrón en un potencial central son funciones de onda de cuatro componentes, conocidas como bi-espinores de Dirac. En la base que diagonaliza $\hat{J}^2$ y $\hat{J}_z$, estos espinores atómicos tienen la forma (Greiner, 2000):

$$\Psi_{n\kappa m_j}(r, \theta, \phi) = \frac{1}{r} \begin{pmatrix} F_{n\kappa}(r) \Omega_{\kappa m_j}(\theta, \phi) \\ iG_{n\kappa}(r) \Omega_{-\kappa m_j}(\theta, \phi) \end{pmatrix}, \quad (74)$$

donde $F_{n\kappa}(r)$ y $G_{n\kappa}(r)$ son funciones radiales (análogas a las funciones $R_{n\ell}(r)$ de los orbitales hidrogenoides) y $\Omega_{\kappa m_j}(\theta\phi)$ son espinores esféricos (vectores de dos componentes con funciones angulares $Y_{\ell m}(\theta\phi)$), en notación de Dirac:

$$\Omega_{\kappa m_j}(\theta\phi) = \langle \theta\phi | \kappa m_j \rangle \quad (75)$$

Los espinores esféricos se definen en términos de los armónicos esféricos $Y_{\ell m}(\theta\phi) = \langle \theta\phi | \ell m \rangle$ como

$$|\kappa m_j\rangle = \begin{pmatrix} \text{sgn}(-\kappa) \sqrt{\frac{\kappa + \frac{1}{2} - m_j}{2\kappa + 1}} |\ell, m_j - \frac{1}{2}\rangle \\ \sqrt{\frac{\kappa + \frac{1}{2} + m_j}{2\kappa + 1}} |\ell, m_j + \frac{1}{2}\rangle \end{pmatrix} \quad (76)$$

Esta es la ecuación de valores propios del operador de acoplamiento espín-órbita, cuyos vectores

propios son los espinores esféricos $|\kappa m_j\rangle$ y sus valores propios son $-k\hbar$:

$$(\hbar + \hat{L} \cdot \hat{\sigma}) |\kappa m_j\rangle = -k\hbar |\kappa m_j\rangle \quad (77)$$

donde κ es el número cuántico de Dirac:

$$\kappa = \begin{cases} \ell, & \text{para } j = \ell - \frac{1}{2} \\ -\ell - 1, & \text{para } j = \ell + \frac{1}{2} \end{cases} \quad (78)$$

Para el caso específico de $\ell = 2$, los valores posibles de κ son $\kappa = 2$ y $\kappa = -3$ en donde κ es el número cuántico de espín-orbita o número cuántico de Dirac, los que corresponde a los números cuánticos de momento angular total $j = \frac{3}{2}$ y $j = \frac{5}{2}$, respectivamente (Greiner, 2000). Estos valores están relacionados por la desigualdad:

$$\left| \ell - \frac{1}{2} \right| \leq j \leq \ell + \frac{1}{2}. \quad (79)$$

Los espinores atómicos $|nkm_j\rangle$ se emplean en este trabajo para obtener los espinores de campo ligando $\gamma_8(d_{5/2})$, $\gamma_7(d_{5/2})$, $\gamma_8(d_{3/2})$. Para construir los espinores $|nkm\rangle$, que también pueden escribirse como $|njm_j\rangle$ con $\ell = 2$, se diagonaliza la representación matricial de $\hat{J}^2$ en la base del producto Kronecker entre estados $|n\ell m_\ell\rangle = |n2m_\ell\rangle$ y $|sm_s\rangle = |\frac{1}{2}m_s\rangle$:

$$|njm_j\rangle = N \sum_{m_\ell=-2}^{+2} \sum_{m_s=-\frac{1}{2}}^{+\frac{1}{2}} |n2m_\ell\rangle \otimes |\frac{1}{2}m_s\rangle \quad (80)$$

Es posible mostrar que la representación de $\hat{J}^2$ en la base $|n2m_\ell\rangle \otimes |\frac{1}{2}m_s\rangle$ corresponde a

$$J^2 = \begin{pmatrix} \frac{19}{4} & 2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 2 & \frac{31}{4} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{23}{4} & \sqrt{6} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{6} & \frac{27}{4} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{27}{4} & \sqrt{6} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \sqrt{6} & \frac{23}{4} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{31}{4} & 2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2 & \frac{19}{4} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{35}{4} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{35}{4} \end{pmatrix} \hbar^2 \quad (81)$$

la cual es analíticamente diagonalizable. La diagonalización de la matriz (81) proporciona los valores y vectores propios del momento angular total consistentes con la ecuación de valores propios $\hat{J}^2|njm_j\rangle = \hbar^2 j(j+1)|njm_j\rangle$. Los valores propios $\hbar^2 j(j+1)$ obtenidos se listan en la Tabla 4, mientras que los vectores propios (combinaciones lineales de los productos Kronecker $|n2m_\ell\rangle \otimes |\frac{1}{2}m_s\rangle$). La parte angular $\Omega_{km_j}(\theta\phi) = \langle\theta\phi|jm_j\rangle$ de estos vectores propios se conocen como espinores esféricos y constituyen la base para los espinores de campo ligando γ_7 y γ_8 (Pérez Torres, 2024).

Cabe mencionar que, en la TRCL, los números cuánticos ya no son los mismos que en la teoría de Schrödinger (Bersuker & Liu, 2025). Los que se utilizan son los siguientes:

1. Número cuántico principal (n): $n = 1, 2, 3, \dots$, con el mismo significado que en el átomo no relativista.
2. Número cuántico azimutal (ℓ): $\ell = 0, 1, 2, \dots, (n-1)$, que denota los estados s, p, d , etc. A diferencia del átomo de Schrödinger, en el caso relativista ℓ ya no es el número cuántico del momento angular orbital.
3. Número cuántico del momento angular total (j): $j = |\ell \pm \frac{1}{2}|$, que es siempre positivo y semi-

entero. Puede tomar como máximo dos valores.

4. Número cuántico magnético (m_j): puede tomar todos los valores semi-enteros desde $-j$ hasta $+j$: $m_j = j, j-1, \dots, -(j-1), -j$.
5. Número cuántico de Dirac o número cuántico espín-órbita (κ): es un número entero (positivo o negativo) que contiene implícitamente los valores del momento angular orbital ℓ y del momento angular total j .

Tabla 4.

Valores propios del operador $\hat{J}^2$ para los estados con momento angular total j en el subespacio de orbitales d ($\ell = 2$). Los números cuánticos de Dirac κ correspondientes son $\kappa = 2$ ($j = 3/2$) y $\kappa = -3$ ($j = 5/2$).

Número cuántico de Dirac (κ)	Momento angular total (j)	Valor propio de $\hat{J}^2$
2	$\frac{3}{2}$	$\frac{15}{4}\hbar^2$
-3	$\frac{5}{2}$	$\frac{35}{4}\hbar^2$

Las siguientes ecuaciones corresponden espinores esféricos $|j, m_j\rangle$ en notación de Dirac, estos representan la parte angular de la componente grande del biespinor (las dos primeras componentes del "vector") que es la que describe al electrón:

$$\begin{aligned}
 |2, -\frac{3}{2}\rangle &= \begin{pmatrix} -\sqrt{4/5}|2, -2\rangle \\ \sqrt{1/5}|2, -1\rangle \end{pmatrix}, & |2, -\frac{1}{2}\rangle &= \begin{pmatrix} -\sqrt{3/5}|2, -1\rangle \\ \sqrt{2/5}|2, 0\rangle \end{pmatrix}, \\
 |2, \frac{1}{2}\rangle &= \begin{pmatrix} -\sqrt{2/5}|2, 0\rangle \\ \sqrt{3/5}|2, 1\rangle \end{pmatrix}, & |2, \frac{3}{2}\rangle &= \begin{pmatrix} -\sqrt{1/5}|2, 1\rangle \\ \sqrt{4/5}|2, 2\rangle \end{pmatrix},
 \end{aligned} \tag{82}$$

$$\begin{aligned}
| - 3, -\frac{5}{2} \rangle &= \begin{pmatrix} 0 \\ |2, -2\rangle \end{pmatrix}, & | - 3, -\frac{3}{2} \rangle &= \begin{pmatrix} \sqrt{1/5}|2, -2\rangle \\ \sqrt{4/5}|2, -1\rangle \end{pmatrix}, \\
| - 3, -\frac{1}{2} \rangle &= \begin{pmatrix} \sqrt{2/5}|2, -1\rangle \\ \sqrt{3/5}|2, 0\rangle \end{pmatrix}, & | - 3, \frac{1}{2} \rangle &= \begin{pmatrix} \sqrt{3/5}|2, 0\rangle \\ \sqrt{2/5}|2, 1\rangle \end{pmatrix}, \\
| - 3, \frac{3}{2} \rangle &= \begin{pmatrix} \sqrt{4/5}|2, 1\rangle \\ \sqrt{1/5}|2, 2\rangle \end{pmatrix}, & | - 3, \frac{5}{2} \rangle &= \begin{pmatrix} |2, 2\rangle \\ 0 \end{pmatrix}.
\end{aligned} \tag{83}$$

La componente pequeña, que en el biespinor de Dirac describe al positrón, corresponde de tomar $\kappa' = -\kappa$, es decir, $\kappa' = -2$ para $j = 3/2$ y $\kappa' = 3$ para $j = 5/2$:

$$\begin{aligned}
| - 2, -\frac{3}{2} \rangle &= \begin{pmatrix} 0 \\ |1, -1\rangle \end{pmatrix}, & | - 2, -\frac{1}{2} \rangle &= \begin{pmatrix} \sqrt{1/3}|1, -1\rangle \\ \sqrt{2/3}|1, 0\rangle \end{pmatrix}, \\
| - 2, \frac{1}{2} \rangle &= \begin{pmatrix} \sqrt{2/3}|1, 0\rangle \\ \sqrt{1/3}|1, 1\rangle \end{pmatrix}, & | - 2, \frac{3}{2} \rangle &= \begin{pmatrix} |1, 1\rangle \\ 0 \end{pmatrix}, \\
| 3, -\frac{5}{2} \rangle &= \begin{pmatrix} -\sqrt{6/7}|3, -3\rangle \\ \sqrt{1/7}|3, -2\rangle \end{pmatrix}, & | 3, -\frac{3}{2} \rangle &= \begin{pmatrix} -\sqrt{5/7}|3, -2\rangle \\ \sqrt{2/7}|3, -1\rangle \end{pmatrix}, \\
| 3, -\frac{1}{2} \rangle &= \begin{pmatrix} -\sqrt{4/7}|3, -1\rangle \\ \sqrt{3/7}|3, 0\rangle \end{pmatrix}, & | 3, \frac{1}{2} \rangle &= \begin{pmatrix} -\sqrt{3/7}|3, 0\rangle \\ \sqrt{4/7}|3, 1\rangle \end{pmatrix}, \\
| 3, \frac{3}{2} \rangle &= \begin{pmatrix} -\sqrt{2/7}|3, 1\rangle \\ \sqrt{5/7}|3, 2\rangle \end{pmatrix}, & | 3, \frac{5}{2} \rangle &= \begin{pmatrix} -\sqrt{1/7}|3, 2\rangle \\ \sqrt{6/7}|3, 3\rangle \end{pmatrix}.
\end{aligned} \tag{84}$$

Para caracterizar la densidad de los espinores atómicos, partimos de la expresión general de los espinores atómicos de Dirac (Ecuación (74)). Los espinores esféricos $\Omega_{\kappa m_j}(\theta, \phi)$ que aparecen en dicha ecuación son precisamente los vectores propios listados en las ecuaciones 83, 84. Sus formas explícitas son:

✓ espinores $d_{3/2}$:

$$\Psi_{n2\frac{3}{2}}(r\theta\phi) = \frac{1}{r} \begin{pmatrix} F_{n2}(r) \begin{pmatrix} -\sqrt{4/5}Y_{2-2}(\theta\phi) \\ \sqrt{1/5}Y_{2-1}(\theta\phi) \end{pmatrix} \\ iG_{n2}(r) \begin{pmatrix} 0 \\ Y_{1-1}(\theta\phi) \end{pmatrix} \end{pmatrix} \quad (85)$$

$$\Psi_{n2\frac{1}{2}}(r\theta\phi) = \frac{1}{r} \begin{pmatrix} F_{n2}(r) \begin{pmatrix} -\sqrt{3/5}Y_{2-1}(\theta\phi) \\ \sqrt{2/5}Y_{20}(\theta\phi) \end{pmatrix} \\ iG_{n2}(r) \begin{pmatrix} \sqrt{1/3}Y_{1-1}(\theta\phi) \\ \sqrt{2/3}Y_{10}(\theta\phi) \end{pmatrix} \end{pmatrix} \quad (86)$$

$$\Psi_{n2-\frac{1}{2}}(r\theta\phi) = \frac{1}{r} \begin{pmatrix} F_{n2}(r) \begin{pmatrix} -\sqrt{2/5}Y_{20}(\theta\phi) \\ \sqrt{3/5}Y_{21}(\theta\phi) \end{pmatrix} \\ iG_{n2}(r) \begin{pmatrix} \sqrt{2/3}Y_{10}(\theta\phi) \\ \sqrt{1/3}Y_{11}(\theta\phi) \end{pmatrix} \end{pmatrix} \quad (87)$$

$$\Psi_{n2-\frac{3}{2}}(r\theta\phi) = \frac{1}{r} \begin{pmatrix} F_{n2}(r) \begin{pmatrix} -\sqrt{1/5}Y_{21}(\theta\phi) \\ \sqrt{4/5}Y_{22}(\theta\phi) \end{pmatrix} \\ iG_{n2}(r) \begin{pmatrix} Y_{11}(\theta\phi) \\ 0 \end{pmatrix} \end{pmatrix} \quad (88)$$

✓ espinores $d_{5/2}$:

$$\Psi_{n-3-\frac{5}{2}}(r\theta\phi) = \frac{1}{r} \begin{pmatrix} F_{n-3}(r) \begin{pmatrix} 0 \\ Y_{2-2}(\theta\phi) \end{pmatrix} \\ iG_{n-3}(r) \begin{pmatrix} -\sqrt{\frac{6}{7}}Y_{3-3}(\theta\phi) \\ \sqrt{\frac{1}{7}}Y_{3-2}(\theta\phi) \end{pmatrix} \end{pmatrix} \quad (89)$$

$$\Psi_{n-3-\frac{3}{2}}(r\theta\phi) = \frac{1}{r} \begin{pmatrix} F_{n-3}(r) \begin{pmatrix} \sqrt{\frac{1}{5}} Y_{2-2}(\theta\phi) \\ \sqrt{\frac{4}{5}} Y_{2-1}(\theta\phi) \end{pmatrix} \\ i G_{n-3}(r) \begin{pmatrix} -\sqrt{\frac{5}{7}} Y_{3-2}(\theta\phi) \\ \sqrt{\frac{2}{7}} Y_{3-1}(\theta\phi) \end{pmatrix} \end{pmatrix} \quad (90)$$

$$\Psi_{n-3-\frac{1}{2}}(r\theta\phi) = \frac{1}{r} \begin{pmatrix} F_{n-3}(r) \begin{pmatrix} \sqrt{\frac{2}{5}} Y_{2-1}(\theta\phi) \\ \sqrt{\frac{3}{5}} Y_{20}(\theta\phi) \end{pmatrix} \\ i G_{n-3}(r) \begin{pmatrix} -\sqrt{\frac{4}{7}} Y_{3-1}(\theta\phi) \\ \sqrt{\frac{3}{7}} Y_{30}(\theta\phi) \end{pmatrix} \end{pmatrix} \quad (91)$$

$$\Psi_{n-3\frac{5}{2}}(r\theta\phi) = \frac{1}{r} \begin{pmatrix} F_{n-3}(r) \begin{pmatrix} Y_{22}(\theta\phi) \\ 0 \end{pmatrix} \\ i G_{n-3}(r) \begin{pmatrix} -\sqrt{\frac{1}{7}} Y_{32}(\theta\phi) \\ \sqrt{\frac{6}{7}} Y_{33}(\theta\phi) \end{pmatrix} \end{pmatrix} \quad (92)$$

$$\Psi_{n-3\frac{3}{2}}(r\theta\phi) = \frac{1}{r} \begin{pmatrix} F_{n-3}(r) \begin{pmatrix} \sqrt{\frac{4}{5}} Y_{21}(\theta\phi) \\ \sqrt{\frac{1}{5}} Y_{22}(\theta\phi) \end{pmatrix} \\ i G_{n-3}(r) \begin{pmatrix} -\sqrt{\frac{2}{7}} Y_{31}(\theta\phi) \\ \sqrt{\frac{5}{7}} Y_{32}(\theta\phi) \end{pmatrix} \end{pmatrix} \quad (93)$$

$$\Psi_{n-3\frac{1}{2}}(r\theta\phi) = \frac{1}{r} \begin{pmatrix} F_{n-3}(r) \begin{pmatrix} \sqrt{\frac{3}{5}} Y_{20}(\theta\phi) \\ \sqrt{\frac{2}{5}} Y_{21}(\theta\phi) \end{pmatrix} \\ i G_{n-3}(r) \begin{pmatrix} -\sqrt{\frac{3}{7}} Y_{30}(\theta\phi) \\ \sqrt{\frac{4}{7}} Y_{31}(\theta\phi) \end{pmatrix} \end{pmatrix} \quad (94)$$

Una característica destacable del biespinor de Dirac para un electrón d es que mezcla distintos

momentos angulares. La componente grande (F) tiene solo $l = 2$, como un orbital d ordinario. Pero la componente pequeña (G), que incluye espín y efectos relativistas, también tiene contribuciones de $l = 1$ (como orbitales p) y $l = 3$ (como orbitales f). Esto pasa porque las dos componentes del espinor están acopladas. A diferencia de los orbitales de Schrödinger (que tienen un solo l), los espinores de Dirac son combinaciones de varios momentos angulares.

4.5. Densidades de probabilidad angular de los espinores atómicos

A partir de los espinores atómicos anteriores puede calcularse la densidad de probabilidad angular como:

$$\rho_{km}(\theta\phi) = \int_0^\infty r^2 \Psi_{nkm}^\dagger(r\theta\phi) \Psi_{nkm}(r\theta\phi) dr \quad (95)$$

$$= \int_0^\infty |F_{n\kappa}(r)|^2 dr |\Omega_{\kappa m}(\theta\phi)|^2 + \int_0^\infty |G_{n\kappa}(r)|^2 dr |\Omega_{-\kappa m}(\theta\phi)|^2 \quad (96)$$

$$= N_F^{\text{sgn}(\kappa)} |\Omega_{\kappa m}(\theta\phi)|^2 + N_G^{\text{sgn}(\kappa)} |\Omega_{-\kappa m}(\theta\phi)|^2 \quad (97)$$

En general para los metales de transición se encuentra que $N_F^{\text{sgn}(\kappa)} \approx 1$ y $N_G^{\text{sgn}(\kappa)} \approx 0$. Por otro lado, se puede verificar la igualdad $\rho_{km}(\theta\phi) = \rho_{\kappa-m}(\theta\phi)$, que puede verse como una consecuencia directa del teorema de Kramers. Las densidades angulares de los espinores atómicos $\ell = 2$ corresponden a

$$\rho_{2\pm\frac{3}{2}}(\theta\phi) = N_F^{++} \left(\frac{3}{8\pi} \sin^2 \theta \right) + N_G^{++} \left(\frac{3}{8\pi} \sin^2 \theta \right) \quad (98)$$

$$\rho_{2\pm\frac{1}{2}}(\theta\phi) = N_F^{++} \left(\frac{1}{8\pi} \left((3 \cos^2 \theta - 1)^2 + 9 \sin^2 \theta \cos^2 \theta \right) \right) + N_G^{++} \left(\frac{1}{2\pi} \left(\frac{1}{4} \sin^2 \theta + \cos^2 \theta \right) \right) \quad (99)$$

$$\rho_{-3\pm\frac{5}{2}}(\theta\phi) = N_F^{--} \left(\frac{15}{32\pi} \sin^4 \theta \right) + N_G^{--} \left(\frac{15}{32\pi} \sin^4 \theta \right) \quad (100)$$

$$\begin{aligned} \rho_{-3\pm\frac{3}{2}}(\theta\phi) = & N_F^{--} \left(\frac{3}{2\pi} \left(\sin^2 \theta \cos^2 \theta + \frac{1}{16} \sin^4 \theta \right) \right) \\ & + N_G^{--} \left(\frac{3}{32\pi} \left(\sin^2 \theta (5 \cos^2 \theta - 1)^2 + 25 \cos^2 \theta \sin^4 \theta \right) \right) \end{aligned} \quad (101)$$

$$\begin{aligned} \rho_{-3\pm\frac{1}{2}}(\theta\phi) = & N_F^{--} \left(\frac{3}{4\pi} \left(\frac{1}{4} (3 \cos^2 \theta - 1)^2 + \sin^2 \theta \cos^2 \theta \right) \right) \\ & + N_G^{--} \left(\frac{3}{16\pi} \left((5 \cos^3 \theta - 3 \cos \theta)^2 + \sin^2 \theta (5 \cos^2 \theta - 1)^2 \right) \right) \end{aligned} \quad (102)$$

donde usando la notación de Wybourne (Wybourne, 1965):

$$N_F^{--} = \int_0^\infty |F_{n-\kappa}(r)|^2 r^2 dr \quad (103)$$

$$N_F^{++} = \int_0^\infty |F_{n+\kappa}(r)|^2 r^2 dr \quad (104)$$

$$N_F^{-+} = \int_0^\infty F_{n-\kappa}(r) F_{n+\kappa}(r) r^2 dr \quad (105)$$

$$N_F^{+-} = \int_0^\infty F_{n+\kappa}(r) F_{n-\kappa}(r) r^2 dr \quad (106)$$

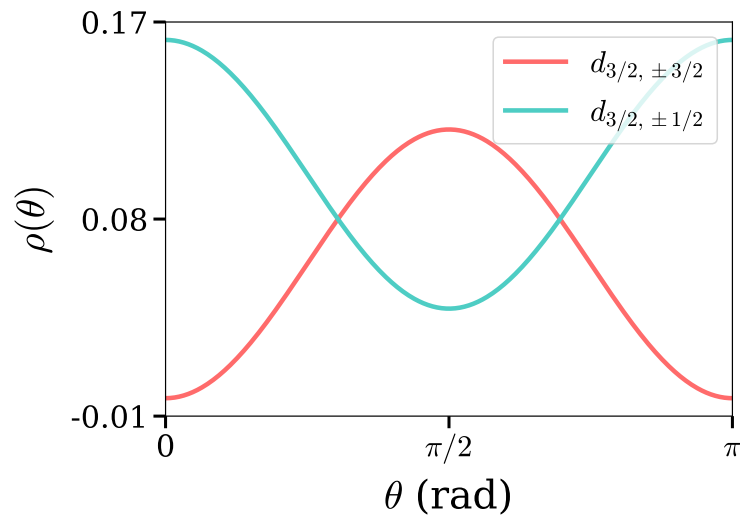
Estas densidades angulares de espinores atómicos nos serán de ayuda para el calculo de las densidades angulares de los espinores de campo ligando.

4.6. Visualización de las densidades de probabilidad atómicas

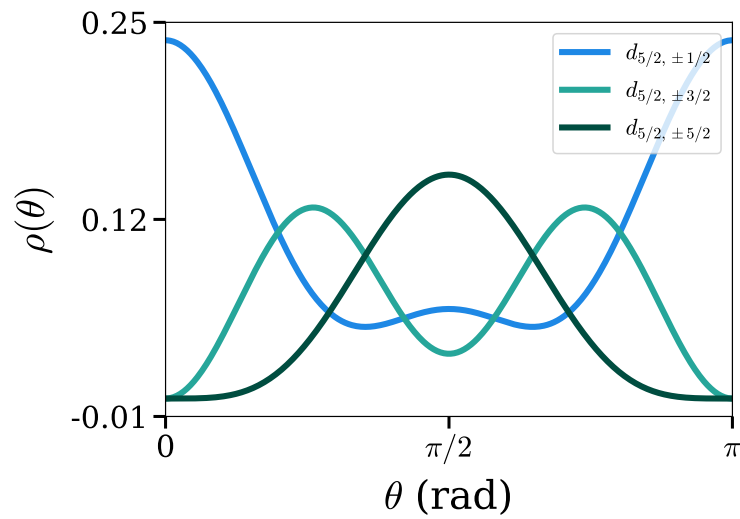
Para ver cómo son estas distribuciones, se graficaron las densidades en función del ángulo θ . Las figuras 11 y 12 muestran las cinco formas, organizadas por el número cuántico j . Las figuras en 3D (13 y 14) permiten ver mejor cómo se distribuye la densidad electrónica en el espacio. se puede observar que son simétricas alrededor del eje z , o sea, no cambian si variamos el ángulo ϕ .

Figura 11.

Densidades de probabilidades angulares en 2D para los espinores atómicos vinculados al número cuántico de Dirac $\kappa = 2$.

**Figura 12.**

Densidades de probabilidades angulares en 2D para los espinores atómicos con número cuántico de Dirac $\kappa = -3$.



Al calcular las densidades de probabilidad para diferentes momentos angulares, se encuentran patrones muy interesantes. Por ejemplo, los espinores $s_{1/2, \pm 1/2}$ y $p_{1/2, \pm 1/2}$ tienen exactamente la misma distribución, y ambas son perfectamente esféricas. Esto es curioso porque, en la teoría no relativista, un orbital p no es esférico.

Este comportamiento se repite en otros casos. Las densidades de $p_{3/2,\pm 3/2}$ y $d_{3/2,\pm 3/2}$ también coinciden. Esto sugiere que, en general, los espinores con el mismo j y m_j pueden tener la misma forma angular, sin importar el valor de ℓ . Por ejemplo, es probable que el espinor $f_{5/2,\pm 5/2}$ (que no calculamos aquí) tenga la misma distribución que el $d_{5/2,\pm 5/2}$ (Bersuker & Liu, 2025).

Estos resultados muestran que, en el mundo relativista, lo que importa no es tanto el tipo de orbital ($s, p, d, f \dots$), sino cómo se combinan el espín y el momento angular. Ciertas combinaciones generan distribuciones equivalentes, aunque ℓ sea diferente.

4.7. Transición a los espinores de campo ligando

Aunque las gráficas bidimensionales son útiles para un análisis angular, las representaciones tridimensionales son esenciales para visualizar la forma real de estas densidades de probabilidad. Por ello, presentamos las superficies de contorno de las cinco densidades electrónicas únicas para los espinores atómicos del subnivel d . En estas 3D, se pueden observar claramente las regiones del espacio donde la probabilidad de encontrar al electrón es más alta.

Figura 13.

Densidades de probabilidades angulares en tres dimensiones para los espinores atómicos $d_{3/2}$.

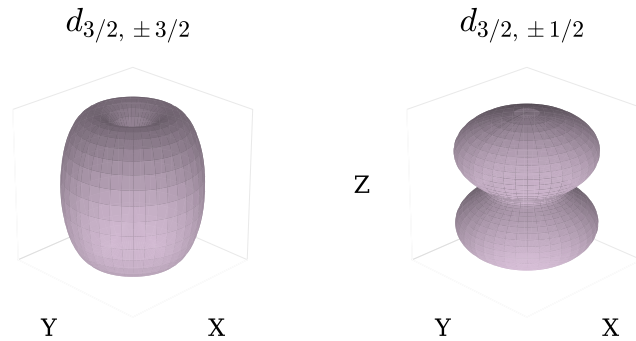
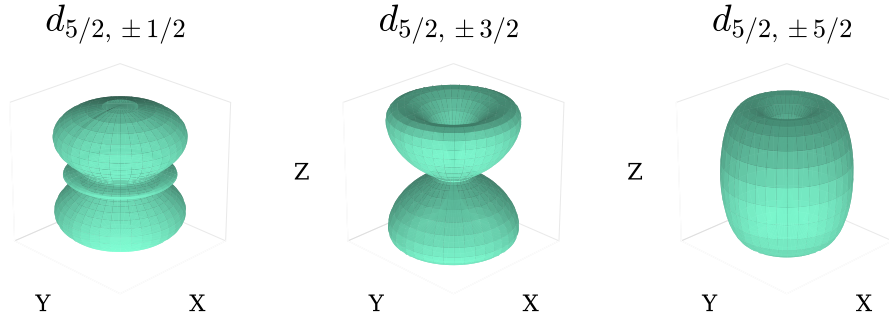


Figura 14.

Densidades de probabilidades angulares en tres dimensiones para los espinores atómicos $d_{5/2}$.



Tras caracterizar las densidades de probabilidad de los espinores atómicos, construimos las nuevas densidades para los espinores γ_7, γ_8 , que surgen al someter el sistema d^1 a un campo octaédrico. A diferencia de los espinores libres, estos estados ligados son combinaciones lineales que redistribuyen su densidad de probabilidad según la geometría del ligando, en la sección de resultados se presentan las nuevas densidades.

5. Metodología

La metodología se estructuró en cinco etapas secuenciales, cada una correspondiente a un objetivo específico.

5.1. Determinación de los parámetros Dq, ξ_{5d} y p/q

Los parámetros fundamentales de la Teoría Relativista del Campo Ligando (TRCL) para el ReF_6 se obtuvieron a partir de los datos experimentales reportados en la literatura. Se utilizaron las energías de las dos transiciones $d - d$ observadas en el espectro de absorción, $\Delta_1 = 29430 \text{ cm}^{-1}$ y $\Delta_2 = 5015 \text{ cm}^{-1}$ (Rotger et al., 1999), así como el momento dipolar magnético efectivo $\mu_{\text{eff}} = 0,25 \mu_B$ (Selig et al., 1962).

Las transiciones experimentales se relacionan mediante el siguiente sistema de ecuaciones:

$$E_+(\gamma_8) - E_-(\gamma_8) = 29430 \text{ cm}^{-1} = \Delta_1 \quad (107)$$

$$E(\gamma_7) - E_-(\gamma_8) = 5015 \text{ cm}^{-1} = \Delta_2 \quad (108)$$

Para determinar los parámetros, se siguió un procedimiento en dos etapas. Primero, se introdujo un parámetro auxiliar δ , cuyas ecuaciones, junto con Dq (110), p/q (112) y ξ (111), fueron deducidas analíticamente en el marco de la TRCL (Pérez-Torres, 2025) y desarrolladas en detalle en un trabajo de tesis en preparación dentro del Grupo de Bioquímica Teórica. Dicho parámetro se determinó mediante un método gráfico. Se calculó el momento magnético efectivo μ_{eff} en función de δ , variando este parámetro desde $\delta = \frac{1}{2\sqrt{6}}$ hasta $\delta = 2$, con intervalos de 0,1, utilizando la siguiente ecuación:

$$\left(\frac{\mu_{\text{eff}}}{\mu_B}\right)^2 = \frac{1}{150} \left(\frac{33(\delta - \sqrt{\delta^2 + 1})^2 + 2\sqrt{6}(\delta - \sqrt{\delta^2 + 1}) - 18}{(\delta - \sqrt{\delta^2 + 1})^2 + 1} \right)^2 + \frac{3}{50} \left(\frac{3(\delta - \sqrt{\delta^2 + 1})^2 + 2\sqrt{6}(\delta - \sqrt{\delta^2 + 1}) + 2}{(\delta - \sqrt{\delta^2 + 1})^2 + 1} \right)^2 \quad (109)$$

El valor de δ se obtuvo graficando μ_{eff} como función de δ y trazando una línea horizontal en el valor experimental $\mu_{\text{exp}} = 0,25 \mu_B$; la intersección de esta línea con la curva determinó el valor de δ .

Una vez obtenido el valor de δ , se calcularon los parámetros Dq y ξ_{5d} utilizando las energías de las transiciones electrónicas $\Delta_1 = 29430 \text{ cm}^{-1}$ y $\Delta_2 = 5015 \text{ cm}^{-1}$ Rotger et al. (1999), mediante las siguientes expresiones derivadas de la TRCL:

$$Dq = \left(1 + \frac{\delta}{\sqrt{\delta^2 + 1}}\right) \frac{\Delta_1}{12} - \frac{\Delta_2}{6}, \quad (110)$$

$$\xi_{5d} = \frac{2\delta\Delta_1}{5\sqrt{\delta^2 + 1}} - \frac{4}{5}Dq. \quad (111)$$

Finalmente, la razón relativista p/q se determinó a partir de la relación:

$$\frac{p}{q} = \frac{1}{2\delta\sqrt{6}} \left(\frac{5\xi_{5d}}{4Dq} + 1 \right). \quad (112)$$

Los resultados obtenidos se presentan en la Sección 6.1.

5.2. Obtención de los coeficientes de expansión $x_{\pm}$ y $y_{\pm}$

Una vez determinados los parámetros Dq , ξ_{5d} y p/q , se procedió a calcular los coeficientes de expansión de los espinores de campo ligando. Primero, se calculó Δ y las energías de los espinores γ_8 y γ_7 mediante las siguientes expresiones (Pérez-Torres, 2025):

$$\Delta = \sqrt{\left(\frac{5}{4}\xi + Dq\right)^2 + 24(D_p)^2}, \quad D_p = Dq \left(\frac{p}{q}\right), \quad (113)$$

$$E_-(\gamma_8) = -\frac{\xi}{4} + Dq - \Delta, \quad (114)$$

$$E_+(\gamma_8) = -\frac{\xi}{4} + Dq + \Delta, \quad (115)$$

$$E(\gamma_7) = \xi - 4Dq. \quad (116)$$

Para obtener los vectores propios que representan los espinores de campo ligando, se construyó la representación matricial del Hamiltoniano en la base de los espinores atómicos de Dirac. El Hamiltoniano se descompuso en cuatro submatrices H_1, H_2, H_3, H_4 de dimensiones 2×2 y 3×3 :

$$H_1 = \begin{pmatrix} \xi + 2D_q & 2\sqrt{6}D_p \\ 2\sqrt{6}D_p & -\frac{3}{2}\xi \end{pmatrix}, \quad H_2 = \begin{pmatrix} \xi + 2D_q & -2\sqrt{6}D_p \\ -2\sqrt{6}D_p & -\frac{3}{2}\xi \end{pmatrix}, \quad (117)$$

$$H_3 = \begin{pmatrix} -3\xi/2 & 2D_p & 2\sqrt{5}D_p \\ 2D_p & \xi - 3D_q & \sqrt{5}D_q \\ 2\sqrt{5}D_p & \sqrt{5}D_q & \xi + D_q \end{pmatrix}, \quad (118)$$

$$H_4 = \begin{pmatrix} -3\xi/2 & -2D_p & -2\sqrt{5}D_p \\ -2D_p & \xi - 3D_q & \sqrt{5}D_q \\ -2\sqrt{5}D_p & \sqrt{5}D_q & \xi + D_q \end{pmatrix}. \quad (119)$$

Para las matrices H_1 y H_2 , se resolvió analíticamente la ecuación de valores propios. Tomando H_1 como ejemplo:

$$\begin{pmatrix} \xi + 2D_q & 2\sqrt{6}D_p \\ 2\sqrt{6}D_p & -\frac{3}{2}\xi \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = E_{\pm} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}. \quad (120)$$

Desarrollando el sistema se obtiene:

$$(\xi + 2D_q)x + 2\sqrt{6}D_p y = E_{\pm}x. \quad (121)$$

Despejando y en términos de x :

$$y = \frac{(\xi + 2D_q - E_{\pm})}{2\sqrt{6}D_p}x. \quad (122)$$

Imponiendo la condición de normalización $x^2 + y^2 = 1$, se obtuvieron las expresiones generales

para los coeficientes de expansión:

$$x_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{(\xi + 2D_q - E_{\pm})^2}{24D_p^2}}}, \quad (123)$$

$$y_{\pm} = \frac{(\xi + 2D_q - E_{\pm})}{2\sqrt{6}D_p} x_{\pm}. \quad (124)$$

Los resultados obtenidos se presentan en la Sección 6.2.

5.3. Reconstrucción de los espinores de campo ligando

La construcción de los espinores de campo ligando como combinaciones lineales de los espinores atómicos $nd_{3/2}$ y $nd_{5/2}$ sigue el formalismo introducido por Pérez Torres (2024), donde se demuestra que el Hamiltoniano $\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{DC}} + \mathcal{H}_{\text{LF}}$ se representa en forma diagonal por bloques en la base $\{|n\kappa m_j\rangle\}$ (Pérez Torres, 2024, ecuaciones 25–33). Por otra parte, el formalismo de los grupos dobles, necesario para clasificar estos estados según las representaciones irreducibles del grupo octaédrico, fue introducido originalmente por Bethe (1929) y se encuentra descrito en detalle en el capítulo 3-g Ballhausen (1962).

Se procedió a reconstruir explícitamente los diez espinores de campo ligando del sistema $5d^1$ en un entorno octaédrico. Estos espinores se obtuvieron como combinaciones lineales de los espinores atómicos de Dirac $|n-3, m_j\rangle$ y $|n2, m_j\rangle$, de acuerdo con la descomposición del Hamiltoniano en las submatrices H_1 , H_2 , H_3 y H_4 .

Para las submatrices H_1 y H_2 de 2×2 , los valores propios se obtuvieron resolviendo la ecuación:

$$\lambda_{\pm} = \frac{\text{Tr}}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{\text{Tr}}{2}\right)^2 - \det(H)}, \quad (125)$$

donde Tr y $\det(H)$ son la traza y el determinante de la submatriz correspondiente.

Una vez conocidos los valores propios $\lambda_{\pm}$, los vectores propios se determinaron mediante el procedimiento algebraico estándar: se establece la relación entre las componentes a partir de la ecuación de valores propios $(H - \lambda I)\vec{v} = 0$ y se aplica la condición de normalización $\|\vec{v}\| = 1$. Este

proceso es directamente aplicable a las matrices H_1 y H_2 .

A las matrices H_3 y H_4 se les aplica la siguiente transformación unitaria (rotación) mediante la matriz M (Bethe, 1929):

$$M = \begin{pmatrix} \sqrt{1/6} & -\sqrt{5/6} & 0 \\ \sqrt{5/6} & \sqrt{1/6} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad M^{-1}M = I. \quad (126)$$

Esta transformación diagonaliza por bloques las matrices H_3 y H_4 :

$$H'_3 = MH_3M^{-1} = \begin{pmatrix} -(3/2)\xi & 2\sqrt{6}Dq(p/q) & 0 \\ 2\sqrt{6}Dq(p/q) & \xi + 2Dq & 0 \\ 0 & 0 & \xi - 4Dq \end{pmatrix}, \quad (127)$$

$$H'_4 = MH_4M^{-1} = \begin{pmatrix} -(3/2)\xi & -2\sqrt{6}Dq(p/q) & 0 \\ -2\sqrt{6}Dq(p/q) & \xi + 2Dq & 0 \\ 0 & 0 & \xi - 4Dq \end{pmatrix}. \quad (128)$$

El bloque de 2×2 en cada matriz permite obtener los vectores propios correspondientes a los espinores $\gamma_8^{c,d}$, mientras que el bloque de 1×1 (elemento $(3, 3)$) da directamente el espinor γ_7 , cuya energía es $\xi - 4Dq$.

Los espinores se clasifican en tres grupos según su energía: los estados $1\gamma_8$ (energía E_-), los estados $2\gamma_8$ (energía E_+) y los estados γ_7 (energía $E(\gamma_7)$). Adicionalmente, se distinguen dos tipos de espinores γ_8 : aquellos etiquetados como a, b , que provienen de la diagonalización de las submatrices H_1 y H_2 , y aquellos etiquetados como c, d , que provienen de la diagonalización de H_3 y H_4 mediante la transformación de similitud.

Las expresiones generales para los espinores de campo ligando son las siguientes:

Estados $1\gamma_8^{a,b}$ (energía E_-):

$$|1\gamma_8^a\rangle = x_-|n-3, \frac{1}{2}\rangle + y_-|n2, \frac{1}{2}\rangle, \quad (129)$$

$$|1\gamma_8^b\rangle = x_-|n-3, -\frac{1}{2}\rangle - y_-|n2, -\frac{1}{2}\rangle. \quad (130)$$

Estados $2\gamma_8^{a,b}$ (energía E_+):

$$|2\gamma_8^a\rangle = x_+|n-3, \frac{1}{2}\rangle + y_+|n2, \frac{1}{2}\rangle, \quad (131)$$

$$|2\gamma_8^b\rangle = x_+|n-3, -\frac{1}{2}\rangle - y_+|n2, -\frac{1}{2}\rangle. \quad (132)$$

Estados $1\gamma_8^{c,d}$ (energía E_-):

$$|1\gamma_8^c\rangle = x_- \left(\sqrt{\frac{5}{6}}|n-3, \frac{5}{2}\rangle + \sqrt{\frac{1}{6}}|n-3, -\frac{3}{2}\rangle \right) + y_-|n2, -\frac{3}{2}\rangle, \quad (133)$$

$$|1\gamma_8^d\rangle = x_- \left(\sqrt{\frac{5}{6}}|n-3, -\frac{5}{2}\rangle + \sqrt{\frac{1}{6}}|n-3, \frac{3}{2}\rangle \right) + y_-|n2, \frac{3}{2}\rangle. \quad (134)$$

Estados $2\gamma_8^{c,d}$ (energía E_+):

$$|2\gamma_8^c\rangle = x_+ \left(\sqrt{\frac{5}{6}}|n-3, \frac{5}{2}\rangle + \sqrt{\frac{1}{6}}|n-3, -\frac{3}{2}\rangle \right) + y_+|n2, -\frac{3}{2}\rangle, \quad (135)$$

$$|2\gamma_8^d\rangle = x_+ \left(\sqrt{\frac{5}{6}}|n-3, -\frac{5}{2}\rangle + \sqrt{\frac{1}{6}}|n-3, \frac{3}{2}\rangle \right) + y_+|n2, \frac{3}{2}\rangle. \quad (136)$$

Estados $\gamma_7^{a,b}$ (energía $E(\gamma_7)$):

$$|\gamma_7^a\rangle = \sqrt{\frac{1}{6}}|n-3, \frac{5}{2}\rangle - \sqrt{\frac{5}{6}}|n-3, -\frac{3}{2}\rangle, \quad (137)$$

$$|\gamma_7^b\rangle = \sqrt{\frac{1}{6}}|n-3, -\frac{5}{2}\rangle - \sqrt{\frac{5}{6}}|n-3, \frac{3}{2}\rangle. \quad (138)$$

Los valores numéricos de los coeficientes utilizados en estas expresiones se presentan en la Sección 6.3.

5.4. Cálculo de las densidades de probabilidad angular

Para cada espinor de campo ligando reconstruido $|\gamma_i\rangle$, se calculó su densidad de probabilidad angular mediante la expresión general:

$$\rho_i(\theta, \phi) = \int_0^\infty r^2 \gamma_i^\dagger(r, \theta, \phi) \gamma_i(r, \theta, \phi) dr. \quad (139)$$

Este cálculo se realizó de forma analítica, utilizando las expresiones de las densidades de los espinores atómicos y desarrollando explícitamente los términos de interferencia cuántica que surgen de la combinación lineal de espinores atómicos. Como consecuencia del Teorema de Kramers, se verificó que las densidades de probabilidad para cada par de espinores conjugados son idénticas:

$$\rho_{\gamma_i^a} = \rho_{\gamma_i^b}.$$

Para el caso del espinor γ_7 , se partió de las siguientes expresiones:

$$\rho_{\gamma_7^a}(\theta, \phi) = \int_0^\infty r^2 dr \gamma_7^{a\dagger}(r\theta\phi) \gamma_7^a(r\theta\phi), \quad (140)$$

$$\rho_{\gamma_7^b}(\theta, \phi) = \int_0^\infty r^2 dr \gamma_7^{b\dagger}(r\theta\phi) \gamma_7^b(r\theta\phi). \quad (141)$$

Desarrollando en términos de las densidades angulares atómicas:

$$\rho_{\gamma_7}(\theta, \phi) = \frac{5}{6} \rho_{n-3\frac{3}{2}}(\theta\phi) + \frac{1}{6} \rho_{n-3-\frac{5}{2}}(\theta\phi) - \frac{\sqrt{5}}{3} \Re \left[\int_0^\infty r^2 dr \psi_{n-3\frac{3}{2}}^\dagger(\theta\phi) \psi_{n-3-\frac{5}{2}}(r\theta\phi) \right]. \quad (142)$$

Tras desarrollar cada término, se encontró que las densidades de ambos espinores γ_7^a y γ_7^b son idénticas, como consecuencia del Teorema de Kramers. La expresión final obtenida se presenta en la Sección 6.4 (Ecuación (157)).

De manera análoga se procedió para los espinores γ_8 . Las expresiones resultantes dependen explícitamente de los coeficientes de expansión $x_\pm$ y $y_\pm$, los cuales a su vez dependen de los parámetros del sistema (Dq , ξ_{nd} , p/q). Las expresiones obtenidas se presentan en la Sección 6.4.

5.5. Visualización gráfica de las densidades de probabilidad y análisis de simetría

Una vez obtenidas las expresiones analíticas para las densidades de probabilidad angular de los espinores de campo ligando, se procedió a su implementación computacional para generar representaciones gráficas que permitieran visualizar su distribución espacial y analizar sus propiedades de simetría. Todo el desarrollo computacional se realizó en el lenguaje de programación Python, utilizando las librerías NumPy para el manejo de arreglos y operaciones matemáticas, y Matplotlib para la generación de gráficos. Los códigos completos se presentan en los Apéndices correspondientes.

Para analizar la dependencia de las densidades de probabilidad con el ángulo polar θ , se generaron gráficas en dos dimensiones evaluando las funciones $\rho_i(\theta, \phi)$ a lo largo del rango $\theta \in [0, \pi]$, manteniendo fijos algunos valores representativos del ángulo azimutal ($\phi = 0, \pi/4, \pi/3$). Este procedimiento se aplicó a cada uno de los espinores reconstruidos: $\gamma_7^{a,b}$, $1\gamma_8^{a,b}$, $1\gamma_8^{c,d}$, $2\gamma_8^{a,b}$ y $2\gamma_8^{c,d}$.

Para apreciar la morfología espacial completa de las distribuciones electrónicas, se generaron representaciones tridimensionales. A partir de las expresiones analíticas en coordenadas esféricas (θ, ϕ) , se realizó una transformación a coordenadas cartesianas (x, y, z) mediante las relaciones: $x = \rho(\theta, \phi) \sin \theta \cos \phi$, $y = \rho(\theta, \phi) \sin \theta \sin \phi$, $z = \rho(\theta, \phi) \cos \theta$.

De esta forma, cada punto de la superficie generada representa la distancia desde el origen en una dirección dada, siendo proporcional a la densidad de probabilidad en esa dirección. En estas gráficas se omitieron los ejes y la cuadrícula para enfocar la atención únicamente en la morfología de la densidad, y se eligió un ángulo de vista de elev = 30°, azim = 45° para resaltar las características más relevantes de cada distribución.

Como señala Powell (1968), la densidad de probabilidad de posición en el formalismo de Dirac es una suma de cuatro términos no negativos (uno por cada componente del espinor), por lo que nunca puede ser negativa ni nula. Esto contrasta con las funciones de onda de Schrödinger, cuyo cuadrado debe tomarse para obtener una densidad positiva.

Diagrama de desdoblamiento energético Adicionalmente, se construyó un diagrama de desdoblamiento energético que muestra la evolución del ion Re^{6+} desde el ion libre ($5d^1$) hasta los estados

finales de campo ligando, pasando por el desdoblamiento debido al campo octaédrico y al acoplamiento espín-órbita.

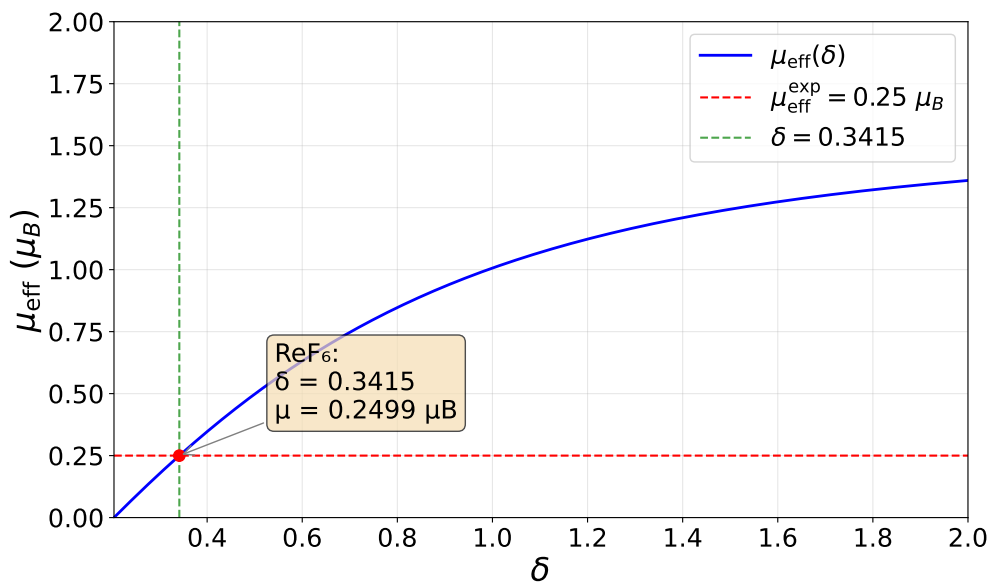
6. Resultados y análisis

6.1. Determinación de los parámetros Dq , ξ_{5d} y p/q

En la Figura 15 se muestra la variación del momento magnético efectivo calculado $\mu_{\text{eff}}(\delta)$ en función del parámetro auxiliar δ . El valor experimental $\mu_{\text{eff}}^{\text{exp}} = 0,25 \mu_B$ Selig et al. (1962) se representa como una línea horizontal.

Figura 15.

Variación del momento magnético efectivo μ_{eff} en función del parámetro auxiliar δ . La línea horizontal corresponde al valor experimental $\mu_{\text{exp}} = 0,25 \mu_B$. La intersección entre la curva y esta línea determina $\delta = 0,3415$.



El valor de δ se obtuvo encontrando la intersección entre la curva calculada mediante la ecuación (109) y el valor experimental, resultando en $\delta = 0,3415$. Con este valor, y utilizando las energías de transición $\Delta_1 = 29430 \text{ cm}^{-1}$ y $\Delta_2 = 5015 \text{ cm}^{-1}$ Rotger et al. (1999), se aplicaron las ecuaciones (110), (111) y (112) para calcular los parámetros de la TRCL.

Los valores obtenidos se resumen en la Tabla 5.

Tabla 5.*Parámetros obtenidos para el ReF_6 mediante el ajuste a la TRCL.*

Parámetro	Valor
δ	0,3415
Dq	2409 cm^{-1}
ξ_{5d}	1876 cm^{-1}
p/q	1,18

Al comparar nuestros resultados con los obtenidos por Moffitt et al. (1959), encontramos diferencias importantes. Ellos estimaron valores de $\zeta_d \approx 3400 \text{ cm}^{-1}$ y $10Dq \approx 30000 \text{ cm}^{-1}$ a partir de los espectros de absorción y la susceptibilidad magnética del ReF_6 . Sin embargo, sus cálculos tenían limitaciones porque el modelo que utilizaron era semiempírico. Los parámetros obtenidos en este trabajo coinciden con los reportados recientemente por Pérez-Torres (2025). Esta concordancia era esperable, ya que ambas investigaciones emplean la TRCL y parten de los mismos datos experimentales.

Por otra parte, Koseki et al. (2019) realizaron cálculos *ab initio* para el ion Re^{6+} y obtuvieron constantes de acoplamiento espín-órbita entre 2000 y 2500 cm^{-1} . Nuestro valor $\xi_{5d} = 1876 \text{ cm}^{-1}$ se acerca bastante a ese rango.

Más recientemente, Frontini et al. (2024) estudiaron perovskitas dobles A_2MgReO_6 (con $\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$), compuestos que también contienen iones Re^{6+} en entornos octaédricos, similares al ReF_6 . Mediante experimentos de RIXS en el borde L_3 del renio, observaron la transición $j_{\text{eff}} = 3/2 \rightarrow 1/2$ y reportaron constantes de espín-órbita del orden de $0,31\text{--}0,35 \text{ eV}$, ligeramente superiores a nuestra estimación ($0,23 \text{ eV}$). Esta diferencia puede atribuirse a la naturaleza distinta de los ligandos (oxígeno en las perovskitas, flúor en el ReF_6) y a las particularidades de cada estructura cristalina.

6.2. Obtención de los coeficientes de expansión $x_{\pm}$ y $y_{\pm}$

Siguiendo el procedimiento descrito en la Subsección 5.2, se calcularon las energías de los espinos utilizando los parámetros $Dq = 2409 \text{ cm}^{-1}$, $\xi_{5d} = 1876 \text{ cm}^{-1}$ y $p/q = 1,18$ obtenidos

previamente. Los valores resultantes fueron:

$$\Delta = \sqrt{\left(\frac{5}{4}\xi + Dq\right)^2 + 24(D_p)^2} = 14715 \text{ cm}^{-1}, \quad (143)$$

$$E_-(\gamma_8) = -\frac{\xi}{4} + Dq - \Delta = -12775 \text{ cm}^{-1}, \quad (144)$$

$$E_+(\gamma_8) = -\frac{\xi}{4} + Dq + \Delta = 16655 \text{ cm}^{-1}, \quad (145)$$

$$E(\gamma_7) = \xi - 4Dq = -7760 \text{ cm}^{-1}. \quad (146)$$

Con estos valores de energía y los parámetros del sistema, se evaluaron las expresiones para los coeficientes de expansión. Los valores obtenidos para $x_{\pm}$ y $y_{\pm}$ se resumen en la Tabla 6.

Tabla 6.

Coeficientes de expansión $x_{\pm}$ y $y_{\pm}$ obtenidos para el ReF_6 .

Coeficiente	Valor
x_-	0,5817
y_-	0,8133
x_+	0,8133
y_+	-0,5817

Estos coeficientes constituyen los elementos fundamentales para la construcción explícita de los espinores de campo ligando γ_7 y γ_8 , cuyas formas se presentan en las siguientes secciones.

6.3. Reconstrucción de los espinores de campo ligando

Sustituyendo los coeficientes de expansión obtenidos en la Sección 6.2 ($x_- = 0,5817$, $y_- = 0,8133$, $x_+ = 0,8133$, $y_+ = -0,5817$) en las expresiones generales de la Subsección 5.3, se reconstruyeron explícitamente los diez espinores de campo ligando para el ReF_6 .

Los espinores resultantes son:

Estados $1\gamma_8^{a,b}$ (energía $E_- = -12775 \text{ cm}^{-1}$):

$$|1\gamma_8^a\rangle = 0,5817 |n-3, \frac{1}{2}\rangle + 0,8133 |n2, \frac{1}{2}\rangle, \quad (147)$$

$$|1\gamma_8^b\rangle = 0,5817 |n-3, -\frac{1}{2}\rangle - 0,8133 |n2, -\frac{1}{2}\rangle. \quad (148)$$

Estados $2\gamma_8^{a,b}$ (energía $E_+ = 16655 \text{ cm}^{-1}$):

$$|2\gamma_8^a\rangle = 0,8133 |n-3, \frac{1}{2}\rangle - 0,5817 |n2, \frac{1}{2}\rangle, \quad (149)$$

$$|2\gamma_8^b\rangle = 0,8133 |n-3, -\frac{1}{2}\rangle + 0,5817 |n2, -\frac{1}{2}\rangle. \quad (150)$$

Estados $1\gamma_8^{c,d}$ (energía $E_- = -12775 \text{ cm}^{-1}$):

$$|1\gamma_8^c\rangle = 0,5817 \left(\sqrt{\frac{5}{6}} |n-3, \frac{5}{2}\rangle + \sqrt{\frac{1}{6}} |n-3, -\frac{3}{2}\rangle \right) + 0,8133 |n2, -\frac{3}{2}\rangle, \quad (151)$$

$$|1\gamma_8^d\rangle = 0,5817 \left(\sqrt{\frac{5}{6}} |n-3, -\frac{5}{2}\rangle + \sqrt{\frac{1}{6}} |n-3, \frac{3}{2}\rangle \right) + 0,8133 |n2, \frac{3}{2}\rangle. \quad (152)$$

Estados $2\gamma_8^{c,d}$ (energía $E_+ = 16655 \text{ cm}^{-1}$):

$$|2\gamma_8^c\rangle = 0,8133 \left(\sqrt{\frac{5}{6}} |n-3, \frac{5}{2}\rangle + \sqrt{\frac{1}{6}} |n-3, -\frac{3}{2}\rangle \right) - 0,5817 |n2, -\frac{3}{2}\rangle, \quad (153)$$

$$|2\gamma_8^d\rangle = 0,8133 \left(\sqrt{\frac{5}{6}} |n-3, -\frac{5}{2}\rangle + \sqrt{\frac{1}{6}} |n-3, \frac{3}{2}\rangle \right) - 0,5817 |n2, \frac{3}{2}\rangle. \quad (154)$$

Estados $\gamma_7^{a,b}$ (energía $E(\gamma_7) = -7760 \text{ cm}^{-1}$):

$$|\gamma_7^a\rangle = \sqrt{\frac{1}{6}} |n-3, \frac{5}{2}\rangle - \sqrt{\frac{5}{6}} |n-3, -\frac{3}{2}\rangle, \quad (155)$$

$$|\gamma_7^b\rangle = \sqrt{\frac{1}{6}} |n-3, -\frac{5}{2}\rangle - \sqrt{\frac{5}{6}} |n-3, \frac{3}{2}\rangle. \quad (156)$$

Estos diez espinores constituyen la base completa de estados de campo ligando para el ion Re^{6+} en el complejo ReF_6 , y serán utilizados en las siguientes secciones para el cálculo de las densidades de probabilidad angular y su visualización gráfica.

6.4. Cálculo de las densidades de probabilidad angular

Siguiendo el procedimiento descrito en la Subsección 5.4, se calcularon las densidades de probabilidad angular para todos los espinores de campo ligando del ReF_6 . A continuación se presentan

las expresiones finales obtenidas.

Densidad para el espinor γ_7 La densidad de probabilidad angular del espinor γ_7 resultó ser:

$$\begin{aligned} \rho_{\gamma_7}(\theta, \phi) = & N_F^{--} \frac{5 \sin^2 \theta}{4\pi} \left(\cos^2 \theta + \frac{1}{8} \sin^2 \theta - \frac{1}{8} \sin^2 \theta \cos(4\phi) \right) \\ & + N_G^{--} \frac{5 \sin^2 \theta}{32\pi} \left(\frac{1}{2} (5 \cos^2 \theta - 1)^2 + 13 \cos^2 \theta \sin^2 \theta - \sin^2 \theta \cos(4\phi) + \frac{1}{2} \sin^4 \theta \right). \end{aligned} \quad (157)$$

Nótese que esta densidad no es cilíndricamente simétrica; depende del ángulo azimutal ϕ , ya que los espinores $\gamma_7^{a,b}$ no son funciones propias de $\hat{J}_z$. Las Figuras 16a y 16b muestran las distribuciones angulares en función de θ para ϕ fijos y en función de θ y ϕ , respectivamente.

Para los espinores $\gamma_8^{a,b}$ se obtuvo:

$$\begin{aligned} \rho_{\gamma_8}^{a,b}(\theta, \phi) = & N_F^{--} \frac{3(x_{\pm})^2}{4\pi} \left(\frac{1}{4} (3 \cos^2 \theta - 1)^2 + \sin^2 \theta \cos^2 \theta \right) \\ & + N_F^{++} \frac{(y_{\pm})^2}{8\pi} \left((3 \cos^2 \theta - 1)^2 + 9 \sin^2 \theta \cos^2 \theta \right) \\ & + N_F^{+-} \frac{\sqrt{6}(x_{\pm}y_{\pm})}{4\pi} \left(-3 \sin^2 \theta \cos^2 \theta + \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1)^2 \right) \\ & + N_G^{--} \frac{3(x_{\pm})^2}{16\pi} \left((5 \cos^3 \theta - 3 \cos \theta)^2 + (5 \cos^2 \theta - 1)^2 \sin^2 \theta \right) \\ & + N_G^{++} \frac{(y_{\pm})^2}{2\pi} \left(\cos^2 \theta + \frac{1}{4} \sin^2 \theta \right) \\ & + N_G^{+-} \frac{\sqrt{6}(x_{\pm}y_{\pm})}{4\pi} \left((5 \cos^4 \theta - 3 \cos^2 \theta) - \frac{1}{2} (5 \cos^2 \theta \sin^2 \theta - \sin^2 \theta) \right). \end{aligned} \quad (158)$$

Para los espinores $\gamma_8^{c,d}$ se obtuvo:

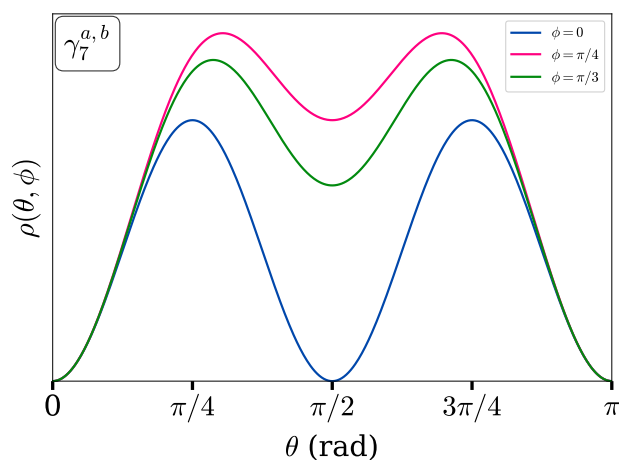
$$\begin{aligned}
\rho_{\gamma_8}^{c,d}(\theta, \phi) = & N_F^{--}(x_{\pm})^2 \left(\frac{25}{64\pi} \sin^4 \theta + \frac{1}{4\pi} \sin^2 \theta \cos^2 \theta + \frac{1}{64\pi} \sin^4 \theta + \frac{5}{32\pi} \sin^4 \theta \cos(4\phi) \right) \\
& + N_F^{++}(y_{\pm})^2 \left(\frac{3}{8\pi} \sin^2 \theta \right) \\
& + N_F^{-+}(x_{\pm}y_{\pm}) \left(\frac{5\sqrt{6}}{16\pi} \sin^4 \theta \cos(4\phi) + \frac{\sqrt{6}}{16\pi} \sin^4 \theta - \frac{\sqrt{6}}{4\pi} \sin^2 \theta \cos^2 \theta \right) \\
& + N_G^{--}(x_{\pm})^2 \left(\frac{25}{64\pi} \sin^4 \theta + \frac{1}{64\pi} \sin^2 \theta (5 \cos^2 \theta - 1)^2 + \frac{25}{64\pi} \cos^2 \theta \sin^4 \theta + \frac{5}{32\pi} \sin^4 \theta \cos(4\phi) \right) \\
& + N_G^{++}(y_{\pm})^2 \left(\frac{3}{8\pi} \sin^2 \theta \right) \\
& + N_G^{-+}(x_{\pm}y_{\pm}) \left(\frac{5\sqrt{6}}{16\pi} \sin^4 \theta \cos(4\phi) - \frac{\sqrt{6}}{16\pi} \sin^2 \theta (5 \cos^2 \theta - 1) \right).
\end{aligned} \tag{159}$$

6.5. Visualización gráfica de las densidades de probabilidad y análisis de simetría

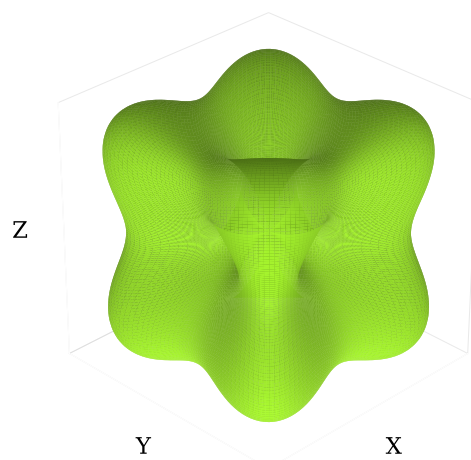
Siguiendo el procedimiento descrito en la Subsección 5.5, se presentan las representaciones gráficas de las densidades de probabilidad angular para todos los espinores de campo ligando del ReF_6 . En cada figura, la imagen de la izquierda (a) corresponde a la densidad de probabilidad angular en coordenadas polares en función del ángulo polar θ , mientras que la imagen de la derecha (b) muestra la representación tridimensional de dicha densidad. Cabe señalar que no todas las densidades bidimensionales dependen del ángulo azimutal ϕ ; en los casos donde esta dependencia no se presenta, se muestra únicamente la curva representativa.

Figura 16.

Densidades de probabilidad angular del espino $\gamma_7^{a,b}$ del ReF_6 : (a) izquierda, (b) derecha.



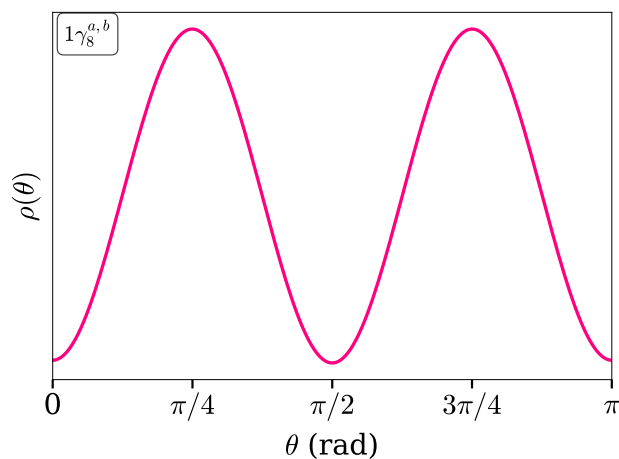
(a) Densidad de probabilidad angular en coordenadas polares en función de θ para distintos ϕ .



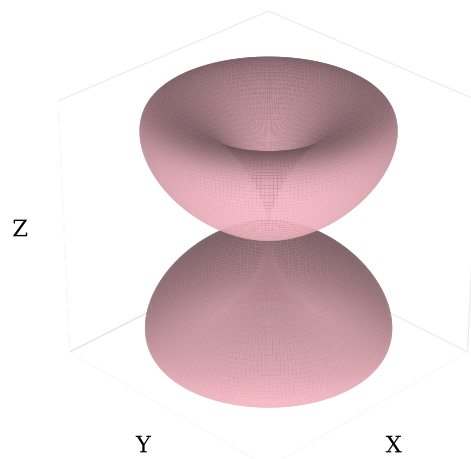
(b) Representación tridimensional de la densidad de probabilidad angular.

Figura 17.

Densidades de probabilidad angular del espino $1\gamma_8^{a,b}$ del ReF_6 : (a) izquierda, (b) derecha.



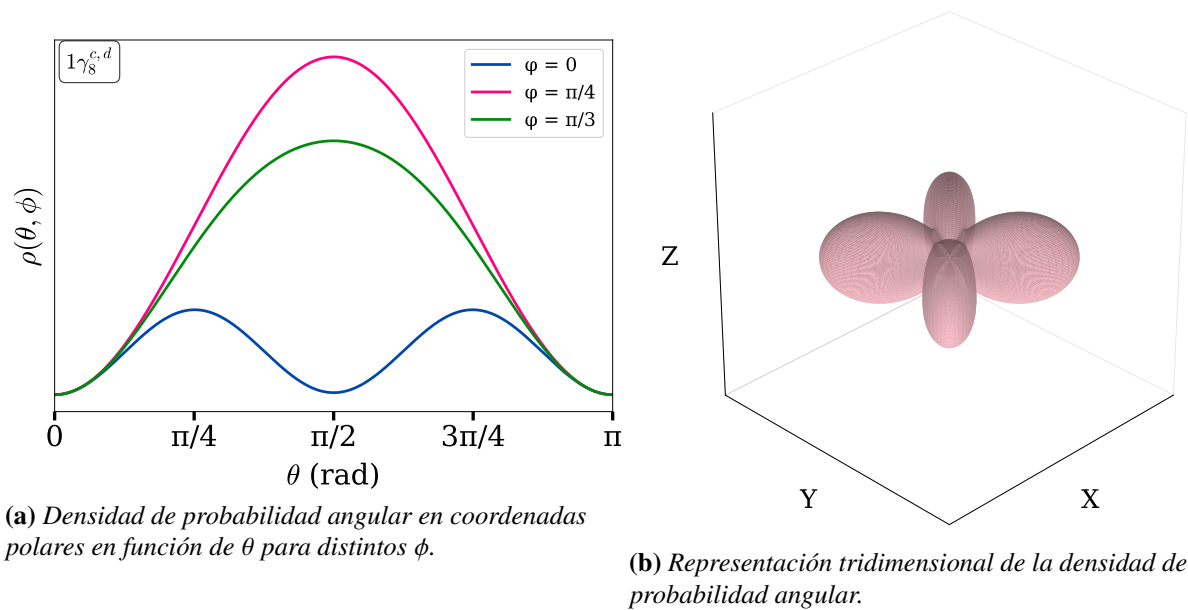
(a) Densidad de probabilidad angular en coordenadas polares en función de θ .



(b) Representación tridimensional de la densidad de probabilidad angular.

Figura 18.

Densidades de probabilidad angular del espino $1\gamma_8^{c,d}$ del ReF_6 : (a) izquierda, (b) derecha.

**Figura 19.**

Densidades de probabilidad angular del espino $2\gamma_8^{a,b}$ del ReF_6 : (a) izquierda, (b) derecha.

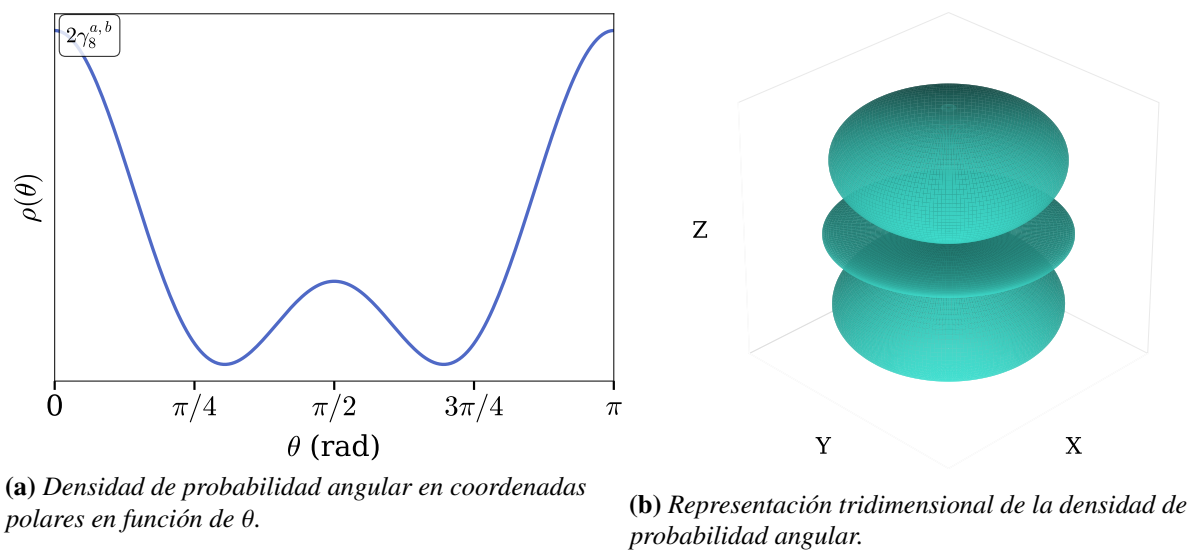
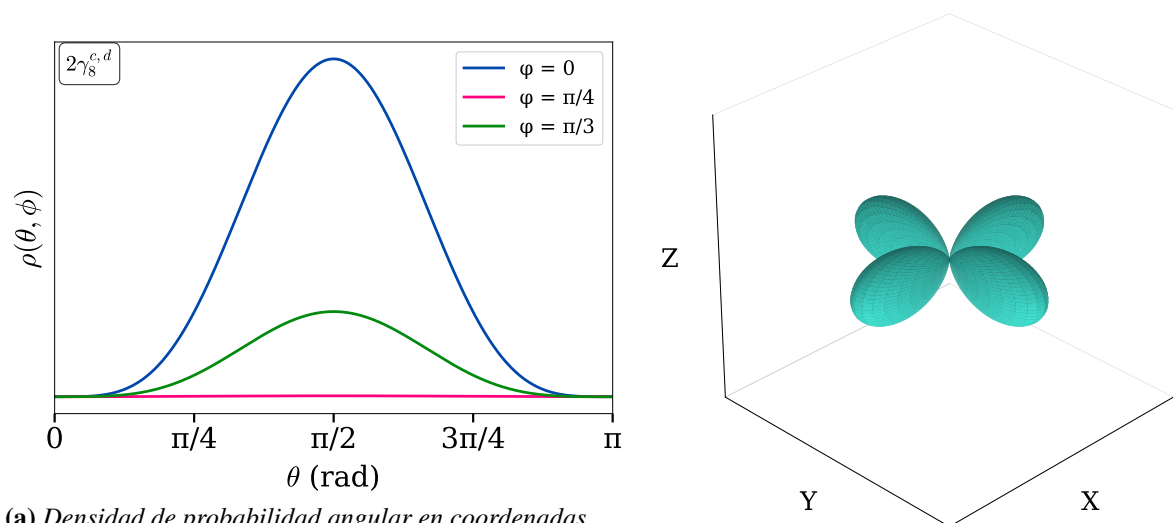


Figura 20.

Densidades de probabilidad angular del espinor $2\gamma_8^{c,d}$ del ReF_6 : (a) izquierda, (b) derecha.

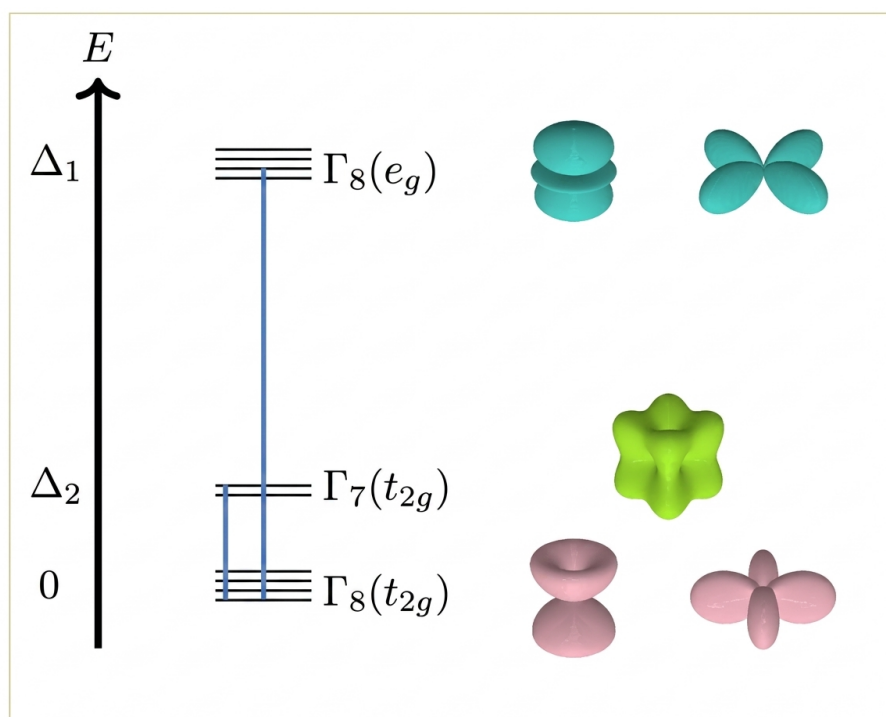


(a) Densidad de probabilidad angular en coordenadas polares en función de θ para distintos ϕ .

(b) Representación tridimensional de la densidad de probabilidad angular.

Figura 21.

Diagrama de desdoblamiento energético del ion Re^{6+} en el campo ligando ReF_6 , mostrando la evolución desde el ion libre hasta los estados finales con distribución angular.



La Figura 21 presenta el diagrama de desdoblamiento energético del ion Re^{6+} en el campo ligando ReF_6 , mostrando su evolución desde el ion libre ($5d^1$) hasta los estados finales $1\gamma_8$, γ_7 y $2\gamma_8$, a través del desdoblamiento inducido por el campo octaédrico y el acoplamiento espín-órbita. Las densidades de probabilidad angular $\rho_{\gamma_7}(\theta, \phi)$ y $\rho_{\gamma_8}(\theta, \phi)$ obtenidas son estrictamente positivas en todo el espacio y carecen de nodos verdaderos, en concordancia con el formalismo de Dirac.

Los resultados evidencian cómo la interferencia cuántica reorienta la densidad de probabilidad electrónica, rompiendo la simetría cilíndrica de los espinores atómicos y adaptándola a la simetría octaédrica (O_h) impuesta por el entorno de ligandos.

6.6. Validación de Resultados con la Literatura

La validez metodológica y estructural de las densidades de probabilidad espacial obtenidas en este trabajo para los espinores de campo ligando del sistema de capa abierta $5d^1$ en el hexafluoruro de renio (ReF_6) se constata al contrastarlas con desarrollos teóricos recientes de la física y química del estado sólido. Particularmente, la geometría, de los espinores reconstruidos en esta investigación exhibe una coincidencia exacta con las cuatro densidades de probabilidad correspondientes a $\Gamma_8(t_{2g})$ de momento angular total efectivo $J = 3/2$ descritas por Takayama et al. (2021) y Natori et al. (2017) para configuraciones correlacionadas con fuerte acoplamiento espín-órbita (SOC).

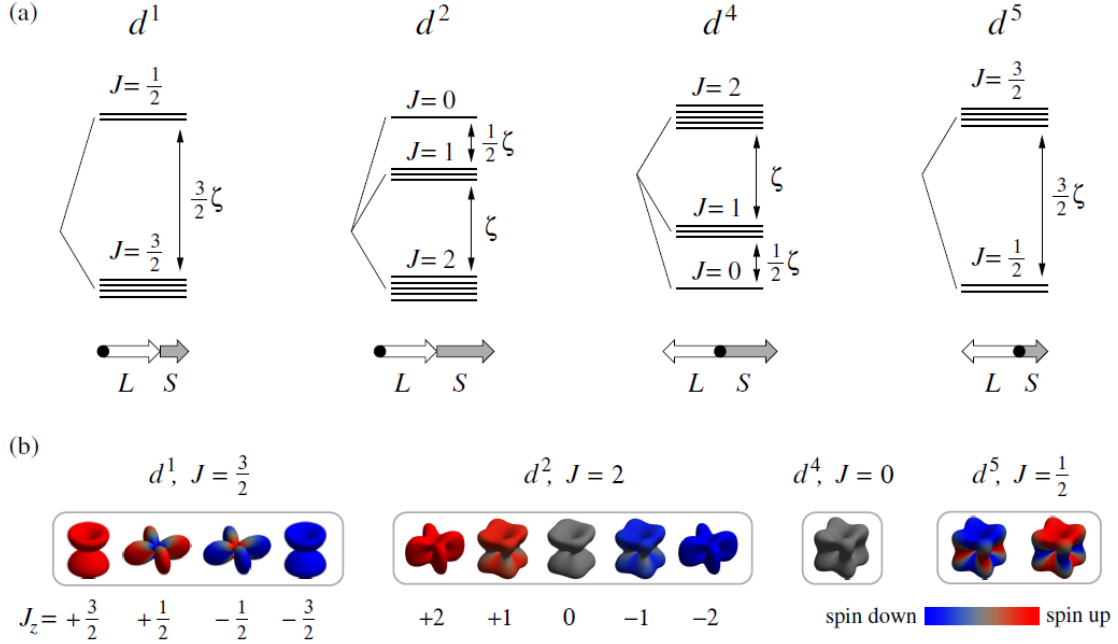
Para aislar y describir matemáticamente estas nubes de densidad y su entrelazamiento orbital, los autores emplearon enfoques metodológicos distintos. Por un lado, Takayama et al. (2021) mapearon el espacio de los orbitales t_{2g} degenerados hacia el subespacio relativista del espinor $J = 3/2$. Como soporte de este modelado, combinaron cálculos de estructura de bandas mediante la Teoría del Funcional de la Densidad correlacionada (DFT+ U) con aproximaciones relativistas escalares. Por otro lado, Natori et al. (2017) obtuvieron estas mismas formas espaciales a través de un enfoque puramente analítico, utilizando una teoría de campo medio aplicada a un modelo espín-orbital macroscópico diseñado para perovskitas dobles.

La importancia de conocer con precisión geométrica estas figuras de densidad radica en que la forma tridimensional del espinor dicta la dirección preferencial de la magnetización (anisotropía

Figura 22.

Representación esquemática de los niveles de baja energía y la topología entrelazada espín-órbita para el estado fundamental del cuarteto $J = 3/2$ en sistemas con configuración d^1 bajo simetría cúbica.

Modificado a partir de Takayama et al. (2021).

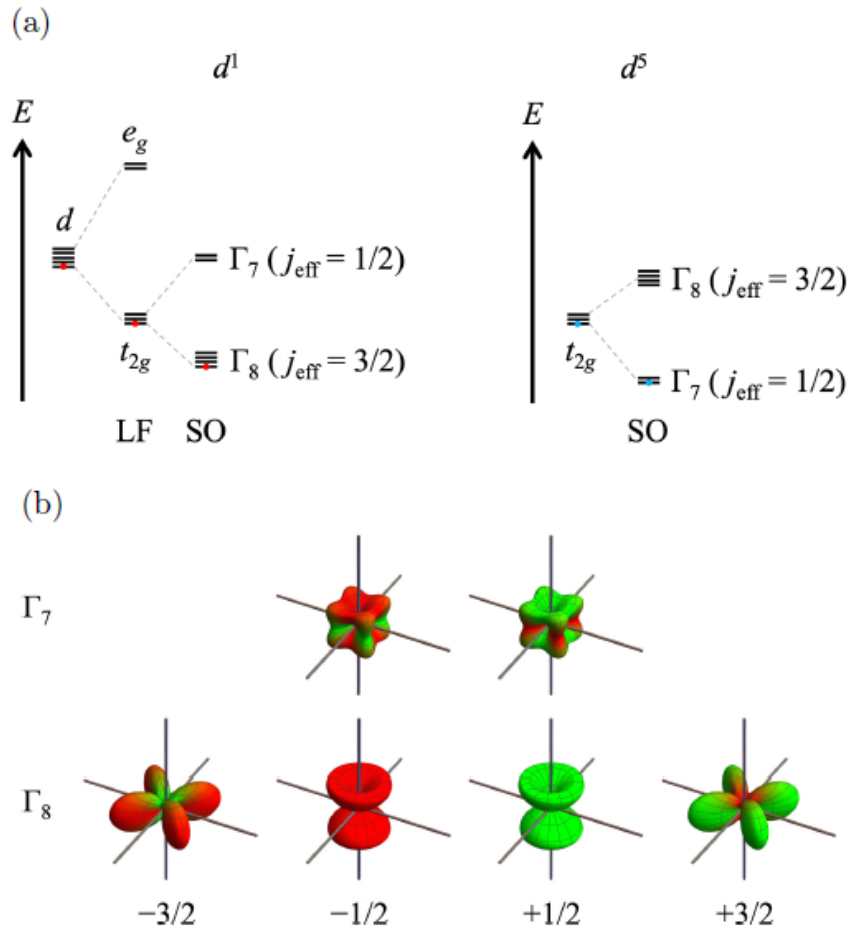


magnética). Asimismo, este perfil espacial determina cómo se acoplan magnéticamente los sitios metálicos vecinos a través de interacciones multipolares en la red cristalina.

La literatura demuestra que este mapa de densidad es altamente sensible a los cambios del entorno cristalino. Específicamente, los cálculos de primeros principios (VASP/COOP) de Tovar-Olvera et al. (2022) y el modelado del efecto Jahn-Teller dinámico de Iwahara (2024) coinciden en que cualquier distorsión local mínima deforma la distribución del espinor.

Figura 23.

Efecto Jahn-Teller dinámico y desdoblamiento de los estados entrelazados Γ_8 inducido por los modos de distorsión local en un entorno octaédrico. Adaptado de Iwahara (2024).



Como se ilustra en la Figura 23, Iwahara (2024) describe con Hamiltonianos vibrónicos cómo los modos normales del octaedro rompen la simetría estática y obligan a la nube electrónica a adaptarse dinámicamente. En este escenario, la reconstrucción matemática desarrollada en esta tesis resulta indispensable: definir la geometría exacta de estos orbitales entrelazados permite predecir si el material experimentará fases magnéticas exóticas o si se comportará como un líquido de espines cuánticos.

7. Conclusiones

Esta investigación surgió de una dificultad real que tiene la química cuántica cuando se enfrenta a elementos pesados. Por muchos años, la Teoría del Campo Ligando clásica ha sido la herramienta principal para entender los complejos de coordinación. En esta teoría, el espín y el momento orbital del electrón se tratan por separado. Pero cuando trabajamos con elementos del bloque $5d$, como el renio en el hexafluoruro (ReF_6), esta separación ya no funciona. El problema que motivó este trabajo no fue solo resolver ecuaciones, sino enfrentar el hecho de que en los átomos pesados el acoplamiento espín-órbita no es una corrección pequeña, sino que es fundamental para entender la estructura electrónica. Estudiar el ReF_6 implicó aceptar que un sistema $5d^1$ necesita una teoría donde los efectos relativistas y la simetría de la molécula estén unidos desde el principio.

A lo largo de este trabajo, los resultados que obtuvimos nos permitieron entender fenómenos físicos reales. Primero, logramos determinar los parámetros de la Teoría Relativista del Campo Ligando (TRCL): $Dq = 2409 \text{ cm}^{-1}$ y $\xi_{5d} = 1876 \text{ cm}^{-1}$. Estos valores muestran que el campo eléctrico de los ligandos y las fuerzas relativistas tienen energías similares. Esto cambia nuestra forma de pensar el enlace químico: el electrón de valencia del Re^{6+} no está en un orbital puro que luego sufre una perturbación magnética, sino que vive en un espinor, una mezcla de espín y orbital desde el origen. Segundo, al resolver las matrices y reconstruir los diez espinores fundamentales (γ_7 , $1\gamma_8$ y $2\gamma_8$), logramos visualizar las densidades de probabilidad espacial usando Python. Al comparar estas formas con la literatura, vemos que coinciden perfectamente con los perfiles esperados para los subespacios de momento angular $J = 3/2$ y $J = 1/2$. Esto no solo valida nuestros análisis, sino que muestra cómo la simetría cuántica impone formas espaciales específicas que afectan propiedades importantes como la anisotropía magnética y la estabilidad frente a distorsiones (efecto Jahn-Teller) en un par de Kramers.

Este trabajo de reconstrucción matemática y visualización abre preguntas interesantes para el futuro. Históricamente, cuando trabajamos con la simetría de grupos puntuales como O_h , los químicos nos hemos acostumbrado a ver asimetrías visuales que vienen de las bases algebraicas que

elegimos. Un ejemplo clásico es comparar los orbitales $d_{x^2-y^2}$ y d_{z^2} : aunque ambos pertenecen a la misma representación e_g , el segundo tiene un anillo ecuatorial que lo hace ver diferente. Inspirándonos en las propuestas de combinaciones lineales de orbitales equivalentes de Brandhorst et al. (2008), una idea esperable es llevar este tratamiento al dominio relativista de la TRCL.

El reto futuro es diseñar combinaciones lineales complejas entre los espinores de campo cristalino que pertenecen a la representación Γ_8 (que tiene cuatro dimensiones). Buscamos que las densidades de probabilidad resultantes preserven más operaciones de simetría del grupo octaédrico O_h cuando las visualicemos en 3D. Lograr espinores relativistas espacialmente equivalentes no cambiará las energías del sistema, pero transformará nuestra manera intuitiva de entender el acoplamiento espín-órbita.

Referencias bibliográficas

- Ballhausen, C. J. (1962). *Introduction to Ligand Field Theory*. McGraw-Hill.
- Basu, S., & Chakravarty, A. S. (1982). Intermediate-coupling scheme for many-electron systems of the complexes of the transition-metal ions. *Phys. Rev. B*, 26, 4327. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.26.4327>
- Bersuker, I. B., & Liu, Y. (2025). *Electronic Structure and Properties of Transition Metal Compounds: Theory and Applications* (3.^a ed.). John Wiley & Sons.
- Bethe, H. (1929). Term aufspaltung in Kristallen. *Annalen der Physik*, 395, 133. <https://doi.org/10.1002/andp.19293950202>
- Brandhorst, K., Grunenberg, J., & Tamm, M. (2008). Two Equivalent e_g Orbitals for the Discussion of Bonding in Octahedral Complexes. *J. Chem. Educ.*, 85, 1692. <https://doi.org/10.1021/ed085p1692>
- Ceulemans, A. J. (2024). *Group Theory Applied to Chemistry* (2.^a ed.). Springer. <https://doi.org/10.1007/978-94-024-2245-0>
- Dirac, P. A. M. (1928). The Quantum Theory of the Electron. *Proc. Roy. Soc. (London)*, 117, 610. <https://doi.org/10.1098/rspa.1928.0023>
- Dirac, P. A. M. (1939). A New Notation for Quantum Mechanics. *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.*, 35(3), 416. <https://doi.org/10.1017/S0305004100021162>
- Drews, T., Supel, J., Hagenbach, A., & Seppelt, K. (2006). Solid State Molecular Structures of Transition Metal Hexafluorides. *Inorg. Chem.*, 45(7), 2730. <https://doi.org/10.1021/ic052029f>
- Eisenstein, J. C. (1960). Spectrum of ReF_6 . *J. Chem. Phys.*, 33, 1530. <https://doi.org/10.1063/1.1731437>
- Evans, D. F. (1959). The Determination of the Paramagnetic Susceptibility of Substances in Solution by Nuclear Magnetic Resonance. *J. Chem. Soc.*, 2003. <https://doi.org/10.1039/JR9590002003>

- Figgis, B. N. (1966). *Introduction to Ligand Fields*. Interscience Publishers.
- Frontini, F. I., Johnstone, G. H. J., Iwahara, N., Bhattacharyya, P., Bogdanov, N. A., Hozoi, L., Upton, M. H., Casa, D. M., Hirai, D., & Kim, Y.-J. (2024). Spin-Orbit-Lattice Entangled State in $A_2\text{MgReO}_6$ ($A = \text{Ca, Sr, Ba}$) Revealed by Resonant Inelastic X-ray Scattering. *Phys. Rev. Lett.*, 133(3), 036501. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.133.036501>
- Gerlach, W., & Stern, O. (1922). Der experimentelle Nachweis der Richtungsquantelung im Magnetfeld. *Z. Physik*, 9(1), 349. <https://doi.org/10.1007/BF01326983>
- Greiner, W. (2000). *Relativistic Quantum Mechanics: Wave Equations* (3.^a ed.). Springer.
- Griffiths, D. J. (2005). *Introduction to Quantum Mechanics* (2.^a ed.). Pearson Prentice Hall.
- Hohenberg, P., & Kohn, W. (1964). Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review*, 136(3B), B864-B871. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>
- Iwahara, N. (2024). Dynamic Jahn-Teller Phenomena in Heavy Transition Metal Compounds. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 93(12), 121003. <https://doi.org/10.7566/JPSJ.93.121003>
- Kohn, W., & Sham, L. J. (1965). Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review*, 140(4A), A1133-A1138. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>
- Koseki, S., Matsunaga, N., Asada, T., Schmidt, M. W., & Gordon, M. S. (2019). Spin-Orbit Coupling Constants in Atoms and Ions of Transition Elements: Comparison of Effective Core Potentials, Model Core Potentials, and All-Electron Methods. *J. Phys. Chem. A*, 123, 2325. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.8b09218>
- Kutzelnigg, W. (2005). Hans Bethe (1906-2005) and Ligand Field Theory. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44(28), 1. <https://doi.org/10.1002/anie.200501634>
- Liehr, A. D. (1960). Reciprocation of Electrostatic and Electromagnetic Forces in Ligand Field Theory. *J. Phys. Chem.*, 64, 43. <https://doi.org/10.1021/j100830a011>
- Lunk, H.-J., Drobot, D. V., & Hartl, H. (2021). Discovery, properties and applications of rhenium and its compounds. *ChemTexts*, 7(1), 6. <https://doi.org/10.1007/s40828-020-00123-w>

- Maiman, T. H. (1960). Stimulated Optical Radiation in Ruby. *Nature*, 187(4736), 493-494. <https://doi.org/10.1038/187493a0>
- Moffitt, W., Goodman, G. L., Fred, M., & Weinstock, B. (1959). The colours of transition metals hexafluorides. *Mol. Phys.*, 2, 109. <https://doi.org/10.1080/00268975900100101>
- Nakajima, T., Suzumura, T., & Hirao, K. (1999). A New Relativistic Scheme in Dirac–Kohn–Sham Theory. *Chemical Physics Letters*, 304(3-4), 271-277. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(99\)00304-8](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(99)00304-8)
- Natori, W. M. H., Daghofer, M., & Pereira, R. G. (2017). Dynamics of a $j = \frac{3}{2}$ quantum spin liquid. *Phys. Rev. B*, 96(12), 125109. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.96.125109>
- Neese, F., & Solomon, E. I. (1998). Calculation of Zero-Field Splittings, g-Values, and the Relativistic Nephelauxetic Effect in Transition Metal Complexes. Application to High-Spin Ferric Complexes. *Inorg. Chem.*, 37, 6568. <https://doi.org/10.1021/ic980948i>
- Pérez Torres, J. F. (2024). Relativistic Effects in Ligand Field Theory (I): Optical Properties of d^1 Atoms in O'_h Symmetry. *Inorg. Chem.*, 63, 15016. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.4c01771>
- Pérez-Torres, J. F. (2025). 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(17), 3844-3856. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.5c01052>
- Powell, R. E. (1968). The Electrons and the Nodes. *J. Chem. Educ.*, 45(9), 558. <https://doi.org/10.1021/ed045p558>
- Rotger, M., Boudon, V., & Selig, H. (1999). Absorption spectrum of the $a(E'_{2g}) \leftarrow X(G'_g)$ and $b(G'_g) \leftarrow X(G'_g)$ electronic transition of ReF_6 . *Spectrochim. Acta A*, 55, 1575. [https://doi.org/10.1016/S1386-1425\(98\)00338-2](https://doi.org/10.1016/S1386-1425(98)00338-2)
- Selig, H., Cafasso, F. A., Gruen, D. M., & Malm, J. G. (1962). Magnetic Susceptibility of ReF_6 . *J. Chem. Phys.*, 36, 3440. <https://doi.org/10.1063/1.1732477>
- Smith, D. W. (2011). Ligand Field Theory & Spectra. En *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*. John Wiley & Sons, Ltd. <https://doi.org/10.1002/9781119951438.eibc0113>

- Takayama, T., Chaloupka, J., Smerald, A., Khaliullin, G., & Takagi, H. (2021). Spin Orbit Entangled Electronic Phases in 4d and 5d Transition Metal Compounds. *Journal of the Physical Society of Japan*, 90(6), 062001. <https://doi.org/10.7566/JPSJ.90.062001>
- Tanabe, Y., & Sugano, S. (1954a). On the Absorption Spectra of Complex Ions. I. *Journal of the Physical Society of Japan*, 9(5), 753-766. <https://doi.org/10.1143/JPSJ.9.753>
- Tanabe, Y., & Sugano, S. (1954b). On the Absorption Spectra of Complex Ions. II. *Journal of the Physical Society of Japan*, 9(5), 766-779. <https://doi.org/10.1143/JPSJ.9.766>
- Tanabe, Y., & Sugano, S. (1956). On the Absorption Spectra of Complex Ions. III: The Calculation of the Crystalline Field Strength. *Journal of the Physical Society of Japan*, 11(8), 864-877. <https://doi.org/10.1143/JPSJ.11.864>
- Tovar-Olvera, M. A., Ruiz-Diaz, P., & Saubanère, M. (2022). Influence of local structural distortion on the magnetism of Na₂IrO₃ compounds. *Phys. Rev. B*, 105(9), 094413. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.105.094413>
- Van Vleck, J. H. (1932). Theory of the Variations in Paramagnetic Anisotropy Among Different Salts of the Iron Group. *Physical Review*, 41(2), 208-215. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.41.208>
- Van Vleck, J. H. (1978). Quantum Mechanics: The Key to Understanding Magnetism. *Science*, 201, 113. <https://doi.org/10.1126/science.201.4351.113>
- Wybourne, B. G. (1965). Use of Relativistic Wavefunctions in Crystal-Field Theory. *J. Chem. Phys.*, 43, 4506. <https://doi.org/10.1063/1.1696724>

Apéndice A Código para la generación de densidades atómicas $\rho_{d_{3/2}, d_{5/2}}$

Este código genera las representaciones gráficas 2D y 3D de las densidades de probabilidad angular para los espinores atómicos $d_{3/2}$ y $d_{5/2}$.

```
import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt
from matplotlib import rcParams

# Configuración de estilo para gráficas científicas
rcParams['font.family'] = 'serif'
rcParams['mathtext.fontset'] = 'cm'
rcParams['axes.labelsize'] = 12

# Parámetros globales
Nf = 0.999
Ng = 1 - Nf

# Definición de funciones de densidad
def densidad_d32_pm32(theta, phi):
    """Densidad para  $d_{3/2, \pm 3/2}$ ."""
    sin_theta = np.sin(theta)
    rho_f = (3 / (8 * np.pi)) * sin_theta**2
    rho_g = (3 / (8 * np.pi)) * sin_theta**2
    return Nf * rho_f + Ng * rho_g

def densidad_d32_pm12(theta, phi):
    """Densidad para  $d_{3/2, \pm 1/2}$ ."""
    sin_theta = np.sin(theta)
    cos_theta = np.cos(theta)
```

```

rho_f = (1 / (8 * np.pi)) * (
    (3*cos_theta**2 - 1)**2 + 9*sin_theta**2*cos_theta**2
)
rho_g = (1 / (2 * np.pi)) * ((1/4)*sin_theta**2 + cos_theta**2)
return Nf * rho_f + Ng * rho_g

def densidad_d52_pm12(theta, phi):
    """Densidad para  $d_{\{5/2, \pm 1/2\}}$ ."""
    sin_theta = np.sin(theta)
    cos_theta = np.cos(theta)
    rho_f = (3 / (4 * np.pi)) * (
        (1/4)*(3*cos_theta**2 - 1)**2 + sin_theta**2*cos_theta**2
    )
    rho_g = (3 / (16 * np.pi)) * (
        (5*cos_theta**3 - 3*cos_theta)**2 +
        sin_theta**2*(5*cos_theta**2 - 1)**2
    )
    return Nf * rho_f + Ng * rho_g

def densidad_d52_pm32(theta, phi):
    """Densidad para  $d_{\{5/2, \pm 3/2\}}$ ."""
    sin_theta = np.sin(theta)
    cos_theta = np.cos(theta)
    rho_f = (3 / (2 * np.pi)) * (
        sin_theta**2*cos_theta**2 + (1/16)*sin_theta**4
    )
    rho_g = (3 / (32 * np.pi)) * (
        sin_theta**2*(5*cos_theta**2 - 1)**2 + 25*cos_theta**2*sin_theta**4
    )

```

```

    return Nf * rho_f + Ng * rho_g

def densidad_d52_pm52(theta, phi):
    """Densidad para  $d_{5/2, \pm 5/2}$ ."""
    sin_theta = np.sin(theta)
    rho_f = (15 / (32 * np.pi)) * sin_theta**4
    rho_g = (15 / (32 * np.pi)) * sin_theta**4
    return Nf * rho_f + Ng * rho_g

# Gráficas 2D
theta_vals = np.linspace(0, np.pi, 500)

# Gráfica 2D para  $j = 3/2$ 
fig_2d_32, ax_2d_32 = plt.subplots(figsize=(7, 5))

rho1 = densidad_d32_pm32(theta_vals, 0)
rho2 = densidad_d32_pm12(theta_vals, 0)

ax_2d_32.plot(theta_vals, rho1, lw=3, color='#FF6B6B',
               label=r' $d_{3/2, \pm 3/2}$ ')
ax_2d_32.plot(theta_vals, rho2, lw=3, color='#4ECDC4',
               label=r' $d_{3/2, \pm 1/2}$ ')
ax_2d_32.tick_params(axis='both', which='major',
                     labelsize=20, width=2, length=8)

# Configuración de ejes
ax_2d_32.set_xlabel(r' $\theta$  (rad)', fontsize=26, labelpad=10)
ax_2d_32.set_ylabel(r' $\rho(\theta)$ ', fontsize=26, labelpad=10)
ax_2d_32.set_xlim(0, np.pi)

```

```

ax_2d_32.set_xticks([0, np.pi/2, np.pi])
ax_2d_32.set_xticklabels(['0', r'$\pi/2$', r'$\pi$'])

# Configurar ticks del eje y
y_min_32, y_max_32 = ax_2d_32.get_ylim()
ax_2d_32.set_yticks([y_min_32, (y_min_32 + y_max_32)/2, y_max_32])
ax_2d_32.set_yticklabels([
    f'{y_min_32:.2f}',
    f'{(y_min_32+ y_max_32)/2:.2f}',
    f'{y_max_32:.2f}'
])

ax_2d_32.legend(fontsize=20, loc='upper_right')
plt.tight_layout()
plt.savefig('biespinores-d32.pdf', format='pdf', bbox_inches='tight')
plt.savefig('biespinores-d32.jpg', format='jpg', dpi=300, bbox_inches='tight')
plt.show()

# Gráfica 2D para j = 5/2
fig_2d_52, ax_2d_52 = plt.subplots(figsize=(7, 5))

rho3 = densidad_d52_pm12(theta_vals, 0)
rho4 = densidad_d52_pm32(theta_vals, 0)
rho5 = densidad_d52_pm52(theta_vals, 0)

ax_2d_52.plot(theta_vals, rho3, lw=4, color='#1E88E5',
              label=r'$d_{5/2, \pm 1/2}$')
ax_2d_52.plot(theta_vals, rho4, lw=4, color='#26A69A',
              label=r'$d_{5/2, \pm 3/2}$')

```

```

ax_2d_52.plot(theta_vals, rho5, lw=4, color='#004D40',
              label=r'$d_{5/2, \pm 5/2}$')
ax_2d_52.tick_params(axis='both', which='major',
                    labelsiz=20, width=2, length=8)

# Configuración de ejes
ax_2d_52.set_xlabel(r'$\theta$(rad)', fontsize=26, labelpad=10)
ax_2d_52.set_ylabel(r'$\rho(\theta)$', fontsize=26, labelpad=10)
ax_2d_52.set_xlim(0, np.pi)
ax_2d_52.set_xticks([0, np.pi/2, np.pi])
ax_2d_52.set_xticklabels(['0', r'$\pi/2$', r'$\pi$'])

# Configurar ticks del eje y
y_min_52, y_max_52 = ax_2d_52.get_ylim()
ax_2d_52.set_yticks([y_min_52, (y_min_52 + y_max_52)/2, y_max_52])
ax_2d_52.set_yticklabels([
    f'{y_min_52:.2f}',
    f'{(y_min_52+y_max_52)/2:.2f}',
    f'{y_max_52:.2f}'
])

ax_2d_52.legend(fontsize=15, loc='upper_right')
plt.tight_layout()
plt.savefig('biespinores-d52.pdf', format='pdf', bbox_inches='tight')
plt.savefig('biespinores-d52.jpg', format='jpg', dpi=300, bbox_inches='tight')
plt.show()

# Gráficas 3D
# Crear malla de coordenadas esféricas

```

```

phi_3d = np.linspace(0, 2*np.pi, 80)
theta_3d = np.linspace(0, np.pi, 80)
phi_grid, theta_grid = np.meshgrid(phi_3d, theta_3d)

# Gráfica 3D - Espinores  $j = 3/2$ 
fig_j32 = plt.figure(figsize=(12, 5))

# Subplot 1:  $d_{\{3/2, \pm 3/2\}}$ 
ax1 = fig_j32.add_subplot(121, projection='3d')
densidad_1 = densidad_d32_pm32(theta_grid, phi_grid)
radius_1 = np.abs(densidad_1)
radius_1 = radius_1 / np.max(radius_1) * 0.8

x1 = radius_1 * np.sin(theta_grid) * np.cos(phi_grid)
y1 = radius_1 * np.sin(theta_grid) * np.sin(phi_grid)
z1 = radius_1 * np.cos(theta_grid)

surf1 = ax1.plot_surface(x1, y1, z1, color='#D8BFD8',
                        rstride=2, cstride=2, linewidth=0,
                        antialiased=True, alpha=0.9, shade=True)

ax1.set_title(r'$d_{\{3/2, \pm 3/2\}}$', fontsize=35, pad=20)
ax1.set_xticks([])
ax1.set_yticks([])
ax1.set_zticks([])
ax1.grid(False)

# Configurar planos de fondo
ax1.xaxis.pane.fill = False

```



```

ax1.yaxis.pane.fill = False
ax1.zaxis.pane.fill = False
ax1.xaxis.pane.set_edgecolor('lightgray')
ax1.yaxis.pane.set_edgecolor('lightgray')
ax1.zaxis.pane.set_edgecolor('lightgray')
ax1.xaxis.line.set_color('white')
ax1.yaxis.line.set_color('white')
ax1.zaxis.line.set_color('white')

ax1.set_box_aspect([1, 1, 1])
ax1.view_init(elev=25, azim=45)

# Subplot 2:  $d_{3/2, \pm 1/2}$ 
ax2 = fig_j32.add_subplot(122, projection='3d')
densidad_2 = densidad_d32_pm12(theta_grid, phi_grid)
radius_2 = np.abs(densidad_2)
radius_2 = radius_2 / np.max(radius_2) * 0.8

x2 = radius_2 * np.sin(theta_grid) * np.cos(phi_grid)
y2 = radius_2 * np.sin(theta_grid) * np.sin(phi_grid)
z2 = radius_2 * np.cos(theta_grid)

surf2 = ax2.plot_surface(x2, y2, z2, color='#D8BFD8',
                        rstride=2, cstride=2, linewidth=0,
                        antialiased=True, alpha=0.9, shade=True)

ax2.set_title(r'$d_{3/2, \pm 1/2}$', fontsize=35, pad=20)
ax2.set_xticks([])
ax2.set_yticks([])

```

```

ax2.set_zticks([])
ax2.grid(False)

ax2.xaxis.pane.fill = False
ax2.yaxis.pane.fill = False
ax2.zaxis.pane.fill = False
ax2.xaxis.pane.set_edgecolor('lightgray')
ax2.yaxis.pane.set_edgecolor('lightgray')
ax2.zaxis.pane.set_edgecolor('lightgray')
ax2.xaxis.line.set_color('white')
ax2.yaxis.line.set_color('white')
ax2.zaxis.line.set_color('white')

ax2.set_box_aspect([1, 1, 1])
ax2.view_init(elev=25, azimuth=45)

plt.tight_layout()
plt.savefig('espinores_d32_3d.pdf', format='pdf', bbox_inches='tight', dpi=300)
plt.savefig('espinores_d32_3d.jpg', format='jpg', dpi=300, bbox_inches='tight')
plt.show()

# Gráfica 3D - Espinores  $j = 5/2$ 
fig_j52 = plt.figure(figsize=(16, 5))

# Subplot 1:  $d_{\{5/2, \pm 1/2\}}$ 
ax1 = fig_j52.add_subplot(131, projection='3d')
densidad_1 = densidad_d52_pm12(theta_grid, phi_grid)
radius_1 = np.abs(densidad_1)
radius_1 = radius_1 / np.max(radius_1) * 0.8

```

```

x1 = radius_1 * np.sin(theta_grid) * np.cos(phi_grid)
y1 = radius_1 * np.sin(theta_grid) * np.sin(phi_grid)
z1 = radius_1 * np.cos(theta_grid)

surf1 = ax1.plot_surface(x1, y1, z1, color='#7FFFD4',
                        rstride=2, cstride=2, linewidth=0,
                        antialiased=True, alpha=0.9, shade=True)

ax1.set_title(r'$d_{5/2, \pm 1/2}$', fontsize=43, pad=20)
ax1.set_xticks([])
ax1.set_yticks([])
ax1.set_zticks([])
ax1.grid(False)

ax1.xaxis.pane.fill = False
ax1.yaxis.pane.fill = False
ax1.zaxis.pane.fill = False
ax1.xaxis.pane.set_edgecolor('lightgray')
ax1.yaxis.pane.set_edgecolor('lightgray')
ax1.zaxis.pane.set_edgecolor('lightgray')
ax1.xaxis.line.set_color('white')
ax1.yaxis.line.set_color('white')
ax1.zaxis.line.set_color('white')

ax1.set_box_aspect([1, 1, 1])
ax1.view_init(elev=25, azim=45)

# Subplot 2:  $d_{5/2, \pm 3/2}$ 

```

```
ax2 = fig_j52.add_subplot(132, projection='3d')
densidad_2 = densidad_d52_pm32(theta_grid, phi_grid)
radius_2 = np.abs(densidad_2)
radius_2 = radius_2 / np.max(radius_2) * 0.8

x2 = radius_2 * np.sin(theta_grid) * np.cos(phi_grid)
y2 = radius_2 * np.sin(theta_grid) * np.sin(phi_grid)
z2 = radius_2 * np.cos(theta_grid)

surf2 = ax2.plot_surface(x2, y2, z2, color='#7FFFD4',
                        rstride=2, cstride=2, linewidth=0,
                        antialiased=True, alpha=0.9, shade=True)

ax2.set_title(r'$d_{5/2, \pm 3/2}$', fontsize=43, pad=20)
ax2.set_xticks([])
ax2.set_yticks([])
ax2.set_zticks([])
ax2.grid(False)

ax2.xaxis.pane.fill = False
ax2.yaxis.pane.fill = False
ax2.zaxis.pane.fill = False
ax2.xaxis.pane.set_edgecolor('lightgray')
ax2.yaxis.pane.set_edgecolor('lightgray')
ax2.zaxis.pane.set_edgecolor('lightgray')
ax2.xaxis.line.set_color('white')
ax2.yaxis.line.set_color('white')
ax2.zaxis.line.set_color('white')
```

```
ax2.set_box_aspect([1, 1, 1])
ax2.view_init(elev=25, azim=45)

# Subplot 3:  $d_{5/2, \pm 5/2}$ 
ax3 = fig_j52.add_subplot(133, projection='3d')
densidad_3 = densidad_d52_pm52(theta_grid, phi_grid)
radius_3 = np.abs(densidad_3)
radius_3 = radius_3 / np.max(radius_3) * 0.8

x3 = radius_3 * np.sin(theta_grid) * np.cos(phi_grid)
y3 = radius_3 * np.sin(theta_grid) * np.sin(phi_grid)
z3 = radius_3 * np.cos(theta_grid)

surf3 = ax3.plot_surface(x3, y3, z3, color='#7FFFD4',
                        rstride=2, cstride=2, linewidth=0,
                        antialiased=True, alpha=0.9, shade=True)

ax3.set_title(r' $d_{5/2, \pm 5/2}$ $', fontsize=43, pad=20)
ax3.set_xticks([])
ax3.set_yticks([])
ax3.set_zticks([])
ax3.grid(False)

ax3.xaxis.pane.fill = False
ax3.yaxis.pane.fill = False
ax3.zaxis.pane.fill = False
ax3.xaxis.pane.set_edgecolor('lightgray')
ax3.yaxis.pane.set_edgecolor('lightgray')
ax3.zaxis.pane.set_edgecolor('lightgray')
```

```

ax3.xaxis.line.set_color('white')
ax3.yaxis.line.set_color('white')
ax3.zaxis.line.set_color('white')

ax3.set_box_aspect([1, 1, 1])
ax3.view_init(elev=25, azim=45)

plt.tight_layout()
plt.savefig('espinores_d52_3d.pdf', format='pdf', bbox_inches='tight', dpi=300)
plt.savefig('espinores_d52_3d.jpg', format='jpg', dpi=300, bbox_inches='tight')
plt.show()

```

Apéndice B Código para la generación de densidad $1\gamma_8^{a,b}$

Este código genera las representaciones gráficas 2D y 3D de las densidades de probabilidad angular para el espinor $1\gamma_8^{a,b}$.

```

import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt
from matplotlib import rcParams
from scipy.integrate import dblquad

# Configuración de estilo para gráficas científicas
rcParams['font.family'] = 'serif'
rcParams['mathtext.fontset'] = 'cm'
rcParams['axes.labelsize'] = 12
rcParams['axes.titlesize'] = 14

# Definición de parámetros de normalización
Nf1 = 0.999

```

Nf2 = 0.999

Nf3 = 0.999

Ng1 = 1 - Nf1

Ng2 = 1 - Nf2

Ng3 = 1 - Nf3

Definición de coeficientes ($a = x_{\{+\}}$, $b = x_{\{+\}}x'_{\{+\}}$)

a = -0.581777

b = 0.813348

def densidad_1gamma8ab(theta, phi):

"""

Función para integración. Incluye el factor sin(theta) para la

correcta normalización en coordenadas esféricas.

"""

sin_theta = np.sin(theta)

cos_theta = np.cos(theta)

sin2 = sin_theta**2

cos2 = cos_theta**2

cos3 = cos_theta**3

cos4 = cos_theta**4

Términos de la función

term_1 = (a)**2 * ((3 / (4 * np.pi)) * (
 (1/4)*(3*cos2 - 1)**2 + sin2*cos2
))

term_2 = (b)**2 * (1 / (8 * np.pi)) * (
 (3*cos2 - 1)**2 + 9*sin2*cos2

```

)

term_3 = ((a)*(b)) * (np.sqrt(6) / (4 * np.pi)) * (
    (1/2)*(3*cos2 - 1)**2 - 3*sin2*cos2
)

term_4 = (a)**2 * (3 / (16 * np.pi)) * (
    (5*cos3 - 3*cos_theta)**2 + sin2*(5*cos2 - 1)**2
)

term_5 = (b)**2 * (1 / (2 * np.pi)) * (cos2 + (1/4)*sin2)
term_6 = ((a)*(b)) * (np.sqrt(6) / (4 * np.pi)) * (
    (5*cos4 - 3*cos2) - (1/2) * (5*cos2*sin2 - sin2)
)

# Combinación multiplicada por sin(theta) para la integración
g8 = (Nf1*term_1 + Nf2*term_2 + Nf3*term_3 +
      Ng1*term_4 + Ng2*term_5 + Ng3*term_6) * sin_theta

return g8

def densidad_1gamma8ab_pura(theta, phi):
    """
    Función para la visualización 3D. No incluye el factor sin(theta).
    """
    sin_theta = np.sin(theta)
    cos_theta = np.cos(theta)
    sin2 = sin_theta**2
    cos2 = cos_theta**2
    cos3 = cos_theta**3
    cos4 = cos_theta**4

    # Términos de la función

```



```

term_1 = (a)**2 * ((3 / (4 * np.pi)) * (
    (1/4)*(3*cos2 - 1)**2 + sin2*cos2
))
term_2 = (b)**2 * (1 / (8 * np.pi)) * (
    (3*cos2 - 1)**2 + 9*sin2*cos2
)
term_3 = ((a)*(b)) * (np.sqrt(6) / (4 * np.pi)) * (
    (1/2)*(3*cos2 - 1)**2 - 3*sin2*cos2
)
term_4 = (a)**2 * (3 / (16 * np.pi)) * (
    (5*cos3 - 3*cos_theta)**2 + sin2*(5*cos2 - 1)**2
)
term_5 = (b)**2 * (1 / (2 * np.pi)) * (cos2 + (1/4)*sin2)
term_6 = ((a)*(b)) * (np.sqrt(6) / (4 * np.pi)) * (
    (5*cos4 - 3*cos2) - (1/2) * (5*cos2*sin2 - sin2)
)

# Combinación sin multiplicar por sin(theta)
g8_pura = (Nf1*term_1 + Nf2*term_2 + Nf3*term_3 +
    Ng1*term_4 + Ng2*term_5 + Ng3*term_6)

return g8_pura

# Verificación de normalización
result, error = dblquad(densidad_1gamma8ab, 0, 2*np.pi, 0, np.pi)
print(f"Integral_doble_(dblquad):_{result:.6f},_Error:_{error:.2e}")

# Gráfica 2D
theta_vals_2d = np.linspace(0, np.pi, 200)
fig_2d, ax_2d = plt.subplots(figsize=(8, 6))

```

```

# La densidad no depende de phi, se grafica una sola curva
densidad_2d = densidad_1gamma8ab_pura(theta_vals_2d, 0)
ax_2d.plot(theta_vals_2d, densidad_2d, color='#FF007F', linewidth=3)

# Texto en la esquina superior izquierda
ax_2d.text(0.02, 0.98, r'$1\gamma_8^{a,b}$', transform=ax_2d.transAxes,
          fontsize=20, verticalalignment='top',
          bbox=dict(boxstyle='round', facecolor='white', alpha=0.8))

# Configuración de los ejes
ax_2d.set_xlabel(r'$\theta$(rad)', fontsize=26, labelpad=10)
ax_2d.set_ylabel(r'$\rho(\theta)$', fontsize=26, labelpad=10)
ax_2d.set_xlim(0, np.pi)
ax_2d.set_xticks([0, np.pi/4, np.pi/2, 3*np.pi/4, np.pi])
ax_2d.set_xticklabels(['0', r'$\pi/4$', r'$\pi/2$',
                      r'$3\pi/4$', r'$\pi$'])
ax_2d.tick_params(axis='both', which='major',
                  labelsize=26, width=2, length=8)

plt.tight_layout()

# Guardar gráfica 2D
fig_2d.savefig('densidad_1gamma8ab_pura_2d.pdf',
               format='pdf', bbox_inches='tight')
fig_2d.savefig('densidad_1gamma8ab_pura_2d.jpg',
               format='jpg', dpi=300, bbox_inches='tight')
plt.show()

```

```
# Gráfica 3D - Representación esférica completa
phi_3d = np.linspace(0, 2*np.pi, 200)
theta_3d = np.linspace(0, np.pi, 200)
phi_grid, theta_grid = np.meshgrid(phi_3d, theta_3d)

# Calcular densidad para visualización 3D
radius = densidad_1gamma8ab_pura(theta_grid, phi_grid)

# Convertir a coordenadas cartesianas
x = radius * np.sin(theta_grid) * np.cos(phi_grid)
y = radius * np.sin(theta_grid) * np.sin(phi_grid)
z = radius * np.cos(theta_grid)

fig_3d = plt.figure(figsize=(10, 8))
ax_3d = fig_3d.add_subplot(111, projection='3d')

# Superficie gráfica
surf = ax_3d.plot_surface(x, y, z, color='#FFC0CB',
                          rstride=1, cstride=1, linewidth=0,
                          antialiased=True, alpha=0.9, shade=True)

# Configuración de ejes
ax_3d.set_xticks([])
ax_3d.set_yticks([])
ax_3d.set_zticks([])
ax_3d.grid(False)

# Estilo de los planos
ax_3d.xaxis.pane.fill = False
```

```
ax_3d.yaxis.pane.fill = False
ax_3d.zaxis.pane.fill = False
ax_3d.xaxis.pane.set_edgecolor('lightgray')
ax_3d.yaxis.pane.set_edgecolor('lightgray')
ax_3d.zaxis.pane.set_edgecolor('lightgray')

# Ocultar líneas de los ejes
ax_3d.xaxis.line.set_color('white')
ax_3d.yaxis.line.set_color('white')
ax_3d.zaxis.line.set_color('white')

# Ajustar aspecto de la caja
ax_3d.set_box_aspect([1, 1, 1])

# Vista inicial
ax_3d.view_init(elev=30, azimuth=45)

# Ocultar ejes completamente
ax_3d.set_axis_off()
plt.tight_layout()

# Guardar gráfica 3D
fig_3d.savefig('lg8ab.pdf', format='pdf', bbox_inches='tight')
fig_3d.savefig('densidad_1gamma8ab_pura_3d.jpg',
               format='jpg', dpi=300, bbox_inches='tight')
plt.show()
```

Apéndice C Código para la generación de densidad $1\gamma_8^{c,d}$

Este código genera las representaciones gráficas 2D y 3D de las densidades de probabilidad angular para el espinor $1\gamma_8^{c,d}$.

```
import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt
from matplotlib import rcParams
from scipy.integrate import dblquad

# Configuración de estilo para gráficas científicas
rcParams['font.family'] = 'serif'
rcParams['mathtext.fontset'] = 'cm'
rcParams['axes.labelsize'] = 12
rcParams['axes.titlesize'] = 14

# Definición de parámetros de normalización
Nf_minus_minus = 0.999 #  $N_f^{--}$ 
Nf_plus_plus = 0.999 #  $N_f^{++}$ 
Nf_minus_plus = 0.999 #  $N_f^{+-}$ 

Ng_minus_minus = 1 - Nf_minus_minus
Ng_plus_plus = 1 - Nf_plus_plus
Ng_minus_plus = 1 - Nf_minus_plus

# Definición de coeficientes ( $a = x_{-}$ ,  $b = x'_{-}x_{-}$ )
a = -0.581777
b = 0.813348

def densidad_1gamma8cd(theta, phi):
```

```

"""
Función de densidad para  $18^{\{c,d\}}$ .
Incluye la dependencia en  $\theta$  y  $\phi$ .
"""

# Términos con  $N_f$ 
term1 = (a**2) * (
    (25/(64*np.pi)) * np.sin(theta)**4 +
    (1/(4*np.pi)) * np.sin(theta)**2 * np.cos(theta)**2 +
    (1/(64*np.pi)) * np.sin(theta)**4 +
    (5/(32*np.pi)) * np.sin(theta)**4 * np.cos(4*phi)
) * Nf_minus_minus

term2 = (b**2) * (
    (3/(8*np.pi)) * np.sin(theta)**2
) * Nf_plus_plus

term3 = (a*b) * (
    (5*np.sqrt(6)/(16*np.pi)) * np.sin(theta)**4 * np.cos(4*phi) +
    (np.sqrt(6)/(16*np.pi)) * np.sin(theta)**4 -
    (np.sqrt(6)/(4*np.pi)) * np.sin(theta)**2 * np.cos(theta)**2
) * Nf_minus_plus

# Términos con  $N_g$ 
term4 = (a**2) * (
    (25/(64*np.pi)) * np.sin(theta)**4 +
    (1/(64*np.pi)) * np.sin(theta)**2 * (5*np.cos(theta)**2 - 1)**2 +
    (25/(64*np.pi)) * np.cos(theta)**2 * np.sin(theta)**4 +
    (5/(32*np.pi)) * np.sin(theta)**4 * np.cos(4*phi)
) * Ng_minus_minus

```

```

term5 = (b**2) * (
    (3/(8*np.pi)) * np.sin(theta)**2
) * Ng_plus_plus

term6 = (a*b) * (
    (5*np.sqrt(6)/(16*np.pi)) * np.sin(theta)**4 * np.cos(4*phi) -
    (np.sqrt(6)/(16*np.pi)) * np.sin(theta)**2 * (5*np.cos(theta)**2 - 1)
) * Ng_minus_plus

return term1 + term2 + term3 + term4 + term5 + term6

# Verificación de normalización
def integrando_con_factor(theta, phi):
    """Integrando_incluyendo_el_factor_sin(theta)_para_la_normalización."""
    return densidad_1gamma8cd(theta, phi) * np.sin(theta)

result, error = dblquad(integrando_con_factor, 0, 2*np.pi, 0, np.pi,
                        epsabs=1e-12, epsrel=1e-12)
print(f"Integral_doble_(dblquad):_{result:.6f},_Error:_{error:.2e}")

# Gráfica 2D
fig, ax = plt.subplots(figsize=(8, 6))

# Rango de theta (variable independiente en el eje x)
theta = np.linspace(0, np.pi, 500)

# Valores fijos de phi (tres curvas diferentes)
phi_valores = [0.0, np.pi/4, np.pi/3]

```

```

colores = ['#0047AB', '#FF007F', '#028A0F']
etiquetas = [r'$\phi=\pi/4$', r'$\phi=\pi/2$', r'$\phi=\pi/3$']

# Graficar las tres curvas en la misma figura
for i, phi in enumerate(phi_valores):
    densidad = densidad_lgamma8cd(theta, phi)
    ax.plot(theta, densidad, color=colores[i],
            linewidth=2.5, label=etiquetas[i])

# Configuración de la gráfica
ax.set_xlabel(r'$\theta$ (rad)', fontsize=26, labelpad=10)
ax.set_ylabel(r'$\rho(\theta, \phi)$', fontsize=26, labelpad=10)
ax.set_xlim(0, np.pi)
ax.set_xticks([0, np.pi/4, np.pi/2, 3*np.pi/4, np.pi])
ax.set_xticklabels(['0', r'$\pi/4$', r'$\pi/2$',
                    r'$3\pi/4$', r'$\pi$'])
ax.tick_params(axis='both', which='major',
               labelsiz=26, width=3, length=8)

# Leyenda
ax.legend(fontsize=17, loc='upper_right', framealpha=0.9)

# Etiqueta de la función en la esquina superior izquierda
ax.text(0.02, 0.98, r'$1\gamma_8^{c,d}$', transform=ax.transAxes,
        fontsize=20, verticalalignment='top',
        bbox=dict(boxstyle='round', facecolor='white', alpha=0.8))

plt.tight_layout()
plt.savefig('lgamma8cd_densidad_vs_theta.pdf',

```



```
        format='pdf', bbox_inches='tight')
plt.savefig('1gamma8cd_densidad_vs_theta.jpg',
           format='jpg', dpi=300, bbox_inches='tight')
plt.show()

# Gráfica 3D - Representación esférica completa
phi_3d = np.linspace(0, 2*np.pi, 200)
theta_3d = np.linspace(0, np.pi, 200)
phi_grid, theta_grid = np.meshgrid(phi_3d, theta_3d)

# Calcular densidad con dependencia de phi
densidad_completa = densidad_1gamma8cd(theta_grid, phi_grid)

radio = np.abs(densidad_completa)
radio = radio / np.max(radio) * 1.5 # Normalización para visualización

# Convertir a coordenadas cartesianas
x = radio * np.sin(theta_grid) * np.cos(phi_grid)
y = radio * np.sin(theta_grid) * np.sin(phi_grid)
z = radio * np.cos(theta_grid)

# Crear figura 3D
fig_3d = plt.figure(figsize=(10, 8))
ax_3d = fig_3d.add_subplot(111, projection='3d')

# Graficar superficie 3D
surf = ax_3d.plot_surface(x, y, z, color='#FFC0CB',
                        rstride=1, cstride=1, linewidth=0,
                        antialiased=True, alpha=0.9, shade=True)
```

```
# Configuración de ejes
ax_3d.grid(False)
ax_3d.set_xticks([])
ax_3d.set_yticks([])
ax_3d.set_zticks([])

# Configurar aspecto
max_range = 1.0
ax_3d.set_xlim(-max_range, max_range)
ax_3d.set_ylim(-max_range, max_range)
ax_3d.set_zlim(-max_range, max_range)
ax_3d.set_box_aspect([1, 1, 1])

# Vista
ax_3d.view_init(elev=30, azim=45)

# Estilo de los planos
ax_3d.xaxis.pane.fill = False
ax_3d.yaxis.pane.fill = False
ax_3d.zaxis.pane.fill = False
ax_3d.xaxis.pane.set_edgecolor('k')
ax_3d.yaxis.pane.set_edgecolor('k')
ax_3d.zaxis.pane.set_edgecolor('k')
ax_3d.xaxis.pane.set_alpha(0.1)
ax_3d.yaxis.pane.set_alpha(0.1)
ax_3d.zaxis.pane.set_alpha(0.1)

# Ocultar ejes
```

```

ax_3d.set_axis_off()
plt.tight_layout()

# Guardar gráfica 3D
plt.savefig('lg8cd.pdf', format='pdf', bbox_inches='tight', dpi=300)
plt.savefig('lgamma8cd_3d_con_phi_nueva.jpg',
            format='jpg', dpi=300, bbox_inches='tight')
plt.show()

```

Apéndice D Código para la generación de densidad $\gamma_7^{a,b}$

Este código genera las representaciones gráficas 2D y 3D de las densidades de probabilidad angular para el espinor $\gamma_7^{a,b}$.

```

import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt
from matplotlib import rcParams
from scipy.integrate import dblquad

# Configuración de estilo para gráficas científicas
rcParams['font.family'] = 'serif'
rcParams['mathtext.fontset'] = 'cm'
rcParams['axes.labelsize'] = 12
rcParams['axes.titlesize'] = 14

# Definición de parámetros de normalización
Nf = 0.999 #  $N_f^{--}$ 
Ng = 1 - Nf #  $N_g^{--}$ 

def densidad_gamma7(theta, phi):

```

```

"""
Función para integración. Incluye el factor sin(theta) para la
correcta normalización en coordenadas esféricas.
"""

# Términos trigonométricos
sin_theta = np.sin(theta)
cos_theta = np.cos(theta)
sin2_theta = sin_theta**2
cos2_theta = cos_theta**2
cos_4phi = np.cos(4*phi)
sin4_theta = sin_theta**4

# Parte Nf
term_Nf = (5 * sin2_theta / (4 * np.pi)) * (
    cos2_theta + (1/8)*sin2_theta - (1/8)*sin2_theta*cos_4phi
) * Nf

# Parte Ng
term_Ng = (5 * sin2_theta / (32 * np.pi)) * (
    (1/2)*(5*cos2_theta - 1)**2 +
    13*cos2_theta*sin2_theta -
    sin2_theta*cos_4phi +
    (1/2)*sin4_theta
) * Ng

g7 = (term_Nf + term_Ng) * np.sin(theta)
return g7

def densidad_gamma7_pura(theta, phi):

```

```

"""
Función para la visualización 3D. No incluye el factor sin(theta).
"""

sin_theta = np.sin(theta)
cos_theta = np.cos(theta)
sin2_theta = sin_theta**2
cos2_theta = cos_theta**2
cos_4phi = np.cos(4*phi)
sin4_theta = sin_theta**4

term_Nf = (5 * sin2_theta / (4 * np.pi)) * (
    cos2_theta + (1/8)*sin2_theta - (1/8)*sin2_theta*cos_4phi
) * Nf

term_Ng = (5 * sin2_theta / (32 * np.pi)) * (
    (1/2)*(5*cos2_theta - 1)**2 +
    13*cos2_theta*sin2_theta -
    sin2_theta*cos_4phi +
    (1/2)*sin4_theta
) * Ng

g7_pura = term_Nf + term_Ng
return g7_pura

# Verificación de normalización
result, error = dblquad(densidad_gamma7, 0, 2*np.pi, 0, np.pi)
print(f"Integral_doble(dblquad): {result:.6f}, Error: {error:.2e}")

# Gráfica 2D

```

```

theta_vals_2d = np.linspace(0, np.pi, 500)
phi_values_2d = [0, np.pi/4, np.pi/3]
colors_2d = ['#0047AB', '#FF007F', '#028A0F']
labels_2d = [r'$\phi_{\square}=0$', r'$\phi_{\square}=\pi/4$', r'$\phi_{\square}=\pi/3$']

fig_2d, ax_2d = plt.subplots(figsize=(8, 6))

for i, (phi_val, color, label) in enumerate(
    zip(phi_values_2d, colors_2d, labels_2d)
):
    densidad_2d = densidad_gamma7_pura(theta_vals_2d, phi_val)
    ax_2d.plot(theta_vals_2d, densidad_2d,
               color=color, linewidth=2, label=label)

# Configuración de la gráfica
ax_2d.set_xlim(0, np.pi)
ax_2d.set_ylim(0, 0.14)
ax_2d.set_xticks([0, np.pi/4, np.pi/2, 3*np.pi/4, np.pi])
ax_2d.set_xticklabels(['0', r'$\pi/4$', r'$\pi/2$',
                      r'$3\pi/4$', r'$\pi$'])
ax_2d.set_xlabel(r'$\theta_{\square}(\text{rad})$', fontsize=26, labelpad=10)
ax_2d.set_ylabel(r'$\rho(\theta, \phi)_{\square}$', fontsize=26, labelpad=10)
ax_2d.tick_params(axis='both', which='major',
                  labelsize=26, width=3, length=8)

# Etiqueta de la función en la esquina superior izquierda
ax_2d.text(0.02, 0.97, r'$\gamma_7^{\{a,b\}}$', transform=ax_2d.transAxes,
          fontsize=26, verticalalignment='top',
          bbox=dict(boxstyle='round', facecolor='white', alpha=0.8))

```



```
        antialiased=True, alpha=0.9, shade=True)

# Configuración de ejes
ax_3d.set_xticks([])
ax_3d.set_yticks([])
ax_3d.set_zticks([])
ax_3d.grid(False)

# Estilo de los planos
ax_3d.xaxis.pane.fill = False
ax_3d.yaxis.pane.fill = False
ax_3d.zaxis.pane.fill = False
ax_3d.xaxis.pane.set_edgecolor('lightgray')
ax_3d.yaxis.pane.set_edgecolor('lightgray')
ax_3d.zaxis.pane.set_edgecolor('lightgray')

# Ocultar líneas de los ejes
ax_3d.xaxis.line.set_color('white')
ax_3d.yaxis.line.set_color('white')
ax_3d.zaxis.line.set_color('white')

# Ajustar aspecto de la caja
ax_3d.set_box_aspect([np.ptp(x), np.ptp(y), np.ptp(z)])

# Vista inicial
ax_3d.view_init(elev=30, azim=45)

# Ocultar ejes completamente
ax_3d.set_axis_off()
```



```
plt.tight_layout()

# Guardar gráfica 3D
fig_3d.savefig('g7ab.pdf', format='pdf', bbox_inches='tight')
fig_3d.savefig('densidad_gamma7_pura_3d.jpg',
               format='jpg', dpi=300, bbox_inches='tight')
plt.show()
```

Apéndice E Código para la generación de densidad $2\gamma_8^{a,b}$

Este código genera las representaciones gráficas 2D y 3D de las densidades de probabilidad angular para el espinor $2\gamma_8^{a,b}$.

```
import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt
from matplotlib import rcParams
from scipy.integrate import dblquad

# Configuración de estilo para gráficas científicas
rcParams['font.family'] = 'serif'
rcParams['mathtext.fontset'] = 'cm'
rcParams['axes.labelsize'] = 12
rcParams['axes.titlesize'] = 14

# Definición de parámetros de normalización
Nf1 = 0.999
Nf2 = 0.999
Nf3 = 0.999

Ng1 = 1 - Nf1
```

```
Ng2 = 1 - Nf2
```

```
Ng3 = 1 - Nf3
```

```
# Definición de coeficientes (a = x_{+}, b = x_{+}x'_{+})
```

```
a = 0.813348
```

```
b = 0.581777
```

```
def densidad_2gamma8ab(theta, phi):
```

```
    """
```

```
    Función para integración. Incluye el factor sin(theta) para la
```

```
    correcta normalización en coordenadas esféricas.
```

```
    """
```

```
    sin_theta = np.sin(theta)
```

```
    cos_theta = np.cos(theta)
```

```
    sin2 = sin_theta**2
```

```
    cos2 = cos_theta**2
```

```
    cos3 = cos_theta**3
```

```
    cos4 = cos_theta**4
```

```
# Términos de la función
```

```
term_1 = (a)**2 * ((3 / (4 * np.pi)) * (
```

```
    (1/4)*(3*cos2 - 1)**2 + sin2*cos2
```

```
))
```

```
term_2 = (b)**2 * (1 / (8 * np.pi)) * (
```

```
    (3*cos2 - 1)**2 + 9*sin2*cos2
```

```
)
```

```
term_3 = ((a)*(b)) * (np.sqrt(6) / (4 * np.pi)) * (
```

```
    (1/2)*(3*cos2 - 1)**2 - 3*sin2*cos2
```

```
)
```

```

term_4 = (a)**2 * (3 / (16 * np.pi)) * (
    (5*cos3 - 3*cos_theta)**2 + sin2*(5*cos2 - 1)**2
)
term_5 = (b)**2 * (1 / (2 * np.pi)) * (cos2 + (1/4)*sin2)
term_6 = ((a)*(b)) * (np.sqrt(6) / (4 * np.pi)) * (
    (5*cos4 - 3*cos2) - (1/2) * (5*cos2*sin2 - sin2)
)

# Combinación multiplicada por sin(theta) para la integración
g8 = (Nf1*term_1 + Nf2*term_2 + Nf3*term_3 +
      Ng1*term_4 + Ng2*term_5 + Ng3*term_6) * sin_theta
return g8

def densidad_2gamma8ab_pura(theta, phi):
    """
    Función para la visualización 3D. No incluye el factor sin(theta).
    """
    sin_theta = np.sin(theta)
    cos_theta = np.cos(theta)
    sin2 = sin_theta**2
    cos2 = cos_theta**2
    cos3 = cos_theta**3
    cos4 = cos_theta**4

    # Términos de la función
    term_1 = (a)**2 * ((3 / (4 * np.pi)) * (
        (1/4)*(3*cos2 - 1)**2 + sin2*cos2
    ))
    term_2 = (b)**2 * (1 / (8 * np.pi)) * (

```

```

        (3*cos2 - 1)**2 + 9*sin2*cos2
    )
    term_3 = ((a)*(b)) * (np.sqrt(6) / (4 * np.pi)) * (
        (1/2)*(3*cos2 - 1)**2 - 3*sin2*cos2
    )
    term_4 = (a)**2 * (3 / (16 * np.pi)) * (
        (5*cos3 - 3*cos_theta)**2 + sin2*(5*cos2 - 1)**2
    )
    term_5 = (b)**2 * (1 / (2 * np.pi)) * (cos2 + (1/4)*sin2)
    term_6 = ((a)*(b)) * (np.sqrt(6) / (4 * np.pi)) * (
        (5*cos4 - 3*cos2) - (1/2) * (5*cos2*sin2 - sin2)
    )

    # Combinación sin multiplicar por sin(theta)
    g8_pura = (Nf1*term_1 + Nf2*term_2 + Nf3*term_3 +
        Ng1*term_4 + Ng2*term_5 + Ng3*term_6)

    return g8_pura

# Verificación de normalización
result, error = dblquad(densidad_2gamma8ab, 0, 2*np.pi, 0, np.pi)
print(f"Integral_doble_(dblquad):_{result:.6f},_Error:_{error:.2e}")

# Gráfica 2D
theta_vals_2d = np.linspace(0, np.pi, 200)
fig_2d, ax_2d = plt.subplots(figsize=(8, 6))

# La densidad no depende de phi, se grafica una sola curva
densidad_2d = densidad_2gamma8ab_pura(theta_vals_2d, 0)
ax_2d.plot(theta_vals_2d, densidad_2d, color='#4F69C6', linewidth=3)

```

```

# Texto en la esquina superior izquierda
ax_2d.text(0.02, 0.98, r'$2\gamma_8^{\{a,b\}}$', transform=ax_2d.transAxes,
           fontsize=20, verticalalignment='top',
           bbox=dict(boxstyle='round', facecolor='white', alpha=0.8))

# Configuración de los ejes
ax_2d.set_xlabel(r'$\theta$(rad)', fontsize=26, labelpad=10)
ax_2d.set_ylabel(r'$\rho(\theta)$', fontsize=26, labelpad=10)
ax_2d.set_xlim(0, np.pi)
ax_2d.set_xticks([0, np.pi/4, np.pi/2, 3*np.pi/4, np.pi])
ax_2d.set_xticklabels(['0', r'$\pi/4$', r'$\pi/2$',
                       r'$3\pi/4$', r'$\pi$'])
ax_2d.tick_params(axis='both', which='major',
                  labelsize=26, width=2, length=8)

plt.tight_layout()

# Guardar gráfica 2D
fig_2d.savefig('densidad_2gamma8ab_pura_2d.pdf',
               format='pdf', bbox_inches='tight')
fig_2d.savefig('densidad_2gamma8ab_pura_2d.jpg',
               format='jpg', dpi=300, bbox_inches='tight')
plt.show()

# Gráfica 3D - Representación esférica completa
phi_3d = np.linspace(0, 2*np.pi, 200)
theta_3d = np.linspace(0, np.pi, 200)
phi_grid, theta_grid = np.meshgrid(phi_3d, theta_3d)

```

```
# Calcular densidad para visualización 3D

radius = densidad_2gamma8ab_pura(theta_grid, phi_grid)


# Convertir a coordenadas cartesianas

x = radius * np.sin(theta_grid) * np.cos(phi_grid)
y = radius * np.sin(theta_grid) * np.sin(phi_grid)
z = radius * np.cos(theta_grid)


fig_3d = plt.figure(figsize=(10, 8))
ax_3d = fig_3d.add_subplot(111, projection='3d')


# Superficie gráfica

surf = ax_3d.plot_surface(x, y, z, color='#40E0D0',
                           rstride=1, cstride=1, linewidth=0,
                           antialiased=True, alpha=0.9, shade=True)


# Configuración de ejes

ax_3d.set_xticks([])
ax_3d.set_yticks([])
ax_3d.set_zticks([])
ax_3d.grid(False)


# Estilo de los planos

ax_3d.xaxis.pane.fill = False
ax_3d.yaxis.pane.fill = False
ax_3d.zaxis.pane.fill = False
ax_3d.xaxis.pane.set_edgecolor('lightgray')
ax_3d.yaxis.pane.set_edgecolor('lightgray')
```

```

ax_3d.zaxis.pane.set_edgecolor('lightgray')

# Ocultar líneas de los ejes
ax_3d.xaxis.line.set_color('white')
ax_3d.yaxis.line.set_color('white')
ax_3d.zaxis.line.set_color('white')

# Ajustar aspecto de la caja
ax_3d.set_box_aspect([1, 1, 1])

# Vista inicial
ax_3d.view_init(elev=30, azim=45)

# Ocultar ejes completamente
ax_3d.set_axis_off()
plt.tight_layout()

# Guardar gráfica 3D
fig_3d.savefig('2g8ab.pdf', format='pdf', bbox_inches='tight')
fig_3d.savefig('densidad_2gamma8ab_pura_3d.jpg',
               format='jpg', dpi=300, bbox_inches='tight')
plt.show()

```

Apéndice F Código para la generación de densidad $2\gamma_8^{c,d}$

Este código genera las representaciones gráficas 2D y 3D de las densidades de probabilidad angular para el espinor $2\gamma_8^{c,d}$.

```

import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt

```

```

from matplotlib import rcParams
from scipy.integrate import dblquad

# Configuración de estilo para gráficas científicas
rcParams['font.family'] = 'serif'
rcParams['mathtext.fontset'] = 'cm'
rcParams['axes.labelsize'] = 12
rcParams['axes.titlesize'] = 14

# Definición de parámetros de normalización
Nf_minus_minus = 0.999 # Nf^{--}
Nf_plus_plus = 0.999 # Nf^{++}
Nf_minus_plus = 0.999 # Nf^{+-}

Ng_minus_minus = 1 - Nf_minus_minus
Ng_plus_plus = 1 - Nf_plus_plus
Ng_minus_plus = 1 - Nf_minus_plus

# Definición de coeficientes
a = 0.813348
b = 0.581777

def densidad_2gamma8cd(theta, phi):
    """
    Función de densidad para  $28^{c,d}$ .
    Incluye la dependencia en  $\theta$  y  $\phi$ .
    """
    # Términos con N_f
    term1 = (a**2) * (

```



```

(25/(64*np.pi)) * np.sin(theta)**4 +
(1/(4*np.pi)) * np.sin(theta)**2 * np.cos(theta)**2 +
(1/(64*np.pi)) * np.sin(theta)**4 +
(5/(32*np.pi)) * np.sin(theta)**4 * np.cos(4*phi)
) * Nf_minus_minus

term2 = (b**2) * (
    (3/(8*np.pi)) * np.sin(theta)**2
) * Nf_plus_plus

term3 = (a*b) * (
    (5*np.sqrt(6)/(16*np.pi)) * np.sin(theta)**4 * np.cos(4*phi) +
    (np.sqrt(6)/(16*np.pi)) * np.sin(theta)**4 -
    (np.sqrt(6)/(4*np.pi)) * np.sin(theta)**2 * np.cos(theta)**2
) * Nf_minus_plus

# Términos con N_g

term4 = (a**2) * (
    (25/(64*np.pi)) * np.sin(theta)**4 +
    (1/(64*np.pi)) * np.sin(theta)**2 * (5*np.cos(theta)**2 - 1)**2 +
    (25/(64*np.pi)) * np.cos(theta)**2 * np.sin(theta)**4 +
    (5/(32*np.pi)) * np.sin(theta)**4 * np.cos(4*phi)
) * Ng_minus_minus

term5 = (b**2) * (
    (3/(8*np.pi)) * np.sin(theta)**2
) * Ng_plus_plus

term6 = (a*b) * (

```

```

        (5*np.sqrt(6)/(16*np.pi)) * np.sin(theta)**4 * np.cos(4*phi) -
        (np.sqrt(6)/(16*np.pi)) * np.sin(theta)**2 * (5*np.cos(theta)**2 - 1)
    ) * Ng_minus_plus

    return term1 + term2 + term3 + term4 + term5 + term6

# Verificación de normalización
def integrando_con_factor(theta, phi):
    """Integrando incluyendo el factor sin(theta) para la normalización."""
    return densidad_2gamma8cd(theta, phi) * np.sin(theta)

result, error = dblquad(integrando_con_factor, 0, 2*np.pi, 0, np.pi,
                        epsabs=1e-12, epsrel=1e-12)
print(f"Integral_doble(dblquad): {result:.6f}, Error: {error:.2e}")

# Gráfica 2D - Densidad vs para valores fijos de
fig, ax = plt.subplots(figsize=(8, 6))
theta = np.linspace(0, np.pi, 500)

# Valores fijos de phi (tres curvas diferentes)
phi_valores = [0.0, np.pi/4, np.pi/3]
colores = ['#0047AB', '#FF007F', '#028A0F']
etiquetas = [r'$\phi=0$', r'$\phi=\pi/4$', r'$\phi=\pi/3$']

# Graficar las tres curvas en la misma figura
for i, phi in enumerate(phi_valores):
    densidad = densidad_2gamma8cd(theta, phi)
    ax.plot(theta, densidad, color=colores[i],
            linewidth=2.5, label=etiquetas[i])

```

```

# Configuración de la gráfica
ax.set_xlabel(r'$\theta$(rad)', fontsize=26, labelpad=10)
ax.set_ylabel(r'$\rho(\theta, \phi)$', fontsize=26, labelpad=10)
ax.tick_params(axis='both', which='major',
               labelsiz=26, width=2, length=8)
ax.set_xlim(0, np.pi)
ax.set_xticks([0, np.pi/4, np.pi/2, 3*np.pi/4, np.pi])
ax.set_xticklabels(['0', r'$\pi/4$', r'$\pi/2$',
                   r'$3\pi/4$', r'$\pi$'])

# Leyenda
ax.legend(fontsize=18, loc='upper_right', framealpha=0.9)

# Etiqueta de la función en la esquina superior izquierda
ax.text(0.02, 0.98, r'$2\gamma_8^{c,d}$', transform=ax.transAxes,
       fontsize=20, verticalalignment='top',
       bbox=dict(boxstyle='round', facecolor='white', alpha=0.8))

plt.tight_layout()
plt.savefig('2gamma8cd_densidad_vs_theta.pdf',
          format='pdf', bbox_inches='tight')
plt.savefig('2gamma8cd_densidad_vs_theta.jpg',
          format='jpg', dpi=300, bbox_inches='tight')
plt.show()

# Gráfica 3D - Representación esférica completa
phi_3d = np.linspace(0, 2*np.pi, 200)
theta_3d = np.linspace(0, np.pi, 200)

```

```
phi_grid, theta_grid = np.meshgrid(phi_3d, theta_3d)

# Calcular densidad con dependencia de phi

densidad_completa = densidad_2gamma8cd(theta_grid, phi_grid)

radio = np.abs(densidad_completa)

radio = radio / np.max(radio) * 1.5 # Normalización para visualización

# Convertir a coordenadas cartesianas

x = radio * np.sin(theta_grid) * np.cos(phi_grid)
y = radio * np.sin(theta_grid) * np.sin(phi_grid)
z = radio * np.cos(theta_grid)

# Crear figura 3D

fig_3d = plt.figure(figsize=(10, 8))
ax_3d = fig_3d.add_subplot(111, projection='3d')

# Graficar superficie 3D

surf = ax_3d.plot_surface(x, y, z, color='#40E0D0', alpha=1.0,
                          rstride=2, cstride=2, linewidth=0,
                          antialiased=True, shade=True)

# Configuración de ejes

ax_3d.grid(False)
ax_3d.set_xticks([])
ax_3d.set_yticks([])
ax_3d.set_zticks([])

# Configurar aspecto
```

```
max_range = 1.0
ax_3d.set_xlim(-max_range, max_range)
ax_3d.set_ylim(-max_range, max_range)
ax_3d.set_zlim(-max_range, max_range)
ax_3d.set_box_aspect([1, 1, 1])

# Vista
ax_3d.view_init(elev=30, azim=45)

# Estilo de los planos
ax_3d.xaxis.pane.fill = False
ax_3d.yaxis.pane.fill = False
ax_3d.zaxis.pane.fill = False
ax_3d.xaxis.pane.set_edgecolor('k')
ax_3d.yaxis.pane.set_edgecolor('k')
ax_3d.zaxis.pane.set_edgecolor('k')
ax_3d.xaxis.pane.set_alpha(0.1)
ax_3d.yaxis.pane.set_alpha(0.1)
ax_3d.zaxis.pane.set_alpha(0.1)

# Ocultar ejes
ax_3d.set_axis_off()
plt.tight_layout()

# Guardar gráfica 3D
plt.savefig('2g8cd.pdf', format='pdf', bbox_inches='tight', dpi=300)
plt.savefig('2gamma8cd_3d_con_phi_nueva.jpg',
            format='jpg', dpi=300, bbox_inches='tight')
plt.show()
```