

APENDICE I

El potencial cristalino dado en la relación (13) podemos desarrollarlo en armónicos esféricos de la siguiente manera :

$$V(\vec{r}) = \sum_i \frac{q_i}{|\vec{r} - \vec{r}_i|} = \sum_i \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{q=-k}^k \frac{4\pi q_i}{2k+1} \frac{r_i^k}{r^{k+1}} Y_{kq}^*(\theta_i, \varphi_i) Y_{kq}(\theta, \varphi)$$

hemos tomado $r_i > r$ puesto que deseamos conocer el potencial en el interior del ión Fe colocado en el origen.

Este potencial podemos expresarlo en forma simplificada:

$$V(r, \theta, \varphi) = \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{q=-k}^k B_k^q r^k Y_{kq}^q(\theta, \varphi) = \sum_k V_k^q$$

Antes de proseguir haremos algunas consideraciones que simplificarán el cálculo de este potencial:

a.- El término de orden cero aumenta la energía de todos los niveles en la cantidad V_0 y por lo tanto podemos no tomarlo en cuenta.

b.- Las funciones de onda son determinantes de Slater de funciones de onda de un electrón con la siguiente configuración:

$$(\chi_1, \dots, \chi_N, \varphi_1, \dots, \varphi_P)$$

N: electrones en capas completas
P: electrones en capas incompletas

en este caso el Hamiltoniano perturbador V es:

$$V = \sum_n^N V_n \quad V_n(r_n, \theta_n, \varphi_n)$$

y los elementos de matriz son:

$$\langle \Psi | V | \Psi \rangle$$

para las capas completas

$$\sum_{i=1}^N \langle \chi_i | V | \chi_i \rangle$$

el cual es cero para $k \neq 0$ en el desarrollo V_k^q , por lo tanto podemos no tomar en cuenta las capas completas.

c.- para las capas incompletas:

$$\sum_{kq} \langle \ell, m_\ell, m_s | V_k^q | \ell, m_{\ell'}, m_{s'} \rangle = \sum_k \langle r^k \rangle \sum_q B_k^q \langle \ell, m_\ell | Y_k^q | \ell, m_{\ell'} \rangle \delta(m_s, m_{s'})$$

$$\langle r^k \rangle = \int_0^\infty |f_\ell(r)|^2 r^k r^2 dr \quad f_\ell(r) \text{ función de onda radial de Hartree-Fock}$$

el término $\langle \ell, m_\ell | Y_k^q | \ell, m_{\ell'} \rangle$ es distinto de cero para

$$k \leq 2\ell \quad m_\ell = q + m_{\ell'}$$

lo cual reduce el número de términos necesarios de V , en nuestro caso dado que $l=2$; $k_{\max} = 4$

d.- Si hay un centro de inversión todos los coeficientes B_k^q con k impar son cero, esto se debe a que

$$Y_k^q(\theta, \varphi) = Y_k^q(\pi - \theta, \varphi + \pi)$$

si se realiza la inversión

Por lo anteriormente dicho, solo calcularemos los términos $k=2$ y $k=4$, sin embargo debemos expresar este potencial en el sistema de coordenadas en el cual el G.C.E. de la red sea diagonal, puesto que es en ese sistema en el cual tiene validez la relación (10). Con los autovalores dados en (7) el eje correspondiente a $V_{z'z'}$ es el $(1,1,1)$ y el de $V_{x'x'}$ y $V_{y'y'}$ perpendiculares a aquel. Suponiendo que solo los primeros vecinos contribuyen al campo cristalino y además expresando su posición en el nuevo sistema el desarrollo es:

$$V(\vec{r}) = \frac{3q}{r_0^3} \frac{(1/2 - u)^2}{(1/2 - 2u + 3u)} (3z'^2 - r'^2) + \\ + \frac{35q}{16r_0^5} (0.294 z(x^3 - 3y^2x) + 1.915(3x^2y - y^3)z) - \\ - \frac{q}{r_0^5} (35z^4 - 30z^2r^2 + 3r^4)$$

mediante una rotación de 27.09° alrededor de z' eliminamos el término $(3x^2y - y^3)z$

$$V(r) = - \frac{3q}{r_0^3} \frac{(1/2 - u)^2}{(1/2 - 2u + 3u^2)} (3z'^2 - r'^2) + \\ + \frac{35q}{16r_0^5} 1.94 z(x^3 - 3xy^2) - \\ - \frac{q}{r_0^5} (35z^4 - 30z^2r^2 + 3r^4)$$

La energía de interacción entre un electrón y este potencial es $E = -eV$ por lo tanto el Hamiltoniano de

campo cristalino sera $\mathcal{H} = -e V(\hat{r})$ \hat{r} como operador. Para calcular los elementos de matriz de este Hamiltoniano podemos utilizar el teorema de Wigner-Eckart, mediante el cual podemos sustituir los operadores coordenadas por operadores momento angular, quedando los elementos de matriz de la siguiente forma:

$$\langle l, m_l | P_k^q(r) | l', m_{l'} \rangle = a_k \langle l, m_l | O_k^q | l', m_{l'} \rangle \langle r^k \rangle$$

donde a_k es el elemento de matriz reducido que solo depende de l, l', k . $P_k^q(r)$ representa un polinomio en r y O_k^q un polinomio equivalente en l . Para construir los así llamados polinomios equivalentes de Stevens, en general se sustituye $x \rightarrow l_x$ $y \rightarrow l_y$ $z \rightarrow l_z$ $r \rightarrow l$ cuando existen productos $x^n y^m z^i$, se debe tener en cuenta la no conmutatividad de l_x l_y y l_z mediante un promedio de todos los productos posibles entre ellos.

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{cc} = A_2 \alpha \langle r^2 \rangle (3 l_z^2 - l^2) + e\beta \langle r^4 \rangle \{ & 4.24 \left(\frac{1}{4} (l_x l_x^3 + l_x l_y l_x^2 \right. \\ & + l_x^2 l_y l_x + l_x^3 l_y) + \frac{1}{4} (l_x l_x l_y^2 + l_x l_x^2 l_y^2 + l_x l_y l_x l_y + l_x l_y^2 l_x) \\ & + \frac{1}{4} (l_x l_y l_x l_y + l_y l_x l_x l_y + l_y l_x l_y l_y + l_y l_x l_y l_x) + \frac{1}{4} (l_x l_y^2 l_x + \\ & \left. l_y l_x l_y l_x + l_y^2 l_x l_x + l_y^2 l_x l_x) \right) - 0.253 (35 l_x^4 - 30 l_x^2 l^2 + 3 l^4) \} \end{aligned}$$

o escrito en forma simplificada:

$$\mathcal{H}_{cc} = B_2^0 O_2^0 + \beta \langle r^4 \rangle (4.24 O_4^3 - 0.253 O_4^0)$$

α y β elementos de matriz reducido

mediante un reacomodo:

$$\mathcal{H}_{cc} = -0.1498 \beta \langle r^4 \rangle (O_4^0 + 20\sqrt{2} O_4^3) + B_2^0 O_2^0 + 0.1 \beta \langle r^4 \rangle O_4^0$$

el cual se puede reescribir :

$$\mathcal{H}_{cc} = -2/3 B_4 (O_4^0 + 20\sqrt{2} O_4^3) + B_2^0 O_2^0 + B_4^0 O_4^0 \quad (A1)$$

la primera parte corresponde a un campo cristalino con simetría cúbica perfecta y la segunda a una distorsión trigonal.

APENDICE II

Ión 3d en simetría cúbica

La forma del operador correspondiente al campo cristalino cúbico es tal que los elementos de matriz para un nivel con $l=2$ son:

| \mathcal{H}_c | $ 2\rangle$ | $ -1\rangle$ | $ 0\rangle$ | $ 1\rangle$ | $ -2\rangle$ |
|-----------------|------------------|------------------|-------------|------------------|------------------|
| $\langle 2 $ | $-8B_4$ | $-40\sqrt{2}B_4$ | 0 | 0 | 0 |
| $\langle -1 $ | $-40\sqrt{2}B_4$ | $32B_4$ | 0 | 0 | 0 |
| $\langle 0 $ | 0 | 0 | $-48B_4$ | 0 | 0 |
| $\langle 1 $ | 0 | 0 | 0 | $32B_4$ | $-40\sqrt{2}B_4$ |
| $\langle -2 $ | 0 | 0 | 0 | $-40\sqrt{2}B_4$ | $-8B_4$ |