



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

"CALCULO DE ESPECTROS DE ABSORCION EN LA ORILLA M<sub>IV,V</sub> EN COMPUESTOS DE CE Y COMPARACION CON EL EXPERIMENTO."

294757

T E S I S  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:  
F I S I C O  
P R E S E N T A :  
DANIEL SAHAGUN SANCHEZ



DIRECTOR DE TESIS: DR. JOSE IGNACIO JIMENEZ MIER Y TERAN





Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



REPUBLICA NACIONAL  
ESTADOS UNIDOS MEXICANOS  
MEXICO

**EN C. ELENA DE OTEYZA DE OTEYZA**  
Catedrática de la División de Estudios Profesionales de la Facultad de Ciencias  
Presente

Comunicamos a usted que hemos revisado el trabajo de Tesis: "Cálculo de espectros de absorción en la orilla  $M_{IV,V}$  en compuestos de Ce y comparación con el experimento."

Elaborado por Daniel Sahagún Sánchez

Con el número de cuenta 9650484-6, pasante de la carrera de Física.

Este trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

Atentamente

Director de Tesis  
Propietario

DR. JOSE IGNACIO JIMENEZ MIER Y TERAN

Propietario

M. EN C. RAUL WAYNE GOMEZ GONZALEZ

Propietario

DR. ROBERTO ORTEGA MARTINEZ

Propietario

DRA. ALICIA OLIVER GUTIERREZ

Propietario

DR. MAYO VILLAGRAN MUNIZ

Consejo Departamental de Física



DRA. PATRICIA GOLDSTEIN MENACHE

FACULTAD DE CIENCIAS  
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

Cálculo de espectros de absorción en la orilla  $M_{IV,V}$  en compuestos de Ce y comparación con el experimento

Daniel Sahagún Sánchez

28 de junio de 2001

A mi madre y a mi padre

# Agradecimientos

Antes de agradecer cualquier cosa quiero hacerles saber, mamá y papá, que estoy sorprendido por la manera en la que se las han arreglado para estar conmigo siempre en el momento adecuado. Por esto y por darme la vida les agradezco muy profundamente ser mis padres.

Después de diez semestres una huelga y vivir de las mejores y peores maneras, terminó una etapa de mi vida que solo es comparable con los seis años de primaria que tuve. Mis amigos Juan Carlos, Ramón, Carlitos, Christian y Chucho no me dejaron mentir, fueron maravillosos y a ellos les quiero agradecer una amistad que va a durar toda la vida.

También quiero darle las gracias a mis amigos de la Fac., Fernando, Laiza (a larga distancia), Mariana, Oliva, Gustavo, Christian, Itzam y Alberto. Les doy gracias por estar conmigo y hacerme sentir que efectivamente la Facultad de Ciencias fue el mejor lugar para mí durante todo este tiempo.

Otro grupo de amigos a los que les debo hasta parte de mi personalidad es a los que tengo gracias al Campamento Lomas Pinar, no los voy a nombrar porque son muchos los amigos del alma que tengo ahí, y ya me urge imprimir la tesis.

Marcela, gracias por reaparecer en mi vida. Lo hiciste justo cuando necesite más inspiración, y me la diste sobrada.

Vero, gracias por ser mi hermana lo que llevo de vida y lo que resta, sabes que te quiero.

Pepe, gracias por dirigirme la tesis. No tengo muchos parámetros para comparar, pero haz sido el mejor director de tesis que he tenido. Me guiaste y apoyaste de gran forma. Gracias por dejarme ser tu amigo. Y sobre todo gracias por tu ENORME PACIENCIA (particularmente a la hora de hacer los acoplamientos LS).

Quiero agradecer también al M. en C. Raul Wayne Gómez, al Dr. Roberto Ortega, a la Dra. Alicia Oliver y al Dr. Mayo Villagran Muniz por las correcciones que hicieron a ésta tesis.

Finalmente quiero agradecer al CONACyT por el apoyo económico que brindó a la realización de esta tesis por medio del proyecto de investigación 32204-E CONACyT.

# Índice General

<b>1</b>	<b>Introducción</b>	<b>3</b>
1.1	Espectroscopía de absorción de rayos-X (EAX) . . . . .	4
1.2	Motivación . . . . .	5
1.3	Contenido . . . . .	6
<b>2</b>	<b>El sistema</b>	<b>8</b>
2.1	Configuraciones de $Ce^{4+}$ y $Ce^{3+}$ . . . . .	8
2.2	Átomos de muchos electrones . . . . .	9
2.2.1	Métodos HF y HX . . . . .	12
2.3	Energía promedio y acoplamiento LS para $Ce^{4+}$ . . . . .	14
2.3.1	Líneas de absorción de $Ce^{4+}$ . . . . .	15
2.4	Energía promedio y acoplamiento LS para $Ce^{3+}$ . . . . .	17
2.4.1	Líneas de absorción de $Ce^{3+}$ . . . . .	19
2.4.2	Integrales de probabilidad de transición y la fuerza de línea S . . . .	20
2.5	Factor $ft$ . . . . .	22
<b>3</b>	<b>Los Programas</b>	<b>24</b>
3.1	Localización y especificación de los programas . . . . .	24
3.2	Programa <i>rcn</i> . . . . .	25
3.2.1	Archivo de entrada . . . . .	25



3.2.2	Archivos de salida . . . . .	26
3.3	Programa <i>rcn2</i> . . . . .	26
3.3.1	La entrada . . . . .	26
3.3.2	La salida . . . . .	27
3.4	Programa RCG . . . . .	27
3.4.1	La entrada . . . . .	27
3.4.2	La salida . . . . .	28
3.5	Guía fácil para calcular . . . . .	28
<b>4</b>	<b>Resultados</b>	<b>32</b>
4.1	Espectro de absorción de $Ce^{4+}$ . . . . .	32
4.2	Espectro de absorción de $Ce^{3+}$ . . . . .	33
4.3	Introducción de ft en el cálculo de los espectros . . . . .	37
4.3.1	Efecto de ft en el espectro de $Ce^{4+}$ . . . . .	37
4.3.2	Efecto de ft en el espectro de $Ce^{3+}$ . . . . .	37
4.4	Comparación con el experimento . . . . .	41
4.4.1	Comparación del cálculo de $Ce^{4+}$ con el experimento . . . . .	42
4.4.2	Comparación del cálculo de $Ce^{3+}$ con los experimentos . . . . .	43
4.4.3	Discusión . . . . .	48
4.4.4	Comparación de una combinación lineal de los espectros teóricos con el experimento . . . . .	49
<b>5</b>	<b>Conclusión</b>	<b>54</b>
<b>A</b>		<b>57</b>
A.1	Página de Cowan y archivos de entrada . . . . .	57
A.1.1	Lista de archivos en la página web de Cowan . . . . .	57
A.1.2	Archivo <i>in36k</i> . . . . .	58

- A.1.3 Archivo *in2* . . . . . 59
- A.1.4 Archivo *in2misc* . . . . . 59
- A.2 Archivos de salida . . . . . 60
  - A.2.1 Archivo *out2inga* (*ing11* versión (a)) . . . . . 60
  - A.2.2 Archivo *out2ingb* (*ing11* versión (b)) . . . . . 60
  - A.2.3 Segmento de archivo *outg11(a)* . . . . . 60
  - A.2.4 Segmento de archivo *outg11(b)* . . . . . 62
  - A.2.5 Sección de interés del archivo *out36* . . . . . 62

# Resumen

Se estudió la excitación resonante  $3d \rightarrow 4f$  de iones de Ce en distintos compuestos. Los iones estudiados fueron el  $Ce^{4+}$  en  $CeO_2$ , y el  $Ce^{3+}$  en los compuestos  $CeRh_3B_2$  y  $CeRu_2Si_2$ . En los dos casos se consideró al ión como un sistema aislado, es decir, se hicieron cálculos meramente iónicos para hacer las gráficas de los espectros de absorción.

El estado base del  $Ce^{4+}$  tiene la siguiente configuración electrónica:  $3d^{10}4f^0$ . Después de una excitación resonante  $3d \rightarrow 4d$  la configuración se convierte en  $3d^94f$ , de manera que la transición de interés en este caso es  $3d^{10}4f^0 \rightarrow 3d^94f$ . La configuración base de este ión solo tiene un nivel de energía. La configuración excitada de interés tiene tres niveles de energía posibles. Se hizo el acoplamiento LS del sistema para calcular la energía promedio  $E_{av}$  (usando la definición de centro de gravedad) y las desviaciones de los niveles de energía para cada estado. A partir de lo anterior fue posible calcular el espectro de absorción del  $Ce^{4+}$  en la excitación mencionada. Dado que la configuración base solo tiene un nivel de energía posible y la excitada tres, se encontraron tres líneas en el espectro, de las cuales dos son de amplitud comparable (del mismo orden) y la amplitud de la restante puede considerarse como nula.

El espectro calculado se comparó con los datos experimentales. Se encontró que las líneas de absorción predichas en el cálculo, están presentes claramente en dichos datos. Pero en el espectro experimental no solo hay dos líneas, existen niveles energéticos que no fueron recuperados usando solo el cálculo iónico. Estos niveles se encuentran tanto a la derecha como a la izquierda de cada pico principal. Los que se encuentran a la derecha se deben a transferencia de carga entre el hueco d en la configuración excitada y los ligandos del compuesto. Es posible que los de la izquierda también se deban a la acción del campo cristalino pero no se contó con elementos suficientes para determinar su origen con mayor precisión.

La transición que se estudió para el  $Ce^{3+}$  es  $3d^{10}4f \rightarrow 3d^94f^2$ . En este caso, la presencia de un electrón f en el estado base y dos en el estado excitado hace que una excitación de este tipo tenga 108 conexiones posibles. Es decir, hay 108 combinaciones entre los niveles de energía de los dos estados que permiten una transición dipolar eléctrica. Se calcularon dos espectros ( $J_{base} = \frac{5}{2}, \frac{7}{2}$ ) para este ión. Fueron calculadas: la energía promedio y las desviaciones de los niveles con respecto a ella de cada estado. La diferencia entre la energía total ( $E_{av} +$  desviaciones) entre las combinaciones posibles de los niveles dieron las líneas de los espectros de absorción. Las amplitudes de las líneas fueron asignadas usando las integrales de probabilidad de transición entre estos dos estados. Se compararon los dos espectros con dos experimentos. En este caso la concordancia de los cálculos con los experimentos fue mayor a pesar de ser un cálculo iónico contra dos experimentos donde el sistema era el ión en un compuesto. Se recuperó la forma de los espectros experimentales casi en su totalidad. Solo dos hombros a la derecha (regiones más energéticas) de cada pico principal no se recuperaron. Es muy posible que estas dos estructuras se deban a transferencia de carga entre el hueco d en la configuración excitada y los ligandos del compuesto.

# Capítulo 1

## Introducción

El uso de la espectroscopía como un medio para estudiar la estructura microscópica de la materia no es nuevo. Desde el siglo pasado ya se usaba la interacción de radiación electromagnética con la materia para averiguar los estados energéticos posibles en ella.

El desarrollo de la física que usa la espectroscopía como herramienta tuvo una aceleración enorme con la interpretación del efecto fotoeléctrico. El hecho de que la luz viaja en paquetes de energía con valor  $h\nu$ , permitió un mejor entendimiento de la absorción de radiación electromagnética de los materiales. Este entendimiento dió lugar al desarrollo de métodos más eficientes para estudiar la estructura de la materia a nivel cuántico. Por lo que Einstein impulsó el desarrollo de la mecánica cuántica abriendo una avenida experimental donde ésta pudiera ser comprobada.

El trabajo derivado de la interpretación del efecto fotoeléctrico, apoyado con el constante avance en la tecnología disponible en los laboratorios (disponibilidad de mayor resolución e intensidad de energía), ayudó a que la espectroscopía sea ahora un pilar de la física moderna. Desde principios de este siglo a hasta la fecha, el método de hacer incidir luz (no necesariamente en el visible) sobre la materia y ver que pasa para estudiar su estructura ha aumentado considerablemente su capacidad. El aumento está en el tipo de materia que se puede estudiar y los fenómenos que pueden ser observados. En sus inicios, la espectroscopía apenas podía resolver sistemas simples, como el átomo de hidrógeno, comprobando la serie de Balmer. En nuestros días existen métodos de espectroscopía (como en la radiación sincrotrónica) que permiten estudiar sistemas más complejos.

La teoría de sistemas de muchos cuerpos, que también ha venido desarrollándose, más los nuevos tipos de espectroscopía, nos dan la oportunidad de estudiar estados energéticos en

materia condensada.

Uno de los tipos de espectroscopía que se está haciendo actualmente en los anillos de almacenamiento de radiación sincrotrónica, y que tiene la capacidad de resolver sistemas en materia condensada, es el de la espectroscopía de absorción de rayos-X.

## 1.1 Espectroscopía de absorción de rayos-X (EAX)

La energía que tienen los rayos-X blandos disponibles en los anillos de almacenamiento de radiación sincrotrónica es suficiente para hacer que un electrón de capa interna la abandone. En EAX se estudian los estados ocasionados después de que el electrón es desalojado.

Para ilustrarlo, imaginemos un electrón que se encuentra en una capa interna  $C_I$  de un ión cualquiera (figura 1.1(a)) dentro de un compuesto. Si el ión se encuentra en su estado base, todas las capas de valencia ( $C_V$ 's) van a estar ocupadas y vamos a tener una región de probabilidad de estados arriba de la energía de Fermi  $E_F$  en la banda de conducción. Al incidir un rayo-X sobre el electrón, lo promueve a dicha banda. Y si  $h\nu$  tiene el valor adecuado, hay una probabilidad de que el electrón se quede en un estado energético (que será considerado como orbital asociado al al sistema del ión libre) dentro de ella. Esta probabilidad existe gracias a la interacción del electrón con el hueco positivo que dejó en la capa interna, con el resto de los componentes del ión y con los ligandos del compuesto (figura 1.1(b)). Es decir, las interacciones importantes dentro del sistema van a ser las de Coulomb, de espín-órbita y la interacción entre los componentes del ión y el campo cristalino. Si el valor de  $h\nu$  es el adecuado y el electrón se alberga en una región dentro de la banda de conducción, se dice que ocurrió una transición resonante  $nl \rightarrow n'l'$ , en donde  $nl$  son los números cuánticos de la capa interna y  $n'l'$  los que describen al nuevo estado del electrón, que es considerado como el primer orbital desocupado después de las capas de valencia del estado base. Suponiendo que el ión con esta nueva configuración es una buena aproximación del sistema real (que involucra la acción del hueco y del campo cristalino), los cálculos para describir el fenómeno EAX se reducen al cálculo de los estados de energía posibles para el ión en sus configuraciones base y excitada. Y es justo en este valor de  $h\nu$  en el que se va a tener un pico en el espectro EAX.

## Fenómeno observado en EAX

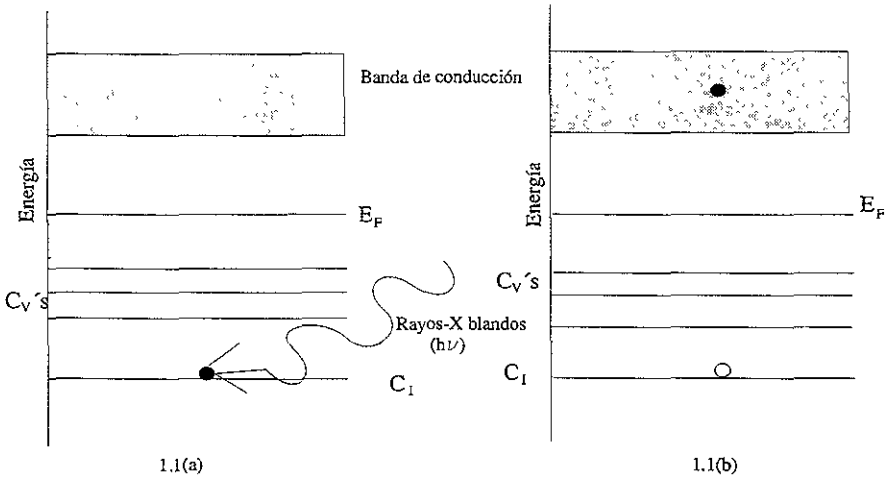


Figura 1.1: Esquema del fenómeno observado por EAX. El eje vertical se refiere a la energía que corresponde a cada capa, energía y banda que se señala:  $C_I$ ,  $C_V$ ,  $E_F$  y banda de conducción. En la figura 1.1(a) se ve un bosquejo del sistema antes de que el electrón reciba energía del rayo-X. En la figura 1.2(b) se puede ver el mismo sistema después del impacto, cuando el electrón deja un hueco en la capa interna para posteriormente alojarse en la banda de conducción.

## 1.2 Motivación

El estudio de transiciones resonantes en iones dentro de materiales ha dado ya información importante acerca de ellos. Un ejemplo es el análisis del espectro de absorción en transiciones  $2p \rightarrow 3d$  (orilla  $L_{III,IV}$ ) para metales de transición. El entendimiento del espectro EAX de elementos como  $Ti^{3+}$ ,  $V^{3+,4+}$ ,  $Fe^{2+,3+}$  y  $Ni^{2+,3+}$  en esta orilla brinda información relacionada con la densidad de probabilidad de estados en la banda de conducción de los materiales que los contienen [1]. Esto se manifiesta en la intensidad del campo cristalino que tiene que ser tomada en cuenta para reproducir los resultados experimentales.

Las transiciones resonantes  $3d \rightarrow 4f$  en tierras raras también dan información acerca de los materiales que las contienen. El espectro EAX de  $CeO_2$  ha dado evidencias del efecto de transferencia de carga entre el hueco y los ligandos del compuesto [2].

En esta tesis se pretende entender los estados energéticos del Ce en distintos compuestos. Estudiaremos el sistema del  $Ce^{4+}$  en  $CeO_2$  para recuperar conclusiones hechas en [2] y hacer un ensayo para estudiar el sistema del  $Ce^{3+}$  que es más complicado. Posteriormente haremos el estudio del  $Ce^{3+}$  en los compuestos  $CeRh_3B_2$  y  $CeRu_2Si_2$  con la idea de obtener información acerca de los estados del ión dentro de la banda de conducción.

Se harán los cálculos bajo la hipótesis de que la interacción dominante en ambos sistemas es la interna del ión. De manera que se espera recuperar casi por completo el espectro iónico en el espectro del sistema real, por lo que las estructuras que se encuentren en el espectro del experimento y no estén presentes en el cálculo iónico, podrán ser atribuidas a la acción del campo cristalino. A partir de la información en la bibliografía, podremos determinar si las diferentes estructuras se deben o no a transferencia de carga.

Nuestra motivación es contribuir dando información relacionada con la densidad de probabilidad de estados energéticos en la banda de conducción del Ce en los compuestos que están mencionados en los párrafos anteriores.

## 1.3 Contenido

El capítulo 2 es el planteamiento formal del problema iónico, en este se presenta la configuración de cada ión, el acoplamiento en el que se resolvió el sistema y las aproximaciones utilizadas para obtener los resultados.

Todos los espectros fueron calculados con los programas Fortran F77: *rcn*, *rcn2* y *rcg*; del Dr. Robert D. Cowan. La descripción de estos programas es el contenido del capítulo 3, donde se menciona su fuente, se describen las funciones utilizadas para los cálculos de esta tesis y se presenta una guía para el uso de los tres programas en cadena.



En el capítulo 4 es donde se muestran los resultados teóricos, se comparan con los espectros experimentales y se hace una discusión acerca de las coincidencias y discrepancias entre los dos espectros. Finalmente se realiza un análisis cualitativo de la separación fina del espectro de absorción de  $Ce^{3+}$  proveniente de los estados base, con los dos valores posibles del momento angular total .

En el quinto y último capítulo presentamos las conclusiones derivadas de los resultados y las comparaciones presentes en el capítulo anterior.

# Capítulo 2

## El sistema

Se usarán las aproximaciones de una configuración, campo central y el método HX [3] para calcular funciones de onda, niveles de energía e integrales de probabilidad de transición. Estos cálculos se harán para la configuración base y para las configuraciones excitadas resultantes de la excitación resonante  $3d \rightarrow 4f$  en los iones  $Ce^{4+}$  y  $Ce^{3+}$ .

Estamos hablando de dos sistemas reales. Uno es el de  $Ce^{4+}$  en  $CeO_2$  y el otro es el de  $Ce^{3+}$  en los compuestos  $CeRh_3B_2$  y  $CeRu_2Si_2$ . En este capítulo se presenta a cada sistema como el de un ión aislado, es decir, no se consideran las interacciones de ningún tipo con el resto de las componentes del material.

Para el  $Ce^{4+}$  se muestra el cálculo de la energía promedio  $E_{av}$  y las respectivas desviaciones energéticas para este ión en su estado base y excitado, de tal manera que la energía de transición solo es la diferencia entre las energías de enlace ( $E_{av}$ +desviación) de los dos estados posibles. Para el  $Ce^{3+}$  se muestra lo anterior más la definición de la fuerza de línea S en términos de las integrales de probabilidad de transición (esta definición esta hecha con base en la teoría Slater-Gordon para calcular espectros en ausencia de datos experimentales) [3]. Finalmente, en los dos casos, se construye el espectro teórico de absorción que corresponde a la transición mencionada.

### 2.1 Configuraciones de $Ce^{4+}$ y $Ce^{3+}$

Un átomo neutro de Ce tiene 58 electrones, el ión  $Ce^{4+}$  tiene 54 y su configuración base es de capas cerradas. Después de una excitación resonante  $3d \rightarrow 4f$ , su configuración

tiene dos capas abiertas:  $3d^9 4f^1$ . Como es un electrón d el que se mueve a una capa f, la transición se escribe como:

$$3d^{10} 4f^0 \longrightarrow 3d^9 4f^1.$$

El ión  $Ce^{3+}$  tiene 55 electrones y su configuración base es  $3d^{10} 4f^1$ . El estado excitado que se estudiará es el de la configuración  $3d^9 4f^2$ , por lo que la transición de interés en el caso de este ión es:

$$3d^{10} 4f^1 \longrightarrow 3d^9 4f^2.$$

Para encontrar la energía de transición es necesario calcular la diferencia entre las energías de enlace del estado base y del excitado. Esto significa resolver el problema de estructura atómica para  $Ce^{4+}$  y  $Ce^{3+}$  en cada una de sus configuraciones usando el modelo de un átomo de muchos electrones.

## 2.2 Átomos de muchos electrones

Tomando en cuenta el término de energía cinética, de interacción Coulombiana (interacción con el núcleo e interacción con el resto de los electrones) y el término de interacción espín-órbita para cada uno de los electrones, el Hamiltoniano de un átomo con N electrones, en unidades atómicas es:

$$H = - \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \frac{2Z}{r_i} + \sum_{i < j=1}^N \frac{2}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^N \xi(r_i) \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i, \quad (2.1)$$

donde  $\xi(r_i)$  es el parámetro de espín-órbita y  $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$  es la la distancia interelectrónica entre el electrón i y el j.

Con la idea de hacer una aproximación de campo central, escogemos un conjunto de M funciones antisimétricas como base de la función de onda  $\Psi$  de todo el átomo. Estas funciones antisimétricas deberán estar compuestas por funciones con la misma forma que las soluciones a un átomo hidrogenoide:

$$\varphi(r_i) = \frac{1}{r} P_{nl}(r_i) Y_{lm_l}(\theta_i, \phi_i) \sigma_{m_s}(i). \quad (2.2)$$

Las  $\varphi(r_i)$ 's son conocidas como espinesorbitales. La única diferencia entre los espinesorbitales y las soluciones hidrogenoides está en la parte radial  $P_{nl}(r_i)$ . Esta diferencia existe porque el potencial central que actúa sobre cada electrón en un átomo con N electrones ( $N \neq 1$ ) es diferente a  $\frac{2Z}{r_i}$ , que es el potencial central que caracteriza a un átomo

hidrogenoide. Por lo pronto solo dejaremos a los  $P_{nl}(r_i)$ 's obedeciendo la condición de ortonormalidad:

$$\int_0^{\infty} P_{nl}(r)P_{n'l'}(r)dr = \delta_{nn'}\delta_{ll'}$$

Estas funciones antisimetrizadas son determinantes de Slater; cada determinante se define de la siguiente manera:

$$\Psi_s(r_1, \dots, r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_{\alpha}(r_1) & \varphi_{\beta}(r_1) & \dots \\ \varphi_{\alpha}(r_2) & \varphi_{\beta}(r_2) & \dots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{vmatrix} \quad \text{ó} \quad (2.3)$$

$$\Psi_s(r_1, r_2, \dots, r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P (-1)^p \varphi_{\alpha}(r_1) \varphi_{\beta}(r_2) \dots \varphi_{\nu}(r_M),$$

en donde el índice P corre sobre todas las permutaciones posibles en la ordenación de las coordenadas  $r_1, r_2, \dots, r_N$ , y p es la paridad de la permutación: 0 si es par, 1 si es impar. Las definiciones son equivalentes; en las dos, el índice griego ( $\alpha, \beta, \gamma, \dots$ ) hace referencia al conjunto de números cuánticos que describe a cada espinorbital. Es decir  $\alpha$  corresponde a  $n_{\alpha}l_{\alpha}$ ,  $\beta$  a  $n_{\beta}l_{\beta}, \dots$ etc, y el índice numérico corre sobre el sistema de coordenadas de cada electrón.

La función de onda  $\Psi$  de todo el átomo es el resultado de acoplar adecuadamente los determinantes de Slater que forman la base. Cada determinante está descrito por un conjunto de números cuánticos. Si este conjunto es el mismo para todos los elementos de la base, se está haciendo la aproximación de una configuración electrónica, y ese es nuestro caso. Por lo que:

$$\Psi = \sum_{n=1}^M C_n |\Psi_{ns} \rangle,$$

donde las  $\Psi_{ns}$ 's son determinantes de Slater caracterizados por un conjunto de números cuánticos que forman una sola configuración y los  $C_n$ 's son los coeficientes de Clebsch-Gordan.

Separaremos (2.1) en los términos de la interacción Coulombiana y de la interacción espín-órbita:  $H = H_c + H_{so}$ .

$$H_c = \sum_{i=1}^M f_i + \sum_{i < j=1}^M g_{ij}, \quad \text{con} \quad f_i = -\nabla_i^2 - \frac{2Z}{r_i} \quad \text{y} \quad g_{ij} = \frac{2}{r_{ij}}$$

$$H_{so} = \sum_{i=1}^M \xi(r_i) \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i.$$

El valor esperado de H entonces es  $\langle \Psi | H | \Psi \rangle = \langle \Psi | H_c | \Psi \rangle + \langle \Psi | H_{so} | \Psi \rangle$ .

Tomemos primero el término de Coulomb.

$$\langle \Psi | H_c | \Psi \rangle = \langle \Psi | \sum_{i=1}^M f_i | \Psi \rangle + \langle \Psi | \sum_{i=1}^M g_{ij} | \Psi \rangle.$$

El efecto del operador de un electrón ( $f_i$ ) sobre la parte angular de las  $\varphi_\alpha$ 's es bien conocido. Solo falta ver como son las  $P_\alpha(r)$ 's (el subíndice  $\alpha$  se refiere al conjunto de números cuánticos que caracterizan la función) para calcular la contribución de  $\sum_{i=1}^N f_i$  al valor esperado de H.

Ahora, para calcular el valor esperado de las  $g_{ij}$ 's se usa la identidad:

$$\frac{1}{r_{ij}} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} \frac{4\pi}{2k+1} \sum_{\mu=-k}^k Y_{k\mu}^*(\bar{r}_1) Y_{k\mu}(\bar{r}_2), \quad (2.4)$$

y se llega a que

$$\langle \Psi | \sum_{i<j=2}^N g_{ij} | \Psi \rangle = \sum_{i<j=2}^N (J_{ij} - K_{ji}),$$

donde

$$J_{ij} = \sum_{k=0}^M \sum_{\mu=-k}^k f^k(\mu k; i, j) F^k(i, j), \quad (2.5)$$

y

$$K_{ji} = \sum_{k=0}^M \sum_{\mu=-k}^k g^k(\mu k; i, j) G^k(i, j). \quad (2.6)$$

Las  $F^k$ 's y  $G^k$ 's son integrales de Slater que tienen la siguiente definición:

$$F^k(\alpha, \beta) \equiv \int \int \frac{2r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} |P_\alpha(r_1)|^2 |P_\beta(r_2)|^2 dr_1 dr_2,$$

y

$$G^k(\alpha, \beta) \equiv \int \int \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} P_\alpha(r_1) P_\beta(r_1) P_\alpha(r_2) P_\beta(r_2) dr_1 dr_2.$$

Las  $f^k$ 's y  $g^k$ 's son sus coeficientes angulares, que resultan de hacer la parte angular de las integrales en los valores esperados de  $g_{ij}$ :  $J_{ij}$  y  $K_{ji}$  [3]. Ya se tiene una expresión del valor esperado para  $H_c$  en términos de las funciones radiales  $P_\alpha(r_i)$ 's:

$$\begin{aligned} \langle \Psi | H_c | \Psi \rangle = \sum_{i=1}^N \int_0^\infty dr P_\alpha(r_i) \left[ -\frac{d}{dr^2} P_\alpha(r_i) + \frac{l_\alpha(l_\alpha + 1)}{r_i^2} P_\alpha(r_i) - \frac{Z}{r} P_\alpha(r_i) \right] \\ + \sum_{i<j=2}^N (J_{ij} - K_{ji}). \end{aligned} \quad (2.7)$$

La contribución de  $H_{so}$  al valor esperado del Hamiltoniano está dada por una suma de los valores propios del producto  $\bar{l}_i \cdot \bar{s}_i$  para cada electrón e integrales radiales del parámetro  $\xi(r_i)$ , es decir:

$$\langle \Psi | H_{so} | \Psi \rangle = \sum_{i=1}^N \zeta_{\alpha}(r_i) E_{so}^{i\alpha},$$

en donde los  $\zeta_{\alpha}(r_i)$ 's se calculan con la formulación de Blume y Watson [3], y  $E_{so}^{i\alpha}$  es el valor propio para el  $i$ 'ésimo electrón del operador  $\bar{l}_{\alpha} \cdot \bar{s}_{\alpha}$ .

Por lo que:

$$\langle \Psi | H | \Psi \rangle = \sum_{i=1}^N \int_0^{\infty} dr_i P_{\alpha} \left[ -\frac{d^2}{dr_i^2} P_{\alpha} + \frac{l_{\alpha}(l_{\alpha} + 1)}{r_i^2} P_{\alpha} - \frac{Z}{r_i} P_{\alpha} \right] + \sum_{i < j=2} (J_{ij} - K_{ji}) + \sum_{i=1}^N \zeta_{\alpha}(r_i) E_{so}^{i\alpha}. \quad (2.8)$$

Falta encontrar las funciones radiales  $P_{\alpha}(r)$ 's para poder calcular  $\langle \Psi | H | \Psi \rangle$ . En este tipo de cálculos es común el uso del método autoconsistente Hartree-Fock (HF). Sin embargo, en esta tesis se usó una aproximación de este método llamada método Hartree más intercambio estadístico (HX).

## 2.2.1 Métodos HF y HX

Se hará un esbozo del método Hartree-Fock y posteriormente se dirá cuál es la diferencia entre éste y el método HX.

Empecemos por aplicar el principio variacional a  $\langle H_c \rangle$  para encontrar las funciones radiales y así, poder calcular completo el valor de  $\langle \Psi | H | \Psi \rangle$ .

Hay que minimizar  $\langle \Psi | H_c | \Psi \rangle$  usando las funciones radiales como parámetro para igualar a cero su variación. Esto es:

$$\frac{\delta \langle \Psi | H_c | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = 0.$$

Por construcción  $\langle \Psi | \Psi \rangle = 1$ , entonces la condición es:

$$\langle \Psi + \delta \Psi | H | \Psi + \delta \Psi \rangle - \langle \Psi | H | \Psi \rangle = 0,$$

sujeta a la condición de ortonormalidad:

$$\int_0^{\infty} \varphi_{\alpha}(r) \varphi_{\beta}(r) dr = \delta_{\alpha\beta}. \quad (2.9)$$

Para establecer (2.9) se usa una matriz diagonal de multiplicadores de Lagrange que convierte la condición del principio variacional en:

$$\delta \left( \langle H_c \rangle - \sum_i \epsilon_i \int \varphi_{\alpha} \varphi_{\beta} dV \right) = 0. \quad (2.10)$$

Usando (2.10) y despreciando términos de segundo orden  $(\delta\varphi_\alpha)^2$  se llega a la ecuación Hartree-Fock para cada electrón de este sistema [4]:

$$-\frac{1}{2}\nabla_1^2\varphi_\alpha(r_1) - \frac{Z}{r_1}\varphi_\alpha(r_1) + \left[ \sum_{\beta \neq \alpha} \int dV_2 \frac{1}{r_{12}} |\varphi_\beta(r_2)|^2 \right] \varphi_\alpha(r_1) - \sum_{\beta \neq \alpha} \delta_{m_\alpha, m_\beta} \left[ \int dV_2 \frac{1}{r_{12}} \varphi_\beta(r_2) \varphi_\alpha(r_2) \right] \varphi_\beta(r_1) = \epsilon_\alpha \varphi_\alpha(r). \quad (2.11)$$

Tenemos para cada electrón una ecuación de eigenvalores en  $\varphi_\alpha$ , con un potencial  $V(r)$  que es la suma de un potencial local  $V^L(r_1)$  y uno no local  $V^{NL}(r_1, r_2)$ . Es decir:

$$-\frac{1}{2}\nabla^2\varphi_\alpha(r) + V^L(r_1)\varphi_\alpha(r) + \int V^{NL}(r_1, r_2) dV' \varphi_\alpha(r') = E_\alpha \varphi_\alpha(r) \quad (2.12)$$

El potencial local es:

$$V^L(r_1) = -\frac{Z}{r_1} + \sum_{\beta=1}^N \int |\varphi_\beta(r_2)|^2 \frac{1}{r_{12}} dV_2 \quad (2.13)$$

El potencial no local es:

$$V^{NL}(r_1, r_2) = -\frac{1}{r_{12}} \sum_{\beta \neq \alpha} \varphi_\beta(r_2) \varphi_\alpha(r_1) \quad (2.14)$$

Haciendo la parte angular de la integral en  $V^L$  y usando (2.4), encontramos que se puede expresar en términos de  $P_\alpha$  y el coeficiente  $f^k(k\mu, ij)$  que aparece en (2.5):

$$V^L(r_1) = -\frac{Z}{r_1} + \sum_{\beta=1}^N f^k(k\mu, ij) \int_0^\infty |\mathcal{P}_\beta(r_2)|^2 \frac{1}{r_{>}} dr_2 \quad (2.15)$$

Si ahora integramos la parte angular de  $\int V^{NL}(r_1, r_2) dV' \varphi_\alpha(r')$ , tenemos que este término puede escribirse de la siguiente forma:

$$\sum_{\beta \neq \alpha} \sum_k g^k(k\mu, ji) \int_0^\infty \mathcal{P}_\beta(r_2) \mathcal{P}_\beta(r_1) \mathcal{P}_\alpha(r_2) \frac{r_2^k}{r_{>}^{k+1}} dr_2 \quad (2.16)$$

Para que (2.11) se vea claramente como una ecuación de eigenvalores en  $P_\alpha$ , hay que aplicar el operador  $\frac{1}{2}\nabla^2$  a la parte angular de  $\varphi_\alpha$  (esta acción sobre los espinesorbitales es bien conocida) y redefinir la parte no local del potencial. De manera que (2.12) quede así:

$$\left[ -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} - \frac{l_\alpha(l_\alpha + 1)}{2r^2} + V'(r) \right] P_\alpha(r) = \epsilon_\alpha P_\alpha(r) \quad (2.17)$$

Entonces, para todo el átomo, tenemos un sistema de  $N$  ecuaciones integro-diferenciales acopladas. Estas ecuaciones dan lugar al método autoconsistente HF donde se inicia con una función  $(P_\alpha(r_i))_I$  arbitraria, con esta función se calcula un potencial  $V'(r)$ . Metiendo este potencial a (2.17) se calcula una nueva función radial  $(P_\alpha(r_i))_1$ . Se calcula otro potencial  $V''(r)$

que a su vez permite calcular otra función radial  $(P_\alpha(r_i))_2$ . Se repite esta operación las veces que sean necesarias para que  $(P_\alpha(r_i))_I = (P_\alpha(r_i))_n$  (donde n es el número de interacciones hechas finalmente) o para que la diferencia se arbitrariamente pequeña.

En el método HF, la nueva definición del potencial de intercambio (o no local) se hace usando una función arbitraria que permite separar  $P_\alpha(r)$  del resto de los factores en el momento de integrar el tercer término de (2.12). Esta es la forma de resolver exactamente el problema. En el método HX se hace una aproximación del término no local. Se define la parte de intercambio de  $V'(r)$  usando el número  $\rho$  de densidad esférica de electrones a una distancia r del núcleo:

$$\rho = \frac{1}{4\pi r^2} \sum_{j=1}^q w_j P_j^2(r),$$

donde  $w_j$  es el número de electrones que ocupan la capa j y la suma es sobre las posibles combinaciones de números cuánticos en la configuración. El potencial  $V'(r)$  que usa el método HX es:

$$V'(r) = -\frac{2Z}{r} + \sum_{j=1}^N (w_j - \delta_{ij}) \int_0^\infty \frac{2}{r_>} P_j^2(r_2) dr_2 - k_x f(r) \left[ \frac{\rho'}{\rho' + 0.5/(n_i - l_i)} \right] \left( \frac{\rho'}{\rho} \right) \left( \frac{24\rho}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}},$$

con  $\rho'(r) = \rho(r) - [\min(2, w_i)] w_j P_j^2(r)$ . El valor óptimo (en acuerdo con cálculos HF) que se ha encontrado para  $k_x$  es 0.65 [3] y el factor f(r) es distinto de 1 en los casos en que el término de intercambio deba ser ligeramente aumentado para que las funciones radiales sean ortogonales [3]. Este método es el que usa el programa *rcn*<sup>1</sup> para calcular la parte radial de la función de onda de todo el átomo.

## 2.3 Energía promedio y acoplamiento LS para $Ce^{4+}$

Tomemos primero el estado base:  $3d^{10}4f^0$ . Una capa está llena y la otra vacía, por lo que el único valor posible para L y S es L=0=S. Por lo tanto, el estado base de el  $Ce^{4+}$  es generado por un solo término y éste es un <sup>1</sup>S.

El estado excitado  $3d^9 4f^1$  tiene posibles valores S=0,1 y L=5,4,3,2,1; el acoplamiento LS de este estado resulta en una base de 10 términos: <sup>1,3</sup>P, <sup>1,3</sup>D, <sup>1,3</sup>F, <sup>1,3</sup>G y <sup>1,3</sup>H.

Cada estado energético de un ión está caracterizado por una energía promedio. Se tomará la

<sup>1</sup>Uno de los programas del Dr. Robert D. Cowan que serán descritos en el siguiente capítulo. Los otros dos son *rcn2* y *rcg*. Más adelante, en este capítulo, serán mencionados.



definición de energía promedio de centro de gravedad:

$$E_{av} = \frac{\sum_{niveles} (2S+1)(2L+1)E^{LS}}{\sum_{niveles} (2S+1)(2L+1)}. \quad (2.18)$$

Los  $E^{LS}$ 's son los elementos de matriz que vienen de los  $N$  operadores  $f_i$ , más la parte de los valores esperados de  $\frac{1}{r_v}$  que aparecen en todos los elementos de la matriz de energía. Calculando con  $rcn$  que usa (2.18), la energía promedio para el estado base del  $Ce^{4+}$  es:  $E_{av(b)} = -240,427.67$  eV. Calculando de la misma forma la energía promedio que corresponde al estado excitado,  $E_{av(e)} = -239,534.40$  eV.

Después de que una excitación resonante tuvo lugar entre estas dos configuraciones, el número de niveles de energía permitidos para el estado excitado se verá reducido. Solo estarán permitidos los niveles que cumplen con la regla de selección de una transición dipolar eléctrica. Esto quiere decir que solo serán posibles los términos del estado excitado que hagan que la condición  $\Delta J=1$  se cumpla. Como  $J_b=0$  (ya vimos que el único término del estado base es un  $^1S$ ) los términos que formen parte de la nueva base deberán de cumplir con la condición  $J_f=1$ . Esto implica que los valores posibles de  $L$  son:  $L=1$  acoplado con  $S=0,1$ ; y  $L=2$  acoplado con  $S=1$ . Por lo que el estado excitado de  $Ce^{4+}$  en nuestro caso es generado con tres términos:  $^1P$ ,  $^3P$  y  $^3D$ .

Definimos la matriz de energía total  $H_t = E_{av}I + H$ , donde  $I$  es la matriz identidad, y las desviaciones respecto a la energía promedio están dadas por:  $H = H_c + H_{so}$ . Los elementos de la matriz  $H_c$  son combinaciones lineales de las integrales de Slater. Y los de  $H_{so}$  están en términos la formulación de Blume y Watson.

$H_t$  es una matriz de  $3 \times 3$  cuya base son los términos que acabamos de mencionar. Como la desviación de los niveles de energía con respecto a  $E_{av}$  se deben a la contribución de  $H$ , la manera de encontrar la desviación exacta de cada nivel es diagonalizando esta matriz.

### 2.3.1 Líneas de absorción de $Ce^{4+}$

El estado base tiene un nivel de energía y el estado excitado tiene tres, por lo que vamos a tener tres líneas en el espectro de absorción. Como se muestra en la figura 2.1, si un fotón (en este caso de rayos-x blandos) incide sobre un ión  $Ce^{4+}$  en estado base, este tiene tres niveles de energía posibles para su estado excitado.

La energía de excitación para cada nivel  $\lambda$  es  $E_{\lambda ex} = (E_{av(e)} + E^\lambda) - E_{av(b)}$ , donde  $E^\lambda$  es el eigenvalor de  $H$  que corresponde al nivel  $\lambda$  de energía. De los cálculos en la sección anterior sabemos que  $E_{av(e)} - E_{av(b)} = 893.27$  eV; esta cantidad aparece en todas las energías de excitación, falta ver cuanto valen las desviaciones, los  $E^\lambda$ 's. Todos los elementos del Hamiltoniano son combinaciones de  $F^k(3d, 4f)$ 's con  $k=2,4$ ;  $G^k(3d, 4f)$ 's con  $k=1,3,5$  (cuyos coeficientes son las  $f^k$ 's y

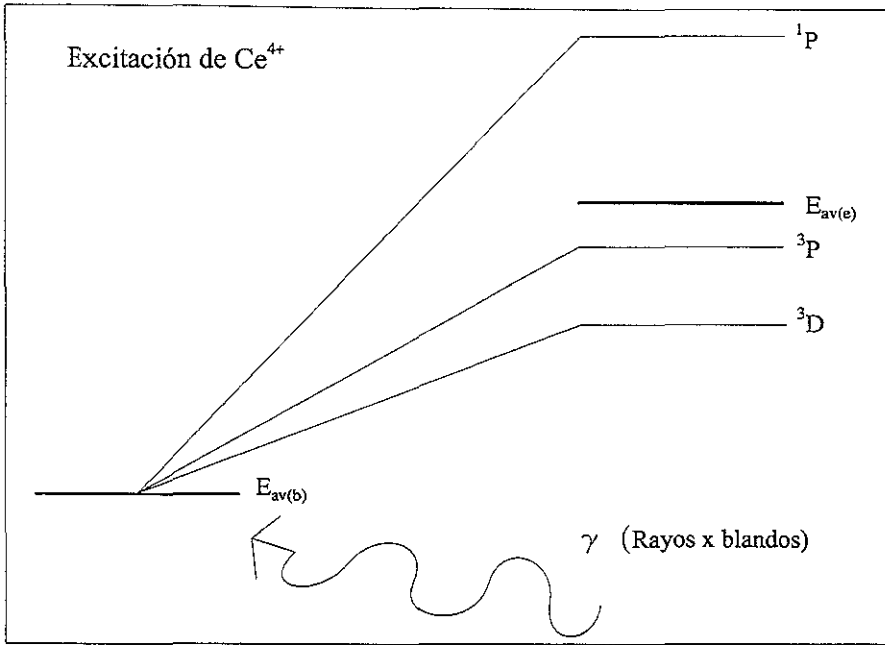


Figura 2.1: Degeneración del estado excitado del  $Ce^{4+}$  después de una excitación resonante  $3d \rightarrow 4f$ .

$g^k$ 's que corresponden) y  $\zeta_\alpha$ 's, donde  $\alpha$  es la etiqueta de cada pareja  $n-l$  de la configuración del ión. En la tabla 2.1 se muestran los valores calculados con *rcn*.

$\zeta_{3d} = 7.313 \text{ eV}$	$F^2(3d, 4f) = 8.713 \text{ eV}$	$G^1(3d, 4f) = 6.130 \text{ eV}$
$\zeta_{4f} = 0.134 \text{ eV}$	$F^4(3d, 4f) = 4.038 \text{ eV}$	$G^3(3d, 4f) = 3.593 \text{ eV}$
		$G^5(3d, 4f) = 2.490 \text{ eV}$

Tabla 2.1: Integrales de Slater que son parte de los elementos de la matriz  $H$  en el estado excitado de  $Ce^{4+}$ .

En acoplamiento LS la matriz de energía  $\mathbf{H}$  del estado excitado de  $Ce^{4+}$  es [eV]:

$$\mathbf{H} = \begin{matrix} & \begin{matrix} {}^3D & {}^3P & {}^1P \end{matrix} \\ \begin{matrix} {}^3D \\ {}^3P \\ {}^1P \end{matrix} & \begin{pmatrix} -0.506 & 5.266 & 7.179 \\ 5.266 & -6.551 & 4.982 \\ 7.179 & 4.982 & 9.499 \end{pmatrix} \end{matrix}$$

La matriz  $\mathbf{H}$  ya diagonalizada es [eV]:

$$\mathbf{H} = \begin{matrix} & \begin{matrix} {}^3D & {}^3P & {}^1P \end{matrix} \\ \begin{matrix} {}^3D \\ {}^3P \\ {}^1P \end{matrix} & \begin{pmatrix} -9.6396 & 0 & 0 \\ 0 & -3.3317 & 0 \\ 0 & 0 & 15.1270 \end{pmatrix} \end{matrix}$$

Y los vectores propios resultan:

$$V^1 = \begin{matrix} {}^3D \\ {}^3P \\ {}^1P \end{matrix} \begin{pmatrix} -0.466 \\ 0.883 \\ -0.055 \end{pmatrix} \quad V^2 = \begin{matrix} {}^3D \\ {}^3P \\ {}^1P \end{matrix} \begin{pmatrix} 0.748 \\ 0.360 \\ -0.558 \end{pmatrix} \quad V^3 = \begin{matrix} {}^3D \\ {}^3P \\ {}^1P \end{matrix} \begin{pmatrix} 0.473 \\ 0.301 \\ 0.828 \end{pmatrix}$$

En la representación LS de  $Ce^{4+}$  solo uno de los términos, el  ${}^1P$ , cumple con  $\Delta S=0$  por lo que es el único que puede ser excitado. Hemos escogido la matriz de tal forma que la tercer coordenada de los vectores propios es la que corresponde a este elemento de la base. Por lo que la intensidad  $a_\lambda$  de cada nivel está dada por el cuadrado de su proyección en el eje z,  $a_\lambda = v_z^2$ . En este momento ya podemos hacer un espectro de las líneas de absorción del  $C^{4+}$  para una excitación resonante  $3d \rightarrow 4f$ . Cada línea estará ubicada en  $(E_{av(e)} - E_{av(b)}) + E^\lambda$  para el  $\lambda$ 'esimo nivel de energía, y tendrá una altura (o intensidad)  $a^\lambda$ . Este espectro se muestra en la figura 2.2.

## 2.4 Energía promedio y acoplamiento LS para $Ce^{3+}$

La configuración base del  $Ce^{3+}$ ,  $3d^{10} 4f$ , tiene una capa cerrada y una capa f con un electrón; entonces el estado base puede ser generado por dos términos:  ${}^2F_{7/2, 5/2}$ . Esto da lugar a un desdoblamiento fino que hace que el estado base de ión (en la aproximación de una configuración) sea generado con dos matrices de  $1 \times 1$ . Una con  ${}^2F_{7/2}$  y otra con  ${}^2F_{5/2}$  como únicos miembros de las respectivas bases.

Para acoplar el estado excitado separaremos la configuración por capas,  $3d^9$  nos da un  ${}^2D$ . Ahora,  $4f^2$  tiene  $S=0,1$  y  $L=6,5,4,3,2,1,0$ ; en este acoplamiento es necesario que  $L+S$  sea par [3] por

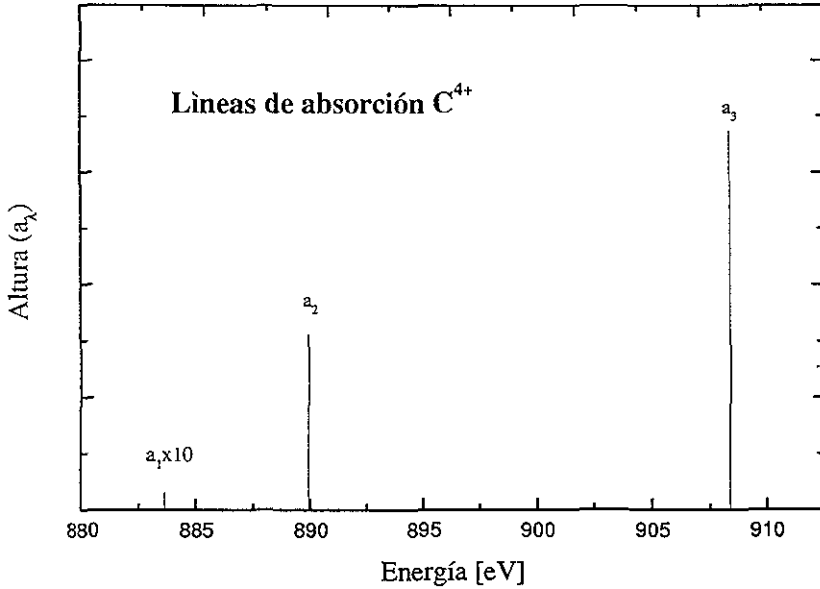


Figura 2.2: Líneas de absorción del espectro de  $Ce^{4+}$ .

lo que tenemos 7 términos:  $^1(SDGI)$  y  $^3(PFH)$ . De acoplar el  $^2D$  con cada uno de los 7 términos obtenemos 107 términos base para el estado final, es conveniente agruparlos por valor de momento angular como se muestra en la tabla 2.2. Más adelante veremos que estos términos, junto con los que generan al estado base, originan un total de 108 conexiones entre los dos estados mediante una transición dipolar eléctrica. Dando lugar a una separación natural en el espectro de absorción (una parte que corresponde a  $J_{base} = \frac{7}{2}$  y otra a  $J_{base} = \frac{5}{2}$ ) gracias el desdoblamiento fino del estado base.

La energía promedio la calcula  $rcn$  con (2.18), y para cada estado da:  $E_{av(b)} = -240,464.5893$  eV y  $E_{av(c)} = -239,574.7394$  eV.

$J=\frac{1}{2}$ (8×8)	$J=\frac{3}{2}$ (15×15)	$J=\frac{5}{2}$ (19×19)	$J=\frac{7}{2}$ (19×19)	$J=\frac{9}{2}$ (17×17)	$J=\frac{11}{2}$ (13×13)	$J=\frac{13}{2}$ (9×9)	$J=\frac{15}{2}$ (5×5)	$J=\frac{17}{2}$ (2×2)
<sup>4</sup> D	<sup>4</sup> F	<sup>4</sup> G	<sup>4</sup> H	<sup>4</sup> I	<sup>4</sup> K	<sup>4</sup> K	<sup>4</sup> K	<sup>4</sup> K
<sup>4</sup> D	<sup>4</sup> F	<sup>4</sup> G	<sup>4</sup> H	<sup>4</sup> H	<sup>4</sup> I	<sup>4</sup> I	<sup>4</sup> I	<sup>2</sup> L
<sup>4</sup> P	<sup>4</sup> F	<sup>4</sup> F	<sup>4</sup> G	<sup>4</sup> H	<sup>4</sup> H	<sup>4</sup> H	<sup>2</sup> L	
<sup>4</sup> P	<sup>4</sup> D	<sup>4</sup> F	<sup>4</sup> G	<sup>4</sup> G	<sup>4</sup> H	<sup>4</sup> H	<sup>2</sup> K	
<sup>4</sup> P	<sup>4</sup> D	<sup>4</sup> F	<sup>4</sup> F	<sup>4</sup> G	<sup>4</sup> G	<sup>2</sup> K	<sup>2</sup> K	
<sup>2</sup> P	<sup>4</sup> P	<sup>4</sup> D	<sup>4</sup> F	<sup>4</sup> F	<sup>4</sup> G	<sup>2</sup> K		
<sup>2</sup> P	<sup>4</sup> P	<sup>4</sup> D	<sup>4</sup> F	<sup>4</sup> F	<sup>2</sup> I	<sup>2</sup> I		
<sup>2</sup> P	<sup>2</sup> D	<sup>4</sup> P	<sup>4</sup> D	<sup>4</sup> F	<sup>2</sup> I	<sup>2</sup> I		
<sup>2</sup> S	<sup>2</sup> D	<sup>4</sup> P	<sup>4</sup> D	<sup>2</sup> H	<sup>2</sup> I	<sup>2</sup> I		
	<sup>2</sup> D	<sup>2</sup> F	<sup>2</sup> G	<sup>2</sup> H	<sup>2</sup> H			
	<sup>2</sup> D	<sup>2</sup> F	<sup>2</sup> G	<sup>2</sup> H	<sup>2</sup> H			
	<sup>2</sup> D	<sup>2</sup> F	<sup>2</sup> G	<sup>2</sup> H	<sup>2</sup> H			
	<sup>2</sup> P	<sup>2</sup> F	<sup>2</sup> G	<sup>2</sup> G	<sup>2</sup> H			
	<sup>2</sup> P	<sup>2</sup> D	<sup>2</sup> G	<sup>2</sup> G				
	<sup>2</sup> P	<sup>2</sup> D	<sup>2</sup> F	<sup>2</sup> G				
		<sup>2</sup> D	<sup>2</sup> F	<sup>2</sup> G				
		<sup>2</sup> D	<sup>2</sup> F	<sup>2</sup> G				
		<sup>2</sup> D	<sup>2</sup> F					
		<sup>2</sup> D	<sup>2</sup> F					

Tabla 2.2: Términos que resultan del acoplamiento LS para la configuración excitada ( $3d^9 4f^2$ ) de  $Ce^{3+}$ .

### 2.4.1 Líneas de absorción de $Ce^{3+}$

H es una matriz de  $107 \times 107$  que puede ser dividida en 9 submatrices, una para cada J distinta. El tamaño de cada submatriz está dado por el número de términos que tienen el mismo momento angular total, y está señalado para cada caso en el segundo renglón de la tabla 2.2. Los elementos de matriz están en términos de  $F^k(3d, 4f)$ 's  $k=2,4$ ,  $G^k(3d, 4f)$ 's  $k=1,3,5$  con sus respectivos coeficientes angulares; y de  $\zeta_{3d}$ ,  $\zeta_{4f}$  igual que las desviaciones de los niveles de energía. Los valores calculados por *rcn* para estas integrales se muestran en la tabla 2.3.

De comparar las tablas 2.1 y 2.3, se ve que las integrales de Slater que contribuyen a las desviaciones de energía son ligeramente mayores para  $Ce^{4+}$  que para  $Ce^{3+}$ . Mientras que las  $\zeta_{nl}$ 's

$\zeta_{3d}=7.316$ eV	$F^2(3d, 4f)=8.057$ eV	$G^1(3d, 4f)=5.552$ eV
$\zeta_{4f}=0.122$ eV	$F^4(3d, 4f)=3.678$ eV	$G^3(3d, 4f)=3.252$ eV
		$G^5(3d, 4f)=2.246$ eV

Tabla 2.3: Integrales de Slater presentes en las desviaciones de energía para el estado excitado de  $Ce^{3+}$ .

no presentan una diferencia significativa. Esto se debe a que  $Ce^{3+}$  tiene una menor densidad electrónica por tener un electrón más que  $Ce^{4+}$ .

Después de calcular los coeficientes angulares y de diagonalizar cada submatriz con  $rcn2$  y  $rcg$  se obtiene la lista de eigenvalores de la tabla 2.4. Cada línea de absorción está situada en  $(E_{av(e)} - E_{av(b)}) + E^\lambda$  donde  $E^\lambda$  es el valor propio del  $\lambda$ 'esimo nivel de energía.

En el estado base tenemos  $J_b = \frac{7}{2}, \frac{5}{2}$ ; una transición dipolar eléctrica permite  $J_f = \frac{9}{2}, \frac{7}{2}, \frac{5}{2}$ . Si se parte de  $J_b = \frac{5}{2}$  entonces  $J_f = \frac{7}{2}, \frac{5}{2}, \frac{3}{2}$ . Si el estado inicial tiene  $J_b = \frac{7}{2}$  entonces  $J_f = \frac{9}{2}, \frac{7}{2}, \frac{5}{2}$ . Esto da un total de 108 posibles conexiones entre la configuración base y la excitada, 53 provenientes de  $J_b = \frac{5}{2}$  y 55 que tienen  $J_b = \frac{7}{2}$  en el estado inicial. Es conveniente separar los dos grupos de transiciones posibles en dos espectros de líneas de absorción. La altura de cada línea en los espectros es  $a_\lambda = \frac{S^2}{p_{max}^2}$ , en donde  $S$  es la fuerza de línea (cuya definición está basada en la teoría de Slater-Gordon y la mostramos en la siguiente sección), y  $p_{max}$  es la integral de probabilidad de transición máxima [3]. Las líneas de los dos espectros (para  $J_b = \frac{5}{2}$  y  $J_b = \frac{7}{2}$ ) se presentan en las figuras 2.3 y 2.4.

## 2.4.2 Integrales de probabilidad de transición y la fuerza de línea S

Sea  $\Psi(t) = \Psi_0 e^{i(E-E')t/\hbar}$  la función de onda de un ión durante un proceso de absorción de una energía  $E-E'$ , donde  $\Psi_0 = \Psi$  la función de onda del ión independiente del tiempo y  $E, E'$  son las energías del estado inicial y final del ión. La absorción por unidad de tiempo (suponiendo que la transición es de un electrón) está dada por [3]:

$$a = \frac{64\pi^4 e^2 \nu^3}{3c^3 \hbar} |p|^2,$$

en donde  $p$  es la integral de probabilidad de transición para el electrón  $i$  entre los estados  $\alpha$  y  $\beta$  (los índices  $\alpha$  y  $\beta$  indican el conjunto de números cuánticos que describen el estado inicial y final del electrón):  $p = \langle \Psi_\alpha | r_i | \Psi_\beta \rangle$ .

$J=\frac{1}{2}$	$J=\frac{3}{2}$	$J=\frac{5}{2}$	$J=\frac{7}{2}$	$J=\frac{9}{2}$	$J=\frac{11}{2}$	$J=\frac{13}{2}$	$J=\frac{15}{2}$	$J=\frac{17}{2}$
-8.469	-11.184	-11.029	-10.697	-10.168	-9.554	-10.021	-80.155	-9.838
-7.867	-8.869	-9.554	-9.885	-9.407	-9.08	-9.152	-68.601	-7.219
-5.043	-8.307	-9.185	-9.17	-8.828	-8.616	-8.611	-38.128	
-3.674	-7.309	-8.695	-8.855	-8.554	-8.122	-8.405	73.079	
9.74	-6.908	-7.28	-8.695	-7.838	-7.978	-7.024	93.62	
12.008	-5.465	-6.273	-7.605	-7.516	-7.286	-4.065		
13.326	-3.866	-4.964	-6.613	-7.141	-4.642	8.564		
14.382	-2.732	-4.724	-6.014	-5.401	8.095	10.449		
	9.51	-4.301	-4.532	-4.629	9.245	14.11		
	10.725	-2.757	-4.097	-4.159	9.802			
	12.284	-0.086	-3.076	8.428	10.027			
	13.463	8.698	8.469	9.133	11.013			
	14.551	9.502	9.591	9.502	13.735			
	15.065	9.801	9.93	10.214				
	18.264	11.261	10.013	10.622				
		12.257	12.005	11.039				
		13.668	12.93	14.952				
		14.621	13.956					
		15.736	14.494					

Tabla 2.4: Valores propios de las submatrices con cada valor de J para el acoplamiento LS de la configuración excitada de  $Ce^{3+}$ , [eV].

En unidades atómicas,  $|r_i|^2 = a_0^2 \sum_q |r_q|^2$  donde  $r_q$  es la q'esima componente del vector posición del i'esimo electrón. Y definiendo  $P_q \equiv r_q$  ( $P_q$  es la q'esima componente del momento dipolar clásico medida en unidades de  $-ea_0$ ) tenemos que

$$a = \frac{64\pi^4 e^2 a_0^2 \nu^3}{3c^3 h} \sum_q | \langle \Psi_\alpha | P_q | \Psi_\beta \rangle |^2.$$

La fuerza de línea S se define como el elemento de matriz reducido [3]:  $S^2 \equiv | \langle \Psi_\alpha || P || \Psi_\beta \rangle |^2$ . Para calcular la altura de cada línea del espectro de absorción, Cowan toma en sus programas:  $a_\lambda = \frac{S^2}{P_{\max}^2}$  y de esta manera fueron calculadas las amplitudes para el espectro de absorción de  $Ce^{3+}$  en esta tesis.

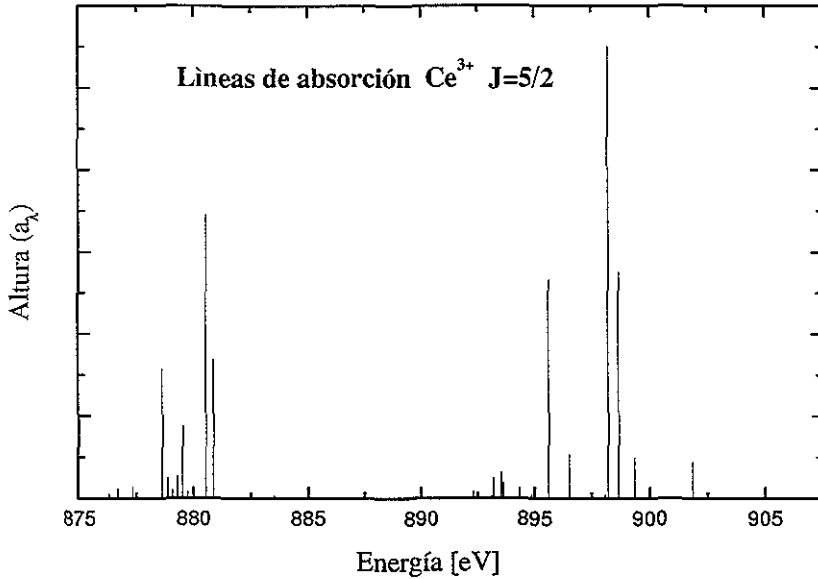


Figura 2.3: Líneas de absorción del espectro de  $Ce^{3+}$ ,  $J = \frac{5}{2}$ .

## 2.5 Factor ft

La aproximación de una configuración es poco efectiva para calcular espectros de átomos o iones con alta interacción entre electrones; esta interacción es conocida como interacción de correlación. La interacción de correlación crece en la medida que haya más electrones en el sistema. El modo formal de resolver el problema es hacer una aproximación de varias configuraciones. En  $Ce^{4+}$  y  $Ce^{3+}$  tenemos 54 y 55 electrones, número suficiente como para hacer necesaria la inclusión de correcciones externas si se hizo el cálculo de una configuración, y ése fue nuestro caso.

Al crecer la magnitud de energía que proviene de la interacción entre electrones, hay términos que empiezan a ser importantes. Muchos de ellos no son tomados en cuenta en 2.1 (la manera de tomarlos en cuenta es hacer una aproximación de varias configuraciones). Su inclusión suele ser complicada y una forma empírica de simular el efecto de los términos de correlación es



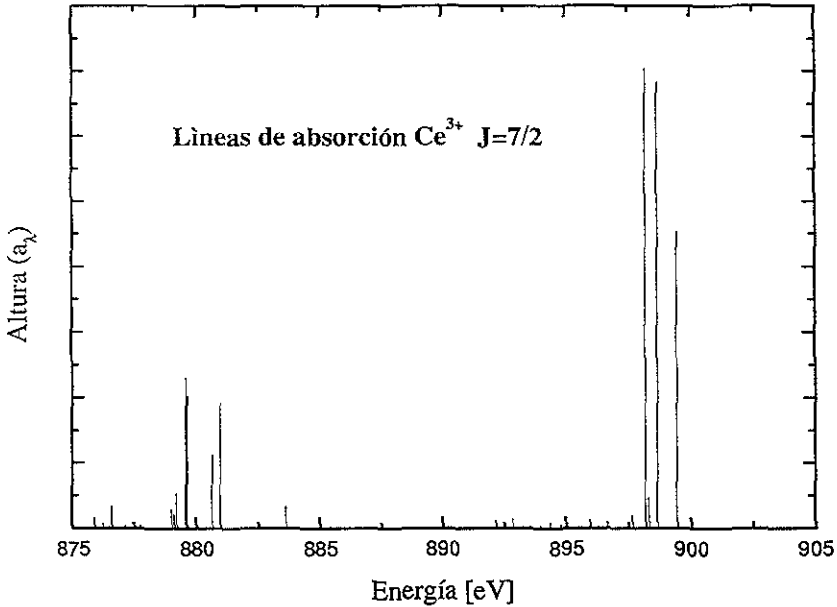


Figura 2.4: Líneas de absorción del espectro de  $Ce^{3+}$ ,  $J = \frac{7}{2}$ .

multiplicar los únicos elementos de  $\mathbf{H}$  que tienen que ver con la interacción entre electrones, las integrales de Slater, por un factor  $ft$  [3]. Aunque ha sido justificado cuantitativamente en trabajos teóricos [5] y [6], y existen ya buena cantidad de cálculos que usan con éxito aproximaciones de múltiples configuraciones, el uso de este factor sigue siendo práctico para reproducir resultados experimentales. Generalmente el valor de  $ft$  va entre 0.7 y 0.8 para átomos neutros, y de 0.9 a 0.95 para átomos altamente ionizados [3]. Durante el presente trabajo  $ft$  se varió en el intervalo  $[0.60, 1.0]$ .

# Capítulo 3

## Los Programas

Se usaron tres programas escritos en Fortran F77 por el Dr. Robert D.Cowan [7]. Se pueden correr en casi cualquier tipo de computadora: Cray de 64-bit, computadoras CDC Cyber 2005, Computadoras Personales compatibles con IBM y Macintosh. Durante la realización de los cálculos de esta tesis, se corrieron en *papaya.nuclecu.unam.mx*<sup>1</sup>.

### 3.1 Localización y especificación de los programas

Este software está disponible en la página web: *ftp://aphysics.lanl.gov/pub/cowan*, que contiene una lista de 30 archivos<sup>2</sup>. De estos 30, solo se utilizaron 9 archivos que pertenecen a tres categorías diferentes: manuales, programas de cálculo y ejemplos de entrada y salida.

Para reproducir los cálculos de este trabajo se tienen que usar los programas *rcn*, *rcn2* y el *rcg* en este orden. En el primero se calculan, por el método HX, las integrales de Slater  $F^{k}$ 's,  $G^{k}$ 's y las  $\zeta_{\alpha}$ 's de Blume-Watson, la energía promedio  $E_{av}$  y la función de onda  $P_{\alpha}(\tau)$  del estado y átomo que se quiera estudiar.

Del programa *rcn2* fueron aprovechadas dos funciones: la que puede multiplicar las integrales de Slater por el factor *ft* y la que controla la información que será impresa en la salida. El tercer programa, el *rcg*, calcula los elementos de matriz de energía  $\mathbf{H}$ , los valores y vectores propios en las representaciones LS y JJ, las integrales de probabilidad de transición y el cociente

---

<sup>1</sup>Papaya es una máquina (propiedad del Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM) con procesador dual a 733 Mhz, 502 Mb en Ram y disco duro de 9 Gb

<sup>2</sup>Esta lista se muestra en el apéndice A

$\frac{S^2}{P_{max}^2}$  para el espectro de absorción o emisión entre configuraciones distintas.

Además de *rcn*, *rcn2* y *rcg* es necesario imprimir sus instructivos [8] y [9], donde los programas son descritos con mucho más detalle de lo que se hará aquí. Este capítulo tiene el objeto de ser una guía práctica para la ejecución de cálculos similares a los realizados para los sistemas mencionados anteriormente; o bien puede tomarse como una introducción amigable al uso de los programas, si es que se desea hacer uso de otras herramientas. Estos programas tienen más funciones, se mencionarán sólo las que se emplearon para la realización del presente trabajo.

## 3.2 Programa *rcn*

*Rcn* calcula las funciones de onda  $P_\alpha(r)$  usando las aproximaciones de una configuración, de campo central y HX. Apartir de las  $P_\alpha(r)$ 's, *rcn* calcula la energía promedio  $E_{av}$  y las integrales de Slater:  $F^k$ 's,  $G^k$ 's y  $\zeta_\alpha$ 's. Los cálculos pueden o no contar con correcciones relativistas y de correlación.

### 3.2.1 Archivo de entrada

Para correr el programa *rcn* hay que generar un archivo de entrada con el nombre *in36*. Nos referiremos a cada renglón de un archivo de entrada o salida con el nombre de tarjeta. El archivo *in36* debe contar con dos tipos de tarjetas:

1. De control.

En esta tarjeta es donde se escogen las funciones del programa que se quieran llamar y donde se controla la cantidad de parámetros a imprimir en el archivo de salida, *out36*.

2. De configuración.

Esta tarjeta debe contener la información del átomo para el que se quieran hacer los cálculos: número atómico, grado de ionización y configuración electrónica. De la configuración solo es necesario escribir las capas abiertas. Se pueden hacer cálculos para átomos neutros, iones positivos e iones negativos. También es posible hacer cálculos para estados fraccionarios, esto es de utilidad para cálculos de estado sólido. El número máximo de capas abiertas que se pueden incluir en el cálculo de una configuración es 8.

Una corrida comienza con la creación de un archivo, tomando la tarjeta de control del archivo *in36*<sup>3</sup> y completar con la tarjeta de la o las configuraciones en cuestión.

---

<sup>3</sup>Uno de los ejemplos presentes en el apéndice A, que se tomaron directamente de la página de Cowan

### 3.2.2 Archivos de salida

*Rcn* genera dos archivos de salida, se describirá primero el *out36* y posteriormente el *tape2n*.

*Out36* es un archivo de texto que puede ser leído por medio de cualquier editor. En este archivo se imprimen los diferentes valores de las  $F^k$ 's,  $G^k$ 's y  $\zeta_\alpha$ 's. En la última línea aparecen los valores de  $E_{av}$  (incluyendo correcciones),  $F^k(l_\alpha, l_\beta)$ ,  $\zeta_\alpha$  y  $G^k(l_\alpha, l_\beta)$ ; el valor de  $E_{av}$  se imprime en Rydbergs [Rd], y todas las integrales se imprimen en unidades de  $1000 \text{ cm}^{-1}$ .

El otro archivo de salida, el *tape2n*, es el que contiene la parte radial  $P_\alpha(r)$  de la función de onda que fue calculada por el programa, lista para ser utilizada como parte de la información de entrada para los siguientes programas, *rcn2* y *rcg*. El archivo *tape2n*, a diferencia del *out36* no puede ser leído por cualquier editor, o puede ser leído pero no entendido por cualquier persona ya que está escrito en código binario.

## 3.3 Programa *rcn2*

Para este trabajo *rcn2* puede ser considerado como una muy útil interfaz entre el programa anterior, *rcn* y el siguiente que es *rcg*. *Rcn2* se usó únicamente para arreglar el archivo de entrada de *rcg* y para multiplicar las integrales de Slater por el factor de contracción *ft*.

### 3.3.1 La entrada

Son dos archivos los que contienen la información de entrada, el *tape2n* y el *in2*. El primero ya fue descrito, es parte de la salida de *rcn* y contiene la función de onda calculada por este programa. El segundo, el *in2* es el que será descrito con más detalle en esta subsección.

El archivo *in2* puede tener una o varias tarjetas de control (según la cantidad de cálculos que se quieran realizar en una sola corrida). Con este tipo de tarjeta, uno controla las operaciones por hacer en el programa, la cantidad y el tipo de información a imprimir en el archivo *out2ing*, archivo de salida de *rcn2*. La única operación necesaria y la única utilizada para los fines de nuestros cálculos fue la que contrae a las integrales de Slater por *ft*.

Se usaron dos formatos de tarjeta de control para ordenar dos distintos tipos de información impresa en la salida. En ambos casos es posible controlar el valor de *ft*. (a) Un formato fue el primer renglón del archivo *in2*. Y el (b) otro formato fue el primer renglón del archivo *in2misc*<sup>4</sup>.

---

<sup>4</sup>En el apéndice A se muestran estos dos ejemplos de archivo *in2* que están enlistados en la página web de Cowan.

### 3.3.2 La salida

Como se usaron dos tipos diferentes de archivo de entrada *in2* se obtuvieron dos tipos de archivos de salida. En ambos casos se genera un archivo llamado *out2ing*, este nombre debe ser cambiado por *ing11* para que la información pueda servir de entrada para el siguiente programa que es *rcg*.

El formato (a) ordena a *rcn2* imprimir en *outing* un archivo que va a ser entrada de *rcg* para calcular los niveles de energía de la configuración dada. El formato (b) da la orden de imprimir otro tipo de *out2ing*, en el cual aparece la instrucción de calcular e imprimir el espectro de absorción entre dos configuraciones.<sup>5</sup>

## 3.4 Programa RCG

*Rcg* es el último eslabón en la cadena de nuestros cálculos atómicos; calcula:

1. El coeficiente angular  $f^k$  para su correspondiente integral  $F^k$ , lo mismo calcula el coeficiente  $g^k$  para cada  $G^k$  y los coeficientes de las  $\zeta_\alpha$ 's.
2. La cantidad de combinaciones de números cuánticos para un valor específico de  $J$ .
3. Los valores y vectores propios de las matrices de energía en las representaciones LS y JJ.
4. La matriz de conversión entre ambas representaciones.
5. Las integrales de probabilidad de transición entre dos configuraciones del mismo átomo.

Es decir, calcula los niveles de energía de una configuración, para el átomo o ión de interés. O bien, calcula el espectro de absorción que involucra una o varias transiciones entre distintas configuraciones.

### 3.4.1 La entrada

*Rcg* recibe toda la información calculada por los programas anteriores en el archivo código binario *tape7n* (creado por *rcn2*). Las órdenes para el uso de esta información las recibe en *ing11* (originalmente *out2ing*, salida de *rcn2*). Como se mencionó, la información impresa en *ing11* depende del formato que se use en la entrada de *rcn2*. En el apéndice A se muestra

---

<sup>5</sup>El formato (a) ordena un archivo como *out2inga* y el formato (b) ordena un archivo como *out2ingb*; ambos se encuentran en el apéndice A.

un ejemplo de *ing11* para cada formato de *in2* (se hará referencia a ellos como *outg11(a)* y *outg11(b)*). En la siguiente sección describiremos los resultados que origina la acción de cada tipo de *ing11* sobre el programa *rcg* y son impresos en la salida.

### 3.4.2 La salida

El archivo de salida tiene el nombre *outg11* y contiene la siguiente información relevante para los espectros de emisión y absorción :

(a) La matriz de energía en sus representaciones LS y JJ, los valores propios del sistema y los eigenvectores de ambas bases. Esta información está impresa para cada valor de momento angular total posible en la configuración, se puede ver un ejemplo de esta impresión en el segmento de archivo *outg11(a)* que se encuentra en el apéndice A.

(b) A esta versión le llamamos *outg11(b)*, contiene toda la información que *outg11(a)* imprime para cada configuración y mucha más. En este archivo aparece información del tiempo de cómputo que para nuestros fines es irrelevante, integrales de probabilidad de transición de un estado con él mismo (que tampoco nos interesa) y mucha más información que carece de importancia para nuestros fines. Pero también aparecen todas las integrales de probabilidad de transición posibles entre los estados que se estén estudiando.

Primero aparece la integral principal de transición que en el caso que estamos estudiando para  $Ce^{3+}$  es  $\langle 3d|r|4f \rangle$ . Le siguen todas las posibilidades de transición en una lista que las clasifica por  $J_i$  y  $J_f$ . Más adelante, aparece la misma lista pero ya con las integrales calculadas, en la misma tabla se imprimen datos relevantes para el espectro como lo son energía promedio inicial y final, la diferencia entre energías y el cociente  $\frac{S^2}{P_{max}}$  para cada línea. Esta parte del archivo *out2ing(b)* es la parte de interés para nosotros, se encuentra casi al final del archivo. El archivo es muy grande, en el caso de  $Ce^{3+}$  tiene una extensión de 2.5 Mb, es por eso que recomendamos hacer los dos tipos de cálculos por separado, pues la manipulación de los datos puede llegar a ser engorrosa.

## 3.5 Guía fácil para calcular

Esta sección es una guía que permite ejecutar rápidamente una corrida de cálculos similares a los hechos en esta tesis usando los programas *rcn*, *rcn2* y *rcg* en cadena. Se da por hecho que se está usando una PC convencional, una máquina con procesador dual, o alguna computadora compatible con estas. Los comandos que se usarán son los que funcionan para el compilador Fortran

F77 y sistema operativo Linux<sup>6</sup>. La función de cada comando será especificada oportunamente para facilitar el uso en otro compilador Fortran o sistema operativo diferente<sup>7</sup>. Para ilustrar mejor el proceso, tomamos el ejemplo del  $Ce^{3+}$ , ya que en el caso de este ión se hicieron los dos tipos de corridas (correspondientes a los dos tipos de cálculos) necesarias para este trabajo.

Pasos a seguir:

I) Hay que bajar de la página *ftp://aphysics.lanl.gov/pub/cowan*, los archivos *rcn.f*, *rcn2.f*, *rcg.f*, *in36*, *in2k* e *in2misc*, y colocarlos en un directorio donde el compilador pueda actuar sobre ellos.

II) Compilar los tres archivos de extensión *f*. La orden, en la versión Fortran F 77 que se usó, para compilar es *G77*; por ejemplo, para crear un archivo ejecutable a partir de *rcn.f* se tiene que teclear: *G77 rcn.f* ↵ (Enter).

Este comando crea un archivo con extensión *out* al que, por comodidad, se le puede cambiar el nombre a *rcn.exe* en este caso. El cambio de nombre se hace escribiendo: *mv a.out rcn.exe* ↵. Una vez creados los tres archivos ejecutables podemos continuar con el siguiente paso.

III) Crear el archivo de entrada de *rcn*. Del archivo *in36* hay que tomar el primer renglón que es la tarjeta de control, y borrar el resto. Se recomienda hacer una copia del archivo original con un nombre distinto.

En el renglón siguiente a la tarjeta de control, se debe escribir la tarjeta configuración del estado base, seguida en la siguiente línea por la del estado excitado. Puede ser en este orden o en el inverso, no importa.

El archivo *in36* listo para ser entrada de *rcn* y ser parte de nuestra corrida para  $Ce^{3+}$  es :

```
23 -5   2   10 1.0   5.e-08   1.e-11-2   090 1.0   0.65   0.0 0.00 -6
* 58   4Ce IV  3d104f1      3d104f1
* 58   4Ce IV  3d94f2      3d94f2
-1
```

El -1 del último renglón indica al programa hasta donde aplicar las instrucciones de la tarjeta de control inmediata anterior .

\* El espaciado es muy importante para una lectura correcta de los archivos. Las especificaciones

<sup>6</sup>Se usó Linux 6.2, el nombre y la versión de Fortran F77 empleados son: EGSC-G77 y 1.1.2-30.

<sup>7</sup>Se puede encontrar una tabla de equivalencias entre Linux y otros sistemas operativos en la página del ICN, UNAM.

de la información que debe ir en cada columna para las tarjetas de configuración se muestran en la sección del archivo *in36* del apéndice A. Las especificaciones del espaciado en la tarjeta de control no se presentan ya que se usó la tarjeta de control del ejemplo *in36* de la página de Cowan sin modificación alguna, y se recomienda que se haga de este modo. Si se desean ver estos detalles se puede consultar [8].

IV) Correr el programa *rcn.exe*. En Fortran F77 el comando para ejecutar un programa que lee otro archivo es: `./programa ejecutable <archivo de entrada ↑`. Entonces, para correr *rcn* hay que teclear `./rcn.exe <in36 ↑`.

En el apéndice A se muestra una parte del archivo de salida, *out36*.

V) Crear el archivo de entrada *in2*. La única entrada que es necesario preparar para *rcn2* es la tarjeta de control de *in2*, que además es el único renglón de este archivo. El resto de la entrada es leída directo de *tape2n*. Es importante hacer una corrida a la vez, con el fin de asegurarse de que el archivo *tape2n* que se está usando es el indicado para no hacer cálculos con la función de onda equivocada.

En este punto es conveniente dividir la corrida por casos. Haremos referencia a los casos (a) y (b) de los formatos para *in2* mencionados anteriormente en este capítulo, y los llevaremos paralelamente durante el resto de la corrida.

(a) Se crea un archivo usando únicamente el primer renglón de *in2* (el de la página de Cowan) y se le bautiza como *in2*. Nuevamente se recomienda hacer una copia del archivo original con otro nombre. Un archivo *in2* completo sería:

```
g5inpl 0 0000 0.000 000 0000000 00000000 9099909090.0000 08229
-1                                     L ft J
```

El valor de *ft* es controlado en las columnas señaladas. Cada dos dígitos es el factor que multiplica a una integral en el siguiente orden:  $F^k(l_i, l_i)$ ,  $\zeta_\alpha$ ,  $F^k(l_i, l_j)$ ,  $G^k(l_i, l_j)$  y  $R_k(l_i l_j, l_i' l_j')$ . Se trata de caracteres de punto flotante, es decir, si se escribe 99  $\Rightarrow$  *ft*=1, si se escribe 80  $\Rightarrow$  *ft*=0.80, por ejemplo. Es común cambiar de igual forma el valor de *ft* para las integrales de Slater, con esto en mente y usando *ft*=0.75, esos diez dígitos serían 7599757575. Nótese que la segunda pareja de números permanecieron en 99, esto es porque los lugares 3 y 4 corresponden al factor que multiplica a las  $\zeta_\alpha$ 's, integrales que no deben ser contraídas como el resto.

(b) La tarjeta de control en este caso es el primer renglón de *in2misc*, un ejemplo de *in2* adecuado para este caso sería:



```
g5inp      000 0.0000    00          339099909090 0.00          07229
-1          _   ft   _
```

El valor de *ft* se controla en el mismo sitio y de la misma forma que en el caso anterior.

VI) Una vez preparado *in2* en la versión que se deseé, se ejecuta el programa *rcn2.exe*: `./rcn.exe <in36 ↑`

En el apéndice A se pueden ver los archivos de salida para ambos formatos (a) y (b).

VII) Se cambia el nombre al archivo generado por *rcn2* (para cualquiera de las dos versiones es igual), de *out2ing* o *ing11* esto se hace tecleando: `mv out2ing ing11 ↑`.

VII) Finalmente se corre *rcg*: `./rcg.exe <outg11 ↑`. Y se obtiene la información que aparece en los archivos de salida muestra *outg11(a)* y *outg11(b)* que están en el apéndice.

# Capítulo 4

## Resultados

El efecto de contraer las integrales de Slater con el factor  $f_t$  lleva a los cálculos en la misma dirección que si se incluye más de una configuración en la aproximación [3]. En este capítulo se mostrarán los espectros calculados con las aproximaciones de una configuración y campo central, que fueron descritas en el capítulo 2, contraídos con distintos valores de  $f_t$ .

En primer lugar se presenta el espectro sin introducir el factor  $f_t$ . Posteriormente se discutirán los efectos del factor sobre las líneas del espectro comparando los resultados al variar  $f_t$  de 0.70 a 1.00 con pasos de 0.10 para  $Ce^{4+}$  y de 0.60 a 0.80 con pasos de 0.05 para  $Ce^{3+}$ . Finalmente se mostrará la comparación de resultados experimentales con el espectro que corresponde al valor de  $f_t$  que se consideró como el mejor.

### 4.1 Espectro de absorción de $Ce^{4+}$

A cada una de las líneas de la figura 2.2 se le asignó una Gaussiana con centro en el respectivo nivel de energía, amplitud igual a la altura de la línea y  $\sigma = 1.5$  eV (este valor de  $\sigma$  se asignó porque es el valor aproximado que aparece en los picos principales de los datos experimentales que se mostrarán más adelante en este capítulo). El espectro es la suma de las tres Gaussianas. Al graficar el espectro (ver figura 4.1) encontramos que uno de los picos, el C que corresponde a la línea del  $^3D$ , es despreciable en comparación a los otros dos. Por esta razón solo nos fijaremos en adelante en lo que ocurre con A y B. Las características de cada uno de los picos son las que se muestran en la siguiente tabla:

Término	Energía [eV]	Amplitud
$(^3D)C$	883.63	0.003
$(^3P)A$	889.938	0.311
$(^1P)B$	908.397	0.672

Tomemos la capa  $3d^9$  y olvidemos por un momento la capa  $4f$  de la configuración excitada (que tiene baja contribución a la interacción espín-órbita por ser capa  $f$ ). El  $3d^9$  da un  $^2D$  con dos distintos valores de  $J$ . Por lo que el hueco  $d$  que deja la excitación produce un desdoblamiento fino de dos términos:  $^2D_{\frac{5}{2}, \frac{3}{2}}$ . Para estos dos términos, el cociente  $\eta'$  de las degeneraciones totales  $(2J+1)$  es  $\frac{2}{3}$ , y si el acoplamiento JJ es buena aproximación, debe ser igual al cociente  $\eta$  de las amplitudes de los picos A y B. Estas amplitudes nos dan:

$$\eta = \frac{a_A}{a_B} = 0.45 \neq \frac{2}{3}$$

Pero aún no se ha introducido el factor  $ft$ , su efecto hace que las amplitudes cambien de tal forma que al  $ft$  bajar de valor hace que  $\eta \rightarrow \eta'$ . Esto se verá en la sección 4.3.

Otro parámetro importante es el de la diferencia entre las energías de A y B. Por el momento solo notemos que  $E_B - E_A = 18.4587 eV$ .

## 4.2 Espectro de absorción de $Ce^{3+}$

En la sección 2.4 ya se vió que para el estado base de  $Ce^{3+}$  hay un desdoblamiento fino que hace una separación natural en el espectro de absorción, dando una parte que corresponde a las transiciones provenientes de un estado con  $J = \frac{5}{2}$  y la otra parte espectro a las transiciones que vienen de los estados con  $J = \frac{7}{2}$ .

El factor de Boltzmann nos dice la proporción de la población de distintos niveles energéticos en un mismo ión. Su definición es

$$F_B = \frac{g_i}{g_j} e^{-\frac{(E_i - E_j)}{\kappa_B T}},$$

en donde  $g_i$  es la degeneración del estado  $i$ :  $g_i = 2J_i + 1$ ; y  $\kappa_B$  es la constante de Boltzmann.

La separación entre estas dos líneas del estado base es de  $0.356 eV$ , por lo que el factor de Boltzmann a temperatura ambiente entre los dos niveles es  $1.14 \times 10^{-6}$ . Este factor de Boltzmann hace suponer que el espectro para  $J = \frac{5}{2}$  será dominante en la recuperación del espectro EAX. Más adelante se verá que efectivamente, el espectro  $J = \frac{5}{2}$ , es el dominante pero la inclusión del otro ayudará a recuperar rasgos importantes del espectro experimental. Por esta razón la separación además de ser naturalmente sugerida, es útil para la discusión de los resultados.

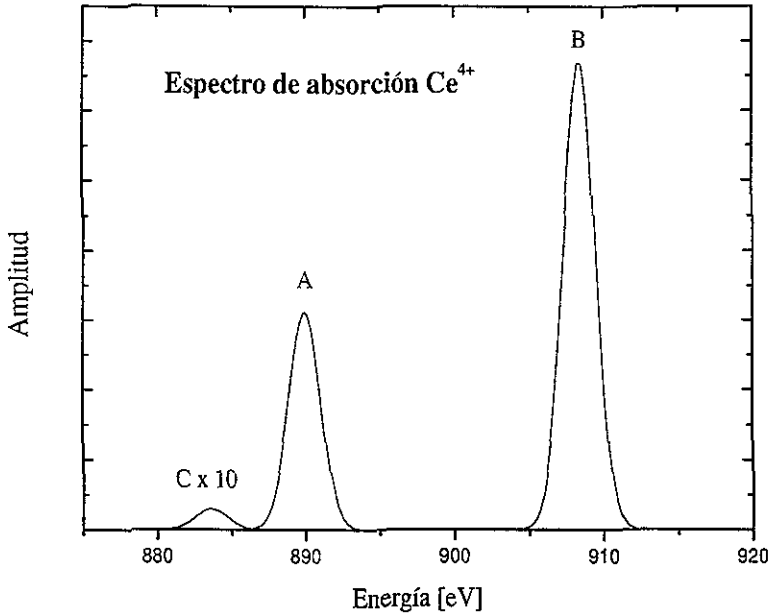


Figura 4.1: Espectro teórico de absorción de  $Ce^{4+}$ . El  ${}^3D$  se multiplica por un factor de 10 para hacerlo notable en la gráfica.

Para calcular el espectro de absorción de  $Ce^{3+}$ , se le asigna una Gaussiana a cada una de las líneas que se muestran en la figura 2.2. Cada curva tiene una amplitud igual a la altura de la línea,  $a_\lambda = \frac{S_\lambda^2}{P_{max}}$ , está centrada en la desviación que le corresponde ( $(E_{av(e)} - E_{av(b)}) + E_\lambda$ ) y tiene un ancho de 0.7 eV (nuevamente el ancho se asignó en función a los espectros experimentales). El espectro es la suma de todas las Gaussianas. Las gráficas de los cálculos para  $J = \frac{5}{2}$  y  $J = \frac{7}{2}$  están en las figuras 4.2 y 4.3.

En las dos figuras se puede ver que existen dos picos principales; se hará primero un análisis cualitativo de los picos de la figura 4.2,  $A_0$  y  $B_0$ . Para cada uno de estos picos existe un grupo de líneas dominantes (considerando que una línea con altura mayor a 0.40 es dominante). En el pico  $A_0$  son cuatro líneas principales (acoplamiento LS):

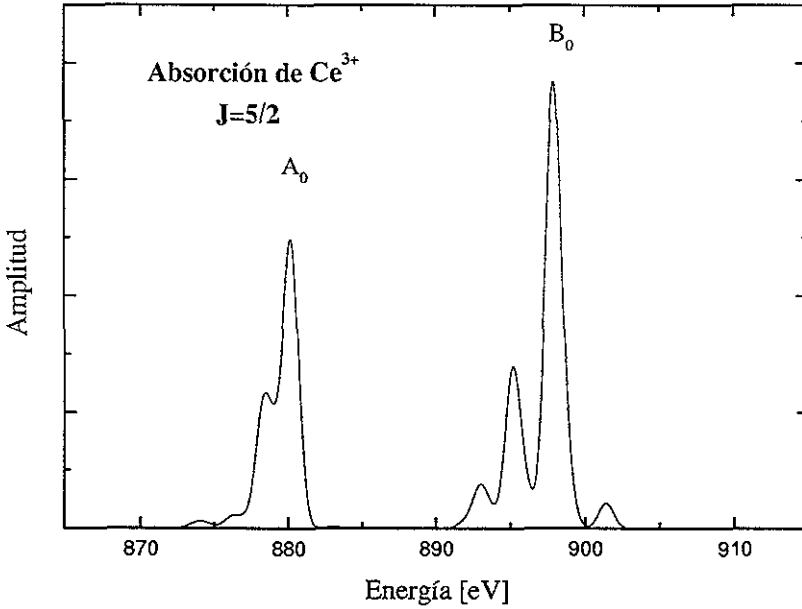


Figura 4.2: Espectro teórico de absorción de  $Ce^{3+}$ ,  $J_b = \frac{5}{2}$ .

Término	Energía [eV]	Amplitud
$[3d^9(^2D) \ 4f^2(^1I)] \ ^2G$	880.522	1.724
$[3d^9(^2D) \ 4f^2(^3P)] \ ^2D$	880.867	0.840
$[3d^9(^2D) \ 4f^2(^2F)] \ ^2F$	878.635	0.786
$[3d^9(^2D) \ 4f^2(^1I)] \ ^2G$	879.502	0.436

(Los términos entre corchetes son los que dan origen al término enlistado.)

En el pico  $B_0$  hay tres líneas:

Término	Energía [eV]	Amplitud
$[3d^9(^2D) \ 4f^2(^3H)] \ ^2F$	898.220	2.753
$[3d^9(^2D) \ 4f^2(^1D)] \ ^2D$	898.664	1.378
$[3d^9(^2D) \ 4f^2(^3H)] \ ^2G$	895.636	1.334

El cociente de las amplitudes de  $A_0$  y  $B_0$  dan  $\eta=0.675$ . Y la diferencia de energías es de 18 eV.

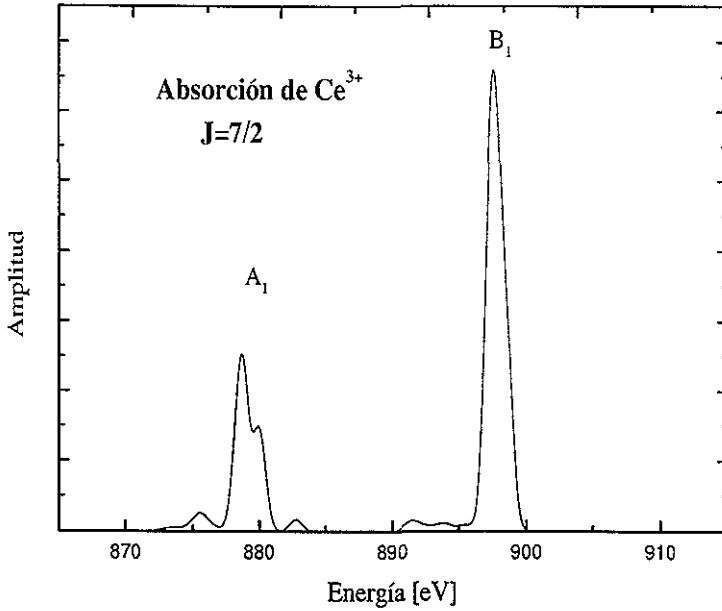


Figura 4.3: Espectro teórico de absorción de  $Ce^{3+}$ ,  $J_0 = \frac{7}{2}$ .

El espectro para  $J = \frac{7}{2}$  (ver figura 4.3) tiene los siguientes grupos de líneas dominantes, en el pico  $A_1$ :

Término	Energía [eV]	Amplitud
$[3d^9(^2D) \ 4f^2(^1I)] \ ^2H$	879.567	1.152
$[3d^9(^2D) \ 4f^2(^1I)] \ ^2G$	879.629	1.014
$[3d^9(^2D) \ 4f^2(^3P)] \ ^4P$	880.969	0.955
$[3d^9(^2D) \ 4f^2(^1I)] \ ^2G$	880.650	0.560

Y para el  $B_1$ :

Término	Energía [eV]	Amplitud
$[3d^9(^2D) \quad 4f^2(^3F)] \quad ^2F$	898.220	3.522
$[3d^9(^2D) \quad 4f^2(^1I)] \quad ^2G$	898.678	3.420
$[3d^9(^2D) \quad 4f^2(^3P)] \quad ^2D$	899.462	2.264

Usando los valores de los picos  $A_1$  y  $B_1$  obtenemos  $\eta = 0.349$  y  $\Delta E = 18.60$  eV.

## 4.3 Introducción de ft en el cálculo de los espectros

El factor ft hace que las amplitudes relativas de los picos cambien. También tiene el efecto de separar o acercar las líneas de energía cambiando la forma de los picos. En esta sección mostramos la acción de ft sobre los espectros, variando su valor de 0.70 a 1.00 con pasos de 0.10 para  $Ce^{4+}$  y de 0.60 a 0.80 con pasos de 0.05 para  $Ce^{3+}$ .

### 4.3.1 Efecto de ft en el espectro de $Ce^{4+}$

Cuando las integrales de Slater son contraídas por ft en los cálculos hechos con la aproximación de una configuración, y se trata de un caso que requiere de cálculos más detallados, el efecto actúa en la dirección que lleva a reproducir mejor el efecto de correlación. Un indicador de esto es que al bajar el valor de ft,  $\eta \rightarrow \eta' = \frac{2}{3}$ . Esta tendencia puede verse en la figura 4.4, al bajar el valor de ft, la amplitud de A crece en relación con la de B acercando a  $\eta$  al valor correcto. Los picos se acercan y emparejan sus amplitudes relativas al bajar el valor de ft.

Es de esperarse que el espectro para ft=0.70 sea el que más se acerque a los resultados experimentales, al ser éste una mejor aproximación (usando  $\eta$  como indicador). Es decir, se espera que al acercarse  $\eta$  a  $\eta'$  también lo haga al valor experimental  $\eta_{exp}$ , sobre todo si se el experimento trata el sistema del ión libre, y al mismo tiempo la separación entre picos  $\Delta E$  se acerque al valor que se obtiene experimentalmente.

### 4.3.2 Efecto de ft en el espectro de $Ce^{3+}$

Al variar ft en el espectro de  $Ce^{3+}$  hay más detalles que observar. Por eso se discutirán primero los cambios en la estructura de cada pico, y posteriormente los cambios de los parámetros  $\eta'$  y  $\Delta E$ .

Tomemos primero el caso del espectro para  $J = \frac{5}{2}$  (figura 4.5), en particular veamos qué

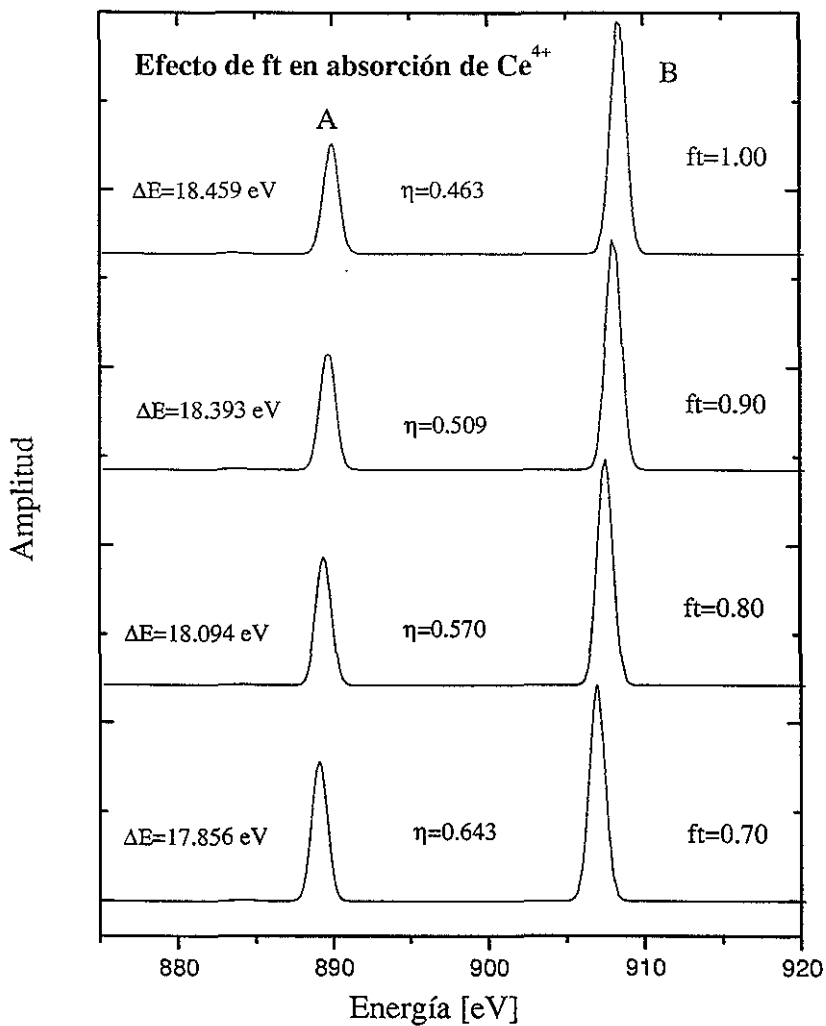


Figura 4.4: Efecto de ft sobre el espectro de  $Ce^{4+}$ . Cuando ft baja, los picos se acercan y el cociente de las amplitudes crece.

pasa con la estructura del pico  $A_0$ . Se puede ver en la figura 4.5 que el ancho de  $A_0$  disminuye a medida que ft baja. El cambio no solo es en el ancho si no también en la forma. Esto se



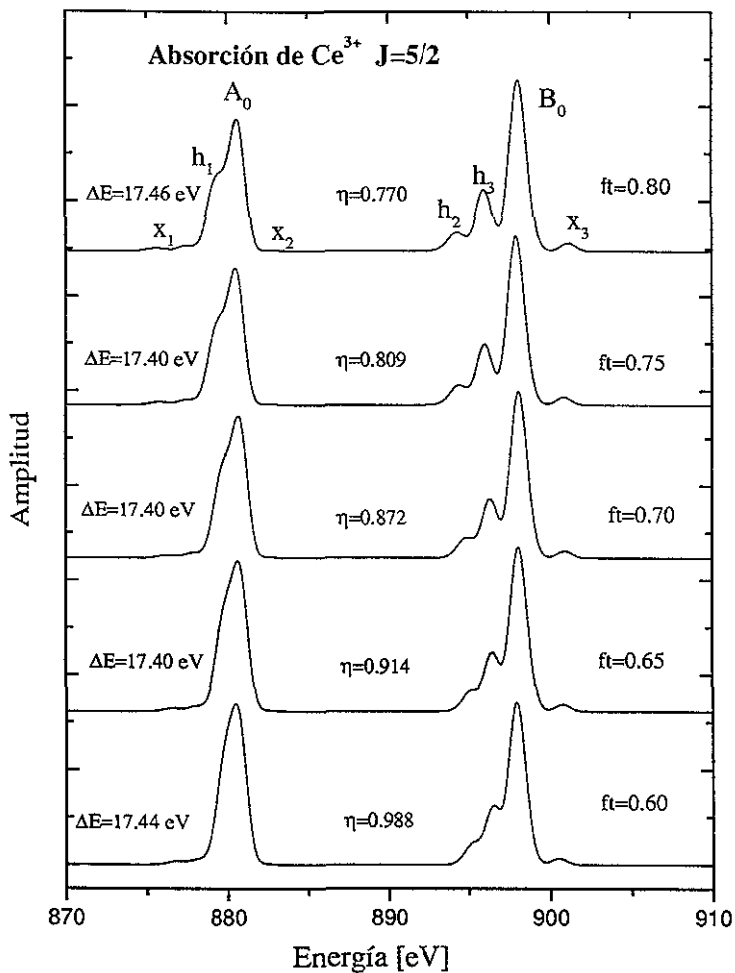


Figura 4.5: Efecto de ft sobre el espectro de  $Ce^{3+}$  para  $J = \frac{5}{2}$ .

debe a un acercamiento gradual de el hombro  $h_1$  con el pico principal. Por el contrario, las dos contribuciones pequeñas ( $x_1$ ,  $x_2$ ) que se aprecian a los lados, decrecen hasta desaparecer casi por completo (aunque  $x_2$  es casi imperceptible desde que  $ft=1$ ).

Vayamos ahora con el pico  $B_0$ . Como puede verse en la figura 4.5 en un principio (para valores altos de ft) las líneas dominantes de este pico se encuentran de manera tal que se distingue muy

bien la Gaussiana que se le asigna a cada una. En el momento que  $f_t$  comienza a bajar, se nota cómo los hombros  $h_2$  y  $h_3$  se acercan entre si y al pico principal. Es claro el movimiento de  $x_3$  hacia la izquierda acercándose a  $B_0$ . En resumen, de tener cuatro estructuras bien definidas se obtiene una sola con un contorno irregular.

Por otra parte notemos que  $\eta$  crece al disminuir el valor de  $f_t$  y el cambio de  $\Delta E$  es muy chico; para notarlo claramente habría que hacer una gráfica con mayor resolución. En forma global, la amplitud de los picos se empareja ( $\eta$  se acerca a 1) y parecería que se acercan, aunque con la resolución de esta gráfica no es posible decirlo con certeza.

Revisemos ahora el cambio en el espectro para  $J = \frac{7}{2}$  (figura 4.6) . Nuevamente vamos a ver por separado lo que ocurre con el pico principal  $A_1$ , con el  $B_1$  y finalmente el cambio global. Cuando  $f_t = 0.80$  se notan claramente 4 estructuras en el pico  $A_1$ , los hombros  $h_1, h_2, h_3$  y  $h_4$ . Conforme el factor baja su valor, los cuatro hombros se acercan. La altura de  $h_2$  y  $h_3$  se empareja para formar el pico principal y los otros dos se juntan a las faldas de éste último. Nuevamente es notable el comportamiento de la fusión entre los cuerpos que forman la estructura del pico al variar de mayor a menor el valor de  $f_t$ .

Vamos con el pico  $B_1$ . Este pico solo tiene una estructura menor del lado izquierdo, el hombro  $h_5$ . Al disminuir  $f_t$  el ancho de  $B_1$  disminuye al igual que su altura. Mientras que  $h_5$  se mueve a la derecha aumentando su intensidad, aunque nunca llega ser una estructura de amplitud importante.

En la figura 4.6 se puede ver cómo los picos principales se acercan al bajar el valor de  $f_t$ , al mismo tiempo que  $\eta$  crece. De manera global, los picos principales se acercan y la amplitud de  $A_1$  aumenta en relación con la de  $B_1$ .

En el espectro de  $J = \frac{5}{2}$ , el parámetro  $\Delta E$  no varía lo suficiente como para ser notable con la resolución de nuestras gráficas. En el otro, el de  $J = \frac{7}{2}$ , el cambio de este parámetro es más grande y con nuestra resolución en las gráficas fue suficiente para observarlo.

En los dos iones los parámetros muestran la misma tendencia. En  $J = \frac{5}{2}$ , no es muy clara la tendencia de  $\Delta E$ , pero los cambios que se vieron hacen pensar que es la misma que en los espectros de  $J = \frac{7}{2}$  y  $Ce^{4+}$ . Esta tendencia es a disminuir conforme lo hace también  $f_t$ .  $\eta$  muestra la misma conducta en todos los espectros. En los tres casos, en  $Ce^{3+}$  ( $J = \frac{5}{2}, \frac{7}{2}$ ) y en  $Ce^{4+}$ ,  $\eta$  crece al disminuir  $f_t$ . Esto quiere decir que los picos principales se acercan y las amplitudes se emparejan al bajar el valor de  $f_t$ .

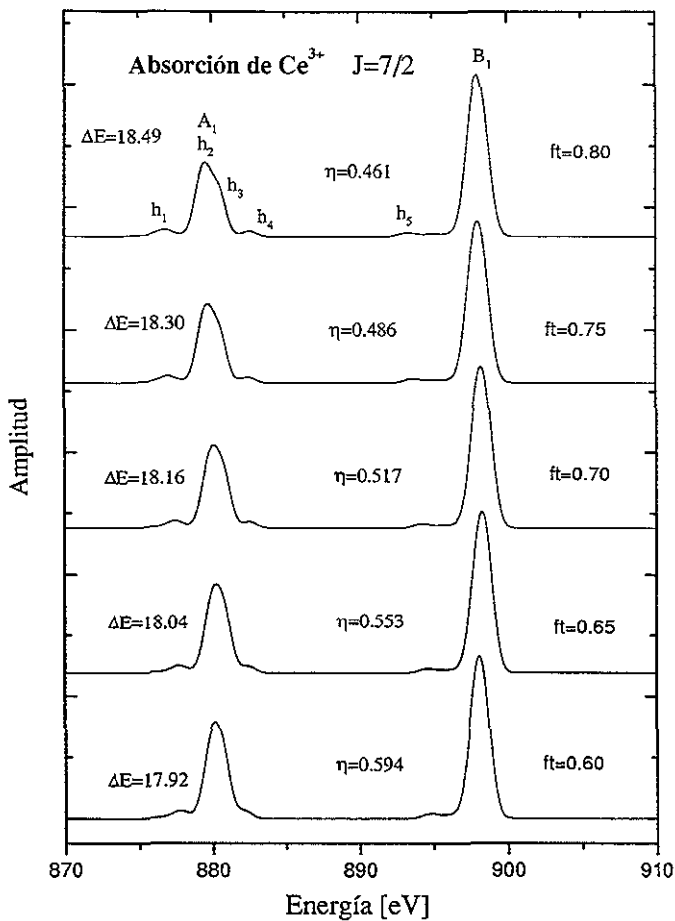


Figura 4.6: Efecto de  $ft$  sobre el espectro de  $Ce^{3+}$  para  $J = \frac{7}{2}$ .

## 4.4 Comparación con el experimento

Después de hacer los cálculos con varios valores de  $ft$ , se escogió el espectro que reproduce mejor los resultados experimentales. El cálculo para  $ft=0.70$  se consideró que es el mejor en ambos casos, y es el que se presenta en esta comparación.

#### 4.4.1 Comparación del cálculo de $Ce^{4+}$ con el experimento

De los datos experimentales que se usaron<sup>1</sup> (figura 4.7) se obtiene que  $\eta_{exp} = 0.994$  y  $\Delta E = 18.756$  eV. El espectro que mejor reprodujo estos parámetros  $\eta$  y  $\Delta E$  fue en el que  $ft=0.70$ .

En la figura 4.7 se puede ver que con este valor de  $ft$  se reproduce exactamente la distancia

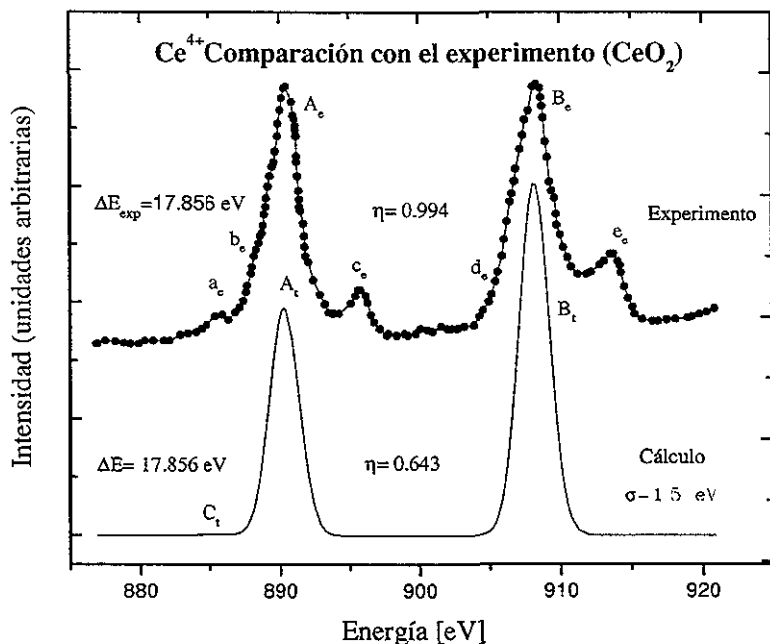


Figura 4.7: Cálculo de  $Ce^{4+}$  con  $ft=0.70$  comparado con resultados experimentales.  $\sigma=1.5$  eV.

entre los picos principales del espectro experimental (en 3 cifras decimales). Esto no sucede con las amplitudes relativas donde la discrepancia es del 35% .

Otra discrepancia que es evidente es la ausencia de estructuras secundarias en el espectro calculado. En la subida del primer pico principal no se encuentra más que C, el pico que proviene de la línea más débil del espectro y no fue tomada en cuenta. Mientras que en el espectro experimental hay irregularidades como los hombros  $a_e$  y  $b_e$ . En el espectro teórico no hay más hombros mientras que en el experimento se encontró otro bastante chico ( $d_e$ ) y dos de presen-

<sup>1</sup>Estos datos fueron tomados al digitalizar la figura 2(a) de [2].

cia muy notable,  $c_e$  y  $e_e$ , a la derecha de  $A_e$  y  $B_e$  respectivamente. Estos hombros se deben a transferencia de carga entre el hueco  $d$  en el estado excitado y los ligandos del compuesto [2].

#### 4.4.2 Comparación del cálculo de $Ce^{3+}$ con los experimentos

En primer lugar mostraremos la comparación del cálculo con el mejor valor de fit (0.70) de los dos espectros teóricos,  $J = \frac{5}{2}$  y  $J = \frac{7}{2}$ , con los resultados experimentales<sup>2</sup> del compuesto  $CeRh_3B_2$ . En segundo lugar haremos lo propio comparando los dos espectros teóricos con el espectro experimental de  $CeRu_2Si_2$ . Finalmente se hará la comparación de una combinación lineal de los espectros con los diferentes momentos angulares totales contra los resultados experimentales de ambos compuestos.

##### Espectros de $J = \frac{5}{2}$ y $J = \frac{7}{2}$ vs el experimento ( $CeRh_3B_2$ )

La comparación del espectro con  $J = \frac{5}{2}$  se muestra en la figura 4.8. Recorreremos de izquierda a derecha la figura revisando las diferencias y similitudes entre los espectros. Empezamos por notar que el primer hombro experimental  $a_e$  está bien representado por  $a_t$ . El hombro  $b_e$ , que podría ser considerado un pico secundario, no cuenta en realidad con ninguna estructura equivalente en el cálculo. Los picos  $A_e$  y  $A_t$  tienen muy buena coincidencia (el espectro teórico fue trasladado 5.2 eV para que los segundos picos principales coincidieran). Los hombros de bajada  $d_e$  y  $f_e$  no tienen ninguna estructura que los reproduzca en el espectro teórico. Al recorrer de subida el segundo pico principal, podemos conderar que  $g_e$  y  $h_e$  están presentes en el espectro teórico por medio de  $g_t$  y  $h_t$ .  $B_e$  y  $B_t$  tienen buena coincidencia pero esto se fijó desde el principio. De bajada no se recupera nada realmente. Puesto que los hombros experimentales  $i_e$  y  $j_e$  son notablemente más intensos y anchos que  $i_t$  que sería la única contribución teórica.

Los parámetros están definidos de la siguiente manera: (i) En el experimento,  $\Delta E = E_{B_e} - E_{A_e}$  y  $\eta = \frac{a_{A_e}}{a_{B_e}}$ ; (ii) en la teoría,  $\Delta E = E_{B_t} - E_{A_t}$  y  $\eta = \frac{a_{A_t}}{a_{B_t}}$ .

Veamos ahora qué pasa al comparar el espectro calculado para  $J = \frac{7}{2}$  con el experimento (figura 4.9). Este espectro fue trasladado la misma distancia que el pasado, 5.2 eV.

Otra vez empezando por la izquierda, encontramos que el hombro  $a_e$  está bien reproducido por  $a_t$ . Esta vez  $b_e$  coincide mejor con el pico  $A_t$  que con cualquier otra estructura, y el pico  $A_e$  se queda sin representante teórico. En la bajada, los hombros  $d_e$  y  $f_e$  apenas tienen un conato de

<sup>2</sup>Los espectro experimentales fueron obtenidos en la línea 8 del anillo de almacenamiento Advanced Light Source en Berkeley California [11].

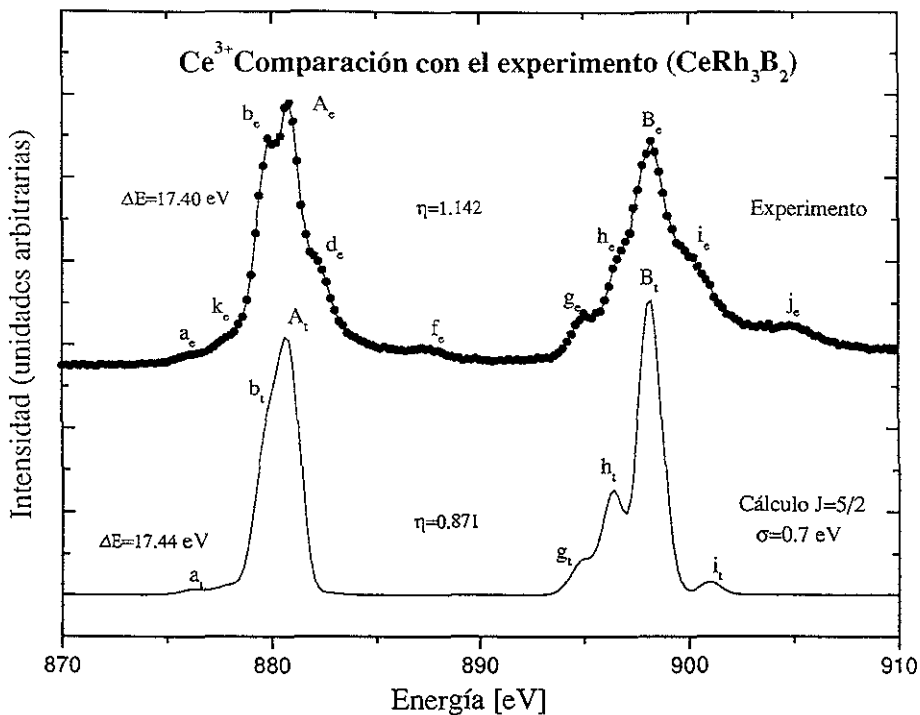


Figura 4.8: Cálculo de  $Ce^{3+}$  con  $ft=0.70$  comparado con resultados experimentales.

representante en  $d_t$ .

Siguiendo el recorrido, empezamos la subida al segundo pico. En el espectro experimental encontramos dos hombros,  $g_e$  y  $h_e$ , que tienen un tamaño mucho mayor que el único hombro ( $g_t$ ) en la subida al pico teórico  $B_t$ . Los picos principales  $B_e$  y  $B_t$  coinciden bastante bien, pero en la bajada, los hombros  $i_e$  y  $j_e$  no se recuperan para nada en el cálculo.

En la figura 4.9 se puede ver que la distancia entre las energías que fueron tomadas como referencia tiene una diferencia de (0.2 eV), pero la diferencia entre las  $\eta$ 's es bastante considerable, del orden de un factor de dos. En esta ocasión, en el espectro experimental  $\Delta E = E_{B_e} - E_{b_e}$  y  $\eta = \frac{a_{b_e}}{a_{B_e}}$  porque el primer pico principal en el espectro teórico ( $A_t$ ) se identificó mejor con  $b_e$  que con  $A_e$ .

Los hombros  $f_e$  y  $j_e$  se encuentran aproximadamente a 6.7 eV de sus respectivos picos prin-

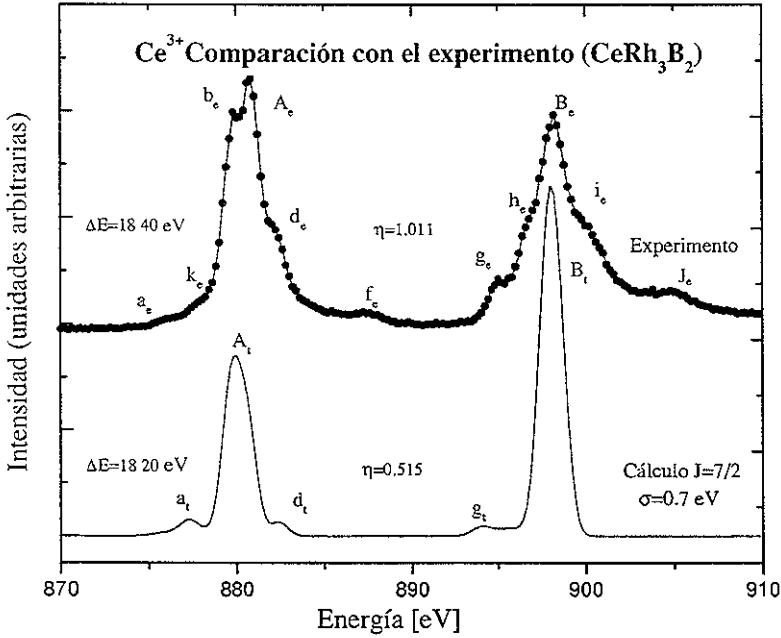


Figura 4.9: Cálculo de  $Ce^{3+}$  con  $ft=0.70$  y  $J = \frac{7}{2}$  comparado con los resultados experimentales para  $CeRh_3B_2$ .

principales. Los hombros  $d_e$  e  $i_e$  también están aproximadamente a la misma distancia de sus respectivos picos principales, 1.3 eV. Por lo que estas cuatro estructuras podrían ser atribuidas a transferencia de carga.

#### Espectros de $J = \frac{5}{2}$ y $J = \frac{7}{2}$ vs el experimento ( $CeRu_2Si_2$ )

Haciendo el acostumbrado recorrido de izquierda a derecha (ahora en la figura 4.10), notamos que en la subida al primer pico principal  $A_e$  se pasa por dos hombros,  $a_e$  y  $b_e$ , solo el primero es bien reproducido por  $a_t$ . Para  $b_e$  solo está el cambio de pendiente  $b_t$  que lo intenta reproducir. Los primeros picos principales,  $A_e$  y  $A_t$  coinciden muy bien (el espectro teórico fue trasladado 5.15 eV en esta ocasión para que los segundos picos principales coincidan, ya que los picos experimentales de los dos compuestos no están exactamente en la misma posición, y no hay

razón por la que se le deba dar preferencia a un experimento o a otro) pero la bajada tiene la discrepancia que ya es común. Mientras que en el experimento se encuentran los dos hombros  $c_e$  y  $d_e$  en el espectro teórico no hay ninguna estructura que interrumpa el descenso.

En la subida al segundo pico principal, tropezamos con dos hombros en cada espectro. Los hombros  $f_e$  y  $g_e$  del experimento son muy bien reproducidos por  $f_t$  y  $g_t$  en el recorrido teórico. Al llegar a la cima, notamos que los segundos picos principales coinciden muy bien y nuevamente la bajada no coincide. Mientras en los datos experimentales aparecen dos hombros de amplitud considerable ( $h_e$  e  $i_e$ ), en el cálculo solo vive la pequeña contribución  $h_t$ .

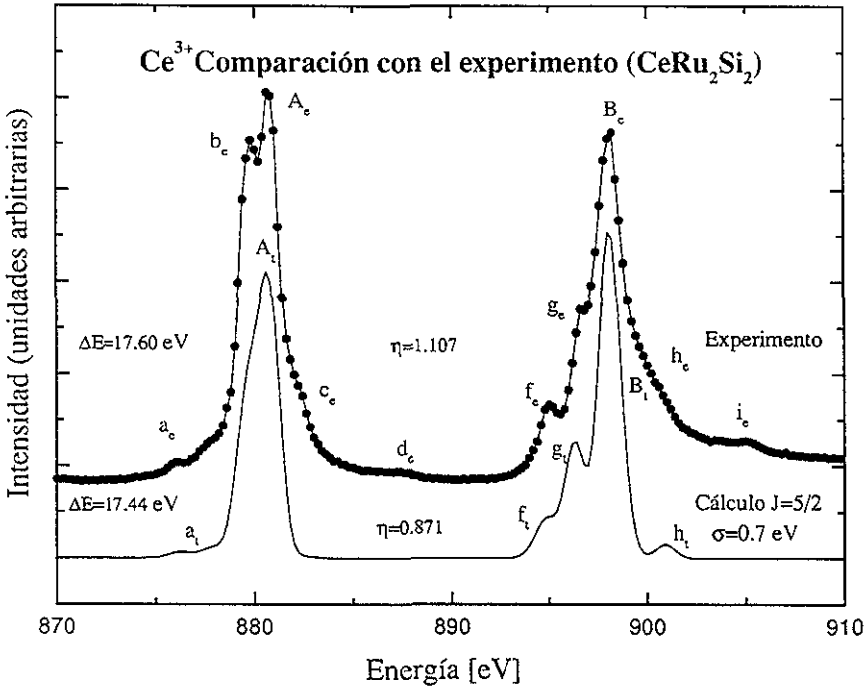


Figura 4.10: Cálculo de  $Ce^{3+}$  con  $ft=0.70$  y  $J = \frac{5}{2}$  comparado con los resultados experimentales para  $CeRu_2Si_2$ .

Finalmente toca el turno a la comparación del espectro de  $J = \frac{7}{2}$  con el experimento que usó la muestra de  $CeRu_2Si_2$  (figura 4.11). En la subida de  $A_e$  están los hombros  $a_e$  y  $b_e$ . El primero se identifica con  $a_t$ , y el segundo con el primer pico principal del espectro teórico ( $A_t$ ).



$A_e$  se queda sin compañero y en la bajada  $c_e$  y  $d_e$  son muy vagamente representados por  $c_t$ . En la subida al segundo pico,  $f_e$  es muy tímidamente recuperado por  $f_t$ , mientras  $g_e$  no es reproducido de forma alguna. Los picos principales se encuentran a una energía muy cercana, pero al bajar en el espectro del experimento están los hombros  $h_e$  e  $i_e$ , y esta bajada en el espectro teórico está completamente libre de estructuras secundarias. En cuanto a los parámetros que

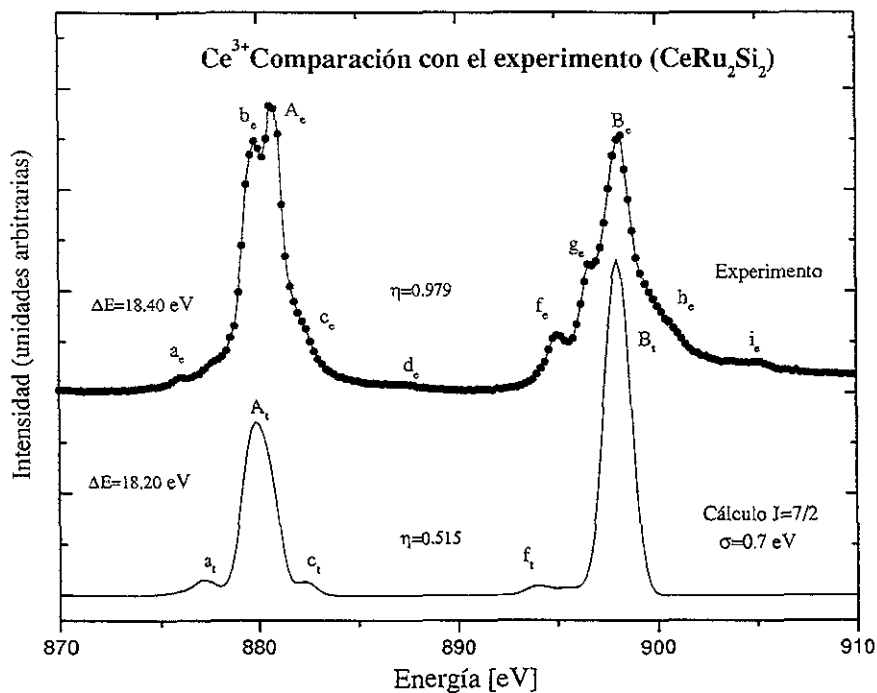


Figura 4.11: Cálculo de  $Ce^{3+}$  con  $ft=0.70$  y  $J = \frac{7}{2}$  comparado con los resultados experimentales de  $CeRu_2Si_2$ .

se han venido probando, esta comparación no fue la excepción. Como se puede ver en la figura 4.11 la diferencia en  $\Delta E$  es de 0.2 eV y las  $\eta$ 's son diferentes más o menos por un factor de dos. Como en el caso del compuesto pasado, en  $CeRu_2Si_2$  están presentes cuatro hombros que muy probablemente sean señal de transferencia de carga. Estos son los hombros  $c_e$  y  $h_e$  que se encuentran cada uno a una distancia aproximada de 1.5 eV del pico principal de su izquierda, y los hombros  $d_e$  e  $i_e$  que se encuentran aproximadamente a 6.5 eV de  $A_e$  y  $B_e$ .

### 4.4.3 Discusión

En general el método HX recupera bien la separación entre los picos principales de los espectros experimentales (tomando en cuenta que el sistema real no es el de un ión libre).

Donde hubo mayor desacuerdo entre teoría y experimento fue en la estructura de los picos y sus satélites. Por una parte el parámetro  $\eta$  siempre resultó menor en el cálculo que en el experimento. Esto significa que las intensidades de los picos principales en el experimento siempre fueron muy parecidas, mientras que el segundo pico teórico siempre fue más grande que el primero. Por otra parte, los hombros a la derecha de cada pico principal nunca fueron recuperados de manera satisfactoria. Es muy probable que estas estructuras se deban a la acción del campo cristalino sobre los estados energéticos del ión, transferencia de carga entre el hueco d y los ligandos en el compuesto.

#### Sobre la comparación de $Ce^{4+}$

En este caso fue donde mejor se reprodujo la separación entre los picos principales, fue exactamente la misma con tres cifras decimales. Pero la estructura resultó claramente diferente. Las características de los picos experimentales que no se pudieron reproducir con el cálculo iónico coinciden con el efecto del campo cristalino en espectros de absorción  $2p \rightarrow 3d$  en metales de transición [1]. Pero no se cuenta con elementos para hacer más afirmaciones en este sentido. Estas características (se acentúan al aumentar la intensidad del campo cristalino) son: la diferencia entre intensidades relativas de los picos principales se vuelve menor y el surgen de nuevas líneas de energía de menor intensidad que las principales, pero significativas. Las líneas que contribuyen a  $c_e$  y  $e_e$  están identificadas como transferencia de carga entre el hueco d en la configuración excitada y los ligandos en el compuesto [2].

#### Sobre la comparación de los cálculos de $Ce^{3+}$ con el experimento ( $CeRh_3B_2$ )

Según el factor de Boltzmann entre los dos estados de la separación fina, las transiciones provenientes de niveles energéticos con  $J = \frac{5}{2}$  son mucho más probables. Esto implica que el espectro para  $J = \frac{5}{2}$  debe ser el dominante por mucho en la recuperación de los resultados experimentales. Lo que observamos durante todas las comparaciones es que el espectro para  $J = \frac{7}{2}$ , efectivamente es el débil pero no pesa tan poco como lo dice Boltzmann.

El espectro de  $J = \frac{5}{2}$  reproduce muy bien la separación entre los picos principales y varias características importantes de la forma del espectro experimental (sobre todo los hombros de subida a cada pico principal). Pero necesita de un peso importante, por lo menos de un 5 % del

espectro con  $J = \frac{7}{2}$  para explicar varios detalles en la estructura.

Centremos nuestra atención en las figuras 4.7 y 4.8. Las diferencias entre el espectro con  $J = \frac{5}{2}$  y el experimental son, (entre otras) varias estructuras que se recuperan mejor si se le da peso al espectro de  $J = \frac{7}{2}$ . Es probable que los hombros  $a_e$  y  $k_e$  del experimento puedan ser recuperados con los hombros teóricos  $a_t$  de los dos espectros.

Al identificar el primer pico principal de  $J = \frac{7}{2}$  con el pico secundario (u hombro  $b_e$ ) del experimento, explicamos con éxito este último, siempre y cuando le demos peso significativo al espectro menos dominante.

El hombro  $c_t$  en el espectro  $J = \frac{7}{2}$  es insuficiente para rescatar al espectro de  $J = \frac{5}{2}$  en el afán de explicar la bajada irregular que sigue al pico correspondiente del espectro experimental. Pero de no tomarse en cuenta, no habría ninguna esperanza de recuperar el experimento en esta región del espectro.

La subida al siguiente pico principal es muy bien descrita por el espectro dominante y el de  $J = \frac{7}{2}$  prácticamente no tiene nada que decir. La separación entre los hombros que están en esta zona, probablemente pueda ser mejor reproducida por el espectro de  $J = \frac{5}{2}$  cambiando el ancho que se le asigna a la Gaussiana de cada línea de energía.

Lo que resta del espectro no se pudo recuperar con el cálculo iónico. Y esto fue lo mismo que en el caso pasado, no se recuperó prácticamente nada a la derecha de los picos principales.

### **Sobre la comparación de los cálculos de $Ce^{3+}$ con el experimento ( $CeRu_2Si_2$ )**

La estructura del espectro experimental en este caso comienza casi igual que el otro, con una pendiente irregular que puede ser explicada a partir de los dos espectros teóricos. Igual que en caso anterior, el pico secundario que acompaña al primer pico principal muy bien puede ser explicado con un peso del espectro de  $J = \frac{7}{2}$ , lo mismo pasa con la estructura de subida al segundo pico. La diferencia es que el espectro de este compuesto tiene los picos menos anchos que los del compuesto pasado, hecho que podría ser indicio de una mejor aproximación.

Los dos casos (el de  $CeRh_3B_2$  y el de  $CeRu_2Si_2$ ) sugieren una combinación lineal de los espectros teóricos con  $J = \frac{5}{2}$  y  $J = \frac{7}{2}$  para hacer una mejor predicción.

## **4.4.4 Comparación de una combinación lineal de los espectros teóricos con el experimento**

Para que el espectro de  $J = \frac{5}{2}$  recupere en mayor detalle los datos experimentales tenemos dos parámetros que podemos variar. El primero es el peso del espectro de  $J = \frac{7}{2}$ . El segundo es el

ancho de la Gaussiana que se le asigne a cada línea de energía. En esta subsección se muestran dos combinaciones lineales para comparar con cada experimento. Cada combinación lineal tiene un peso diferente para el espectro de  $J = \frac{7}{2}$  y  $\sigma$  distinta.

### Con $CeRh_3B_2$

Aunque el factor de Boltzman entre los dos niveles del estado base es muy pequeño, al ver los resultados anteriores es claro que el estado débil contribuye de mayor manera en el espectro experimental. Pero no es tan claro el peso con el que este espectro deba ser tomado en cuenta. En la figura 4.12 se observa que si se le da al espectro de  $J = \frac{7}{2}$  un peso de 0.15, la amplitud

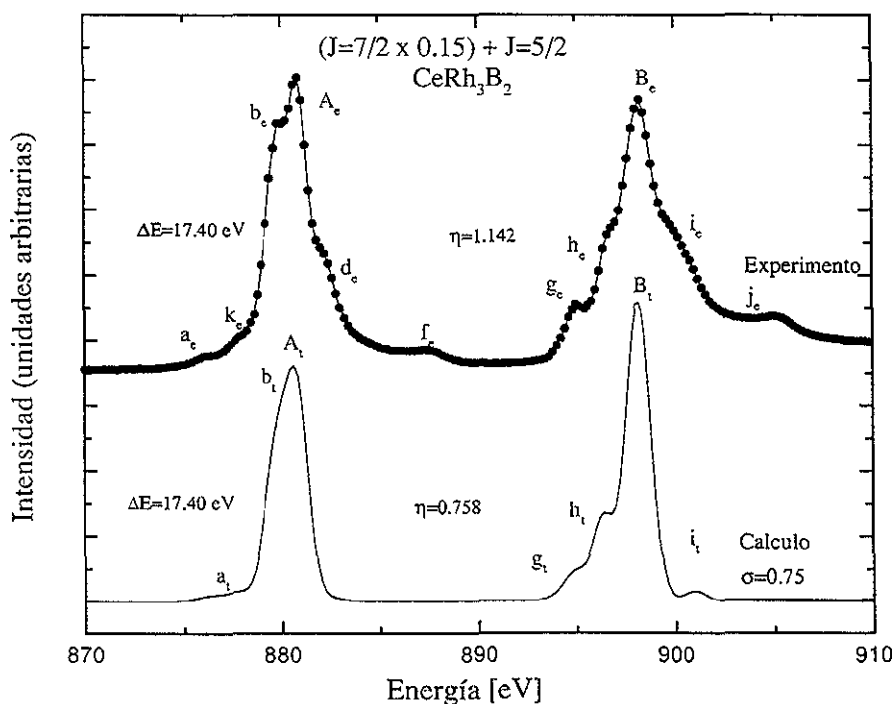


Figura 4.12: Combinación lineal en la que el coeficiente del espectro con  $J = \frac{7}{2}$  es  $\frac{15}{100}$ , se pierde resolución y se gana semejanza en amplitudes relativas.

relativa entre los picos principales es cercana al valor del experimento pero se pierde la resolución

en la estructura del primer pico principal. Los hombros  $a_e$  y  $k_e$  se notan muy tenuemente en el espectro teórico por medio de  $a_t$ . Y el hombro  $b_e$  no logra ser representado por el cambio de pendiente  $b_t$ .

En contraste, la estructura del segundo pico principal encuentra reproducción teórica con buena fidelidad. Los hombros  $g_e$  y  $h_e$  se recuperan bien con  $g_t$  y  $h_t$  respectivamente.

Si se le da más peso al espectro débil, (como en la figura 4.13) un factor de 0.85, la reproducción teórica del primer pico gana resolución pero la del segundo la pierde. El hombro  $a_t$  gana intensidad para reproducir a  $a_e$  y  $k_e$ , aunque no se divide como para representar a las dos estructuras. El hombro  $b_t$  se separa del pico principal para reproducir muy bien a  $b_e$ , pero la amplitud del segundo pico principal crece demasiado.

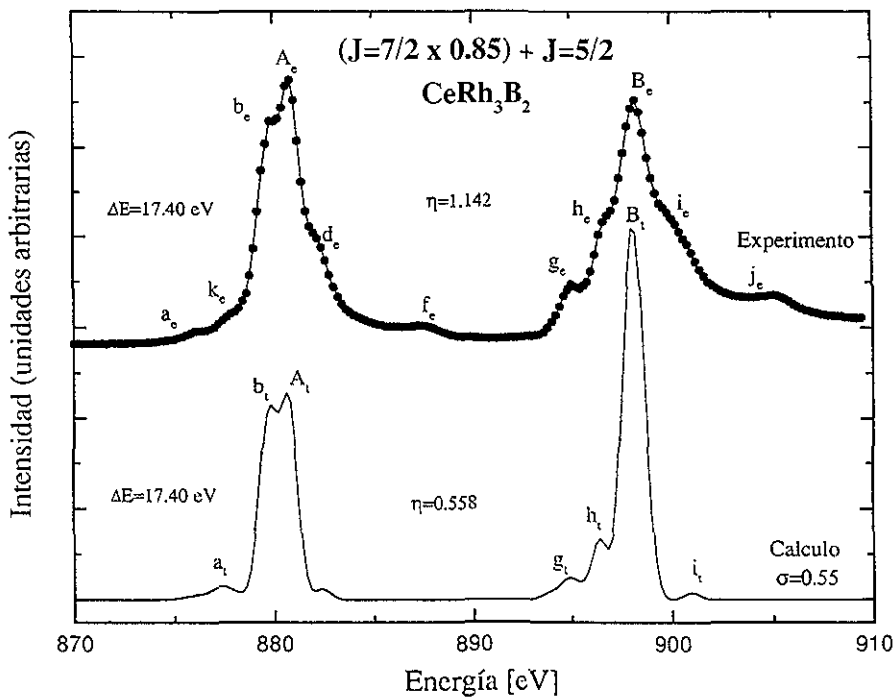


Figura 4.13: Dando un peso de 0.85 al espectro de  $J = \frac{7}{2}$  se gana resolución en el primer pico principal pero la diferencia entre amplitudes relativas se hace más grande.

Con  $CeRu_2Si_2$

Los picos del espectro de  $CeRu_2Si_2$  tienen un ancho menor, por lo que se usaron Gaussianas de  $\sigma=0.5$  eV. El efecto al cambiar el peso para el espectro de  $J = \frac{7}{2}$  es el mismo.

En la figura 4.14 se presenta la comparación del espectro experimental de  $CeRu_2Si_2$  con el cálculo dándole al espectro débil un coeficiente de 0.15. Nunca se logra recuperar la relación de

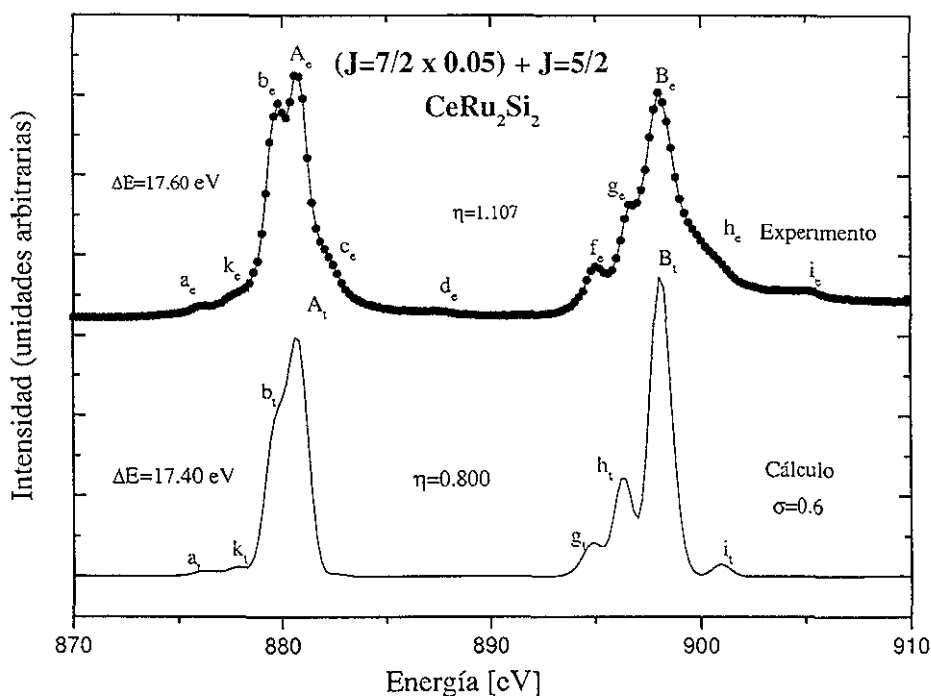


Figura 4.14: Combinación lineal de los espectro teóricos en la que los coeficientes son 1 para  $J = \frac{5}{2}$  y 0.15 para  $\frac{7}{2}$

las amplitudes de los dos picos principales, pero si se le da un peso bajo a  $J = \frac{7}{2}$  en relación a  $J = \frac{5}{2}$  se obtiene un resultado más cercano al experimental.

Y si se incrementa el peso del espectro con  $J = \frac{7}{2}$  hasta a 0.75 (figura 4.15) se recupera la división del pico secundario ( $b_c$ ) junto al primer pico principal ( $A_c$ ) que en el caso de  $CeRu_2Si_2$  es más notoria. Con este peso para el espectro de  $J = \frac{7}{2}$  y valor de  $\sigma$  se tiene una mayor semejanza

de teoría con experimento en el primer pico principal que en segundo. La comparación es equivalente a la que hicimos en el otro compuesto, salvo porque  $a_e$  y  $b_e$  ya están notablemente separados en su representación teórica. Y porque el resto de las estructuras secundarias están más definidas en el espectro teórico (es de esperarse al bajar el valor de  $\sigma$ ). En el caso de  $b_e$  esto beneficia ya que  $b_t$  ya es más notorio, lo mismo pasa con los hombros  $f_e$  y  $f_t$ . Pero la diferencia entre  $g_e$  y  $g_t$  aumenta. Los hombros  $a_t$ ,  $b_t$  adquieren mayor intensidad.

En el segundo pico principal de la teoría, las estructuras secundarias ya están muy separadas y la amplitud de  $B_t$  crece demasiado.

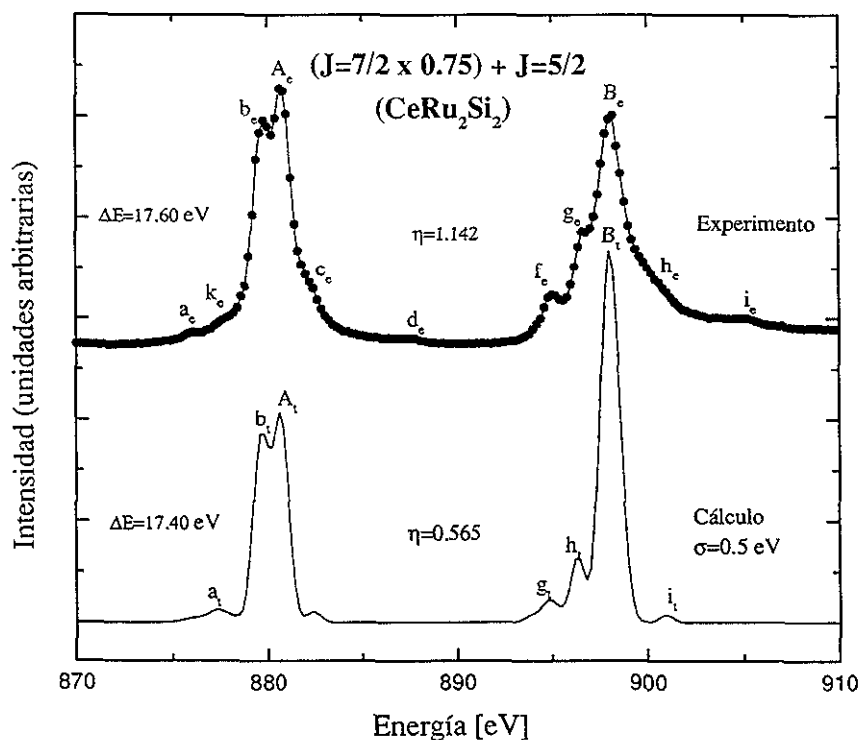


Figura 4.15: Combinación lineal de los espectro teóricos en la que los coeficientes son 1 para  $J = \frac{5}{2}$  y  $\frac{3}{4}$  para  $\frac{7}{2}$

# Capítulo 5

## Conclusión

En los espectros experimentales de  $CeO_2$ ,  $CeRh_3B_2$  y  $CeRu_2Si_2$  la estructura está formada esencialmente por dos picos principales y cuerpos secundarios que llamamos hombros. Se puede decir, como característica común entre los picos, que hay de 1 a 3 hombros de subida (a la izquierda) y de 1 a 3 hombros de bajada (a la derecha).

Al comparar los cálculos con los datos experimentales se encontró que los picos principales se recuperaron bastante bien. En el caso de  $CeO_2$  comparado con el cálculo iónico de  $Ce^{4+}$ , no se obtuvo exactamente la amplitud relativa pero si se recuperó la diferencia entre energías con buena precisión (no se puede esperar mucho más teniendo presente que el sistema del experimento es un ión dentro de un compuesto). Pero no hay forma de encontrar más detalles con este cálculo, del cual se obtienen dos únicos picos que son los principales.

Para  $Ce^{3+}$  la historia es diferente. Además de que se recuperan los picos principales de manera aceptable: amplitudes relativas aproximadas, lo mismo que la distancia entre picos; los hombros de subida que aparecen en los espectros experimentales también están presentes en el espectro hecho a partir de los cálculos iónicos.

Que los picos dominantes fueran recuperados en los cálculos realizados, quiere decir que la interacción dominante es la misma para los dos sistemas, el ión libre y el ión dentro de los compuestos. Esto implica que la interacción dominante en el sistema experimental es la iónica, pues es ésta la que tiene en común con el sistema teórico.

Podemos concluir que la interacción que se toma en cuenta en el Hamiltoniano del ión libre, tiene una mayor influencia en los niveles de energía del ión dentro de los compuestos que la acción del campo cristalino. Ésto se manifiesta con una mayor intensidad para los niveles de energía que se deben a la interacción interna del ión, que la que corresponde a los niveles debidos, por



ejemplo, a transferencia de carga.

Ahora, si nos fijamos en la parte del espectro que no incluye a las regiones más intensas de los picos principales, hay más cosas que decir. En el cálculo iónico de  $Ce^{3+}$  se recuperaron los hombros de subida y en el cálculo de  $Ce^{4+}$  no. Esto quiere decir que hay una parte de la interacción dentro del ión  $Ce^{3+}$  que no se encuentra en  $Ce^{4+}$  y es de magnitud suficiente como para ser dominante sobre la acción del campo cristalino.

Esta interacción se debe a la diferencia entre las configuraciones base y excitada en ambos iones. Recordando que la transición estudiada para  $Ce^{4+}$  fue  $3d^{10}4f^0 \rightarrow 3d^94f^1$  y la que se estudió para  $Ce^{3+}$  fue  $3d^{10}4f^1 \rightarrow 3d^94f^2$ , notamos que  $Ce^{3+}$  tiene un electrón f adicional. La presencia de este electrón f adicional ocasiona una separación fina en el acoplamiento LS, que ayuda en buena medida a recuperar los resultados experimentales.

Por otra parte, aunque se recupere con más detalle el espectro de  $Ce^{3+}$  con la J dominante (que es  $\frac{5}{2}$ ), no es clara la forma en que se debe pesar el espectro con  $J = \frac{7}{2}$ . Pese a que el factor de Boltzmann entre los estados es muy pequeño, en las figuras de la subsección 4.4.4 se puede ver que este espectro tiene un peso porcentual importante. Tan es así, que variando este peso se recuperan detalles diferentes e importantes del experimento. En esta subsección se presentan casos extremos y se ve que para el extremo inferior (el coeficiente de  $J = \frac{7}{2}$  igual a (0.05,0.15) las amplitudes relativas se acercan más a las experimentales que en el otro extremo. En el extremo superior (el coeficiente de  $J = \frac{7}{2}$  igual a 0.85,0.75) la separación del pico secundario junto al primer pico principal es clara, pero las amplitudes relativas se alejan considerablemente del valor reportado experimentalmente. En un extremo, el primer pico principal se recupera mejor que el segundo y en el otro extremo pasa lo contrario. Es posible que si se estudian casos intermedios se encuentre una aproximación más fiel al espectro real. Pero no se ha encontrado una forma sistemática que lleve a una combinación lineal óptima para recuperar los espectros experimentales.

Los hombros al lado derecho de los dos picos nunca se recuperan con el cálculo iónico. Por esta razón, las estructuras de bajada de cada pico se le pueden atribuir al efecto del campo cristalino. En concreto, los hombros:  $d_e$ ,  $f_e$ ,  $i_e$  y  $j_e$  en  $CeRh_3B_2$ ; y  $c_e$ ,  $d_e$ ,  $h_e$  e  $i_e$  en  $CeRu_2Si_2$  muy probablemente se deban a transferencia de carga entre el hueco d en la configuración excitada y los ligandos en los compuestos. Concluimos esto haciendo una analogía con lo que sucede con  $CeO_2$ .

Si se hace una comparación cualitativa más entre los espectros calculados y los experimentales, se encuentran dos hechos importantes. El cociente de las amplitudes de los picos principales es

más cercano a 1 en el espectro experimental que en el teórico. Y el ancho de estos mismo picos es mayor en el experimento. Este es el mismo efecto que se nota en los espectros de absorción  $2p \rightarrow 3d$  en compuestos metálicos [1], por lo que es válido suponer que las diferencias que se notaron se deben al efecto del campo cristalino sobre el ión. Aunque solo conocemos con más precisión el origen (transferencia de carga entre el hueco  $d$  y los ligandos del compuesto) de los cuatro hombros mencionados en párrafos anteriores.

# Apéndice A

## A.1 Página de Cowan y archivos de entrada

### A.1.1 Lista de archivos en la página web de Cowan

Archivo	Tamaño	Categoría	Archivo	Tamaño	Categoría
OutputK+5	111 Kb		inputg	130 bytes	
OutputSe+24	58 Kb		jmann/ nils/ out36	Directorio Directorio 10 Kb	
PlotWrite	3 Kb		ppcftp	418 Kb	
RCEwriteup	71 Kb	M	rce.f	79 Kb	
RCGwriteup	135 Kb	M	rce.mac	231 Kb	
RCNwriteup	127 Kb		rcg-12.f	375 Kb	
cfp	346 Kb		rcg-noeq.f	374 Kb	P
convin	62 bytes		rcg.f	372 Kb	
convolve.f	1 Kb		rcg.mac	944 Kb	
diel.UNIX	672 bytes		rcglg.f	364 Kb	
diel.VMS	643 bytes		rcgplot.f	5 Kb	P
ftpinstructions	5 Kb		rcn.f	156 Kb	
in2	967 bytes	E	rcn.mac	387 Kb	
in2misc	540 bytes	E	rcn2-12.f	60 Kb	P
in36	3 Kb	E	rcn2.f	71 Kb	
in36k	362 bytes	E	rcn2.mac	258 Kb	
indielse	486 bytes		rcng.UNIX	623 bytes	
ine20	1 Kb		rcng.VMS	783 bytes	
ing11k	35 Kb		readmc	17 Kb	
ing11pwb	46 Kb				
ing11sc	1 Kb				

Los archivos marcados con M son manuales, los marcados con E son archivos ejemplo de

entrada para los distintos programas y los que estan marcados con una P son los archivos de extensión f, el texto que contienen son los programas sin compilar. Solo fueron marcados los archivos que se utilizan para hacer los cálculos que se están describiendo.

## A.1.2 Archivo *in36k*

```

23 -5  2 10 1.0 5.e-08 1.e-11-2 090 1.0 0.65 0.0 0.00 -6
19 6K VI 3s2 3p2      3s2 3p2
19 6K VI 3p4          3p4
19 6K VI 3p 3d       3s2 3p 3d
-1
2 -5  2 10 1.0 5.e-08 1.e-11-2 190 1.0 0.65 0.0 0.00 -6
55 1Cs III 5s2 5p5    5s2 5p5
55 1Cs III 5p4 6p     5s2 5p4 6p
55 1Cs III 5p4 7p     5s2 5p4 7p
55 1Cs III 5p4 4f     5s2 5p4 4f
55 1Cs III 5p4 5f     5s2 5p4 5f
55 1Cs III 5p4 6h     5s2 5p4 6h
55 1Cs III 5s 5p6     5s 5p6
55 1Cs III 5p4 6s     5s2 5p4 6s
55 1Cs III 5p4 7s     5s2 5p4 7s
55 1Cs III 5p4 5d     5s2 5p4 5d
55 1Cs III 5p4 6d     5s2 5p4 6d
55 1Cs III 5p4 5g     5s2 5p4 5g
-1

```

El primer renglón es la tarjeta de control y el resto son tarjetas de configuración. Para llenar una tarjeta de control se deben cumplir las siguientes reglas:

Columnas 2-5: Número atómico.

Columnas 9-10: 1+(Número de ionización).

Columnas 11-16: Nombre del elemento y estado de ionización.

Columnas 17-24: Configuración del estado. Si se ocupan menos columnas para la configuración, se repite después de por lo menos dos columnas en blanco. La primera vez se escribe para que se imprima como información auxiliar en el archivo de salida, la segunda vez es para el uso del programa.

Columnas 33 en adelante: Se repite la configuración.

Lo más práctico es tomar el archivo original, sustituir los datos del K por los del nuevo ión y borrar el resto del archivo, a excepción del -1 del último renglón.

### A.1.3 Archivo *in2*

```

g5inp1 0 0000 0.000 000 00000000 00000000 9099909090.0000 08229
-1
g5inp 0 0000 0.000 000 00000000 00000000 0000000000.0000 08229
-1
g5inp1 0 0000 0.000 000 0090013 00000000 8099808080.0000 11229
-1
g5inp0 0 000 0.0000 000 01 0085998585850.0 00 14229
-1
g5inp 4 1000 0.000 000 0101111 8599998085.0000 17229-.175
-1
over 19 1 1 3s 3p
zeta 19 1 1 3p 3p
dip 19 1 3 3p 3d
sli 19 1 2 3s 3s 3p 3p
-1

```

NOTE: The last group of control cards above are examples of special-purpose control cards for calling the various subroutines *over*, *zeta2*, *dip*, and *sli2* directly, rather than via the usual *g5inp* general-purpose control card; these pertain to calculations involving the standard test case K VI (five-fold ionized potassium,  $Z=19$ ) with configurations  $3s2\ 3p2$ ,  $3p4$ , and  $3s2\ 3p\ 3d$ .

De este archivo se toma el primer renglón junto con el -1 y se borra el resto. Como resultado queda una entrada *in2* para posteriormente calcular los niveles de energía de la o las configuraciones en cuestión.

**ESTA TESIS NO SALE  
DE LA BIBLIOTECA**

### A.1.4 Archivo *in2misc*

```

g5inp 000 0.0000 00 339099909090 0.00 07229
-1
g5inp 000 0.0000 0090213 39099909090 0.00 07009
-1
g5inp 000 0.0000 00 9599959595 0.00 07229
-1

```

Si se toma el primer renglón de *in2misc*, se creará un archivo que aportará información para que *rcg* calcule el espectro de absorción entre configuraciones.

## A.2 Archivos de salida

### A.2.1 Archivo *out2inga* (*ing11* versión (a))

```
11 01 1 10 0 00 000 0000000 00000000 0 1000.0000.0000 08-6 0 0
f1 s0 s0 s0 s0 s0 s0 s0 s0 Ce IV 3d10 4f1 -1939462.413 0.0000
Ce IV 3d10 4f1 2 00 81282 00 00 00hf999999999
-999999999.
```

-1

Después de correr *in2* se genera un archivo como este que está listo para ordenar a *rcg* el cálculo y la impresión de los niveles de energía de una o más configuraciones.

### A.2.2 Archivo *out2ingb* (*ing11* versión (b))

```
1 02 1 12 1 10 00 33 1000.0000 0.00 07-6 0 0
d9 f2 s0 s0 s0 s0 s0 s0 Ce IV 3d9 4f2 -1932285.294 0.0000
d10 f1 s0 s0 s0 s0 s0 s0 Ce IV 3d10 4f1 -1939462.414 0.0000
Ce IV 3d9 4f2 11 00 6408621 4040761 2912721 5900942hf60996060
98272 3886553 1779983 2686694 1573724 1086754
Ce IV 3d9 4f2 Ce IV 3d9 4f2 -1.4116558( 4f//r2// 4f)1.0000hf 100 100
Ce IV 3d10 4f1 2-717712020 81282 00 00 00hf60996060
Ce IV 3d10 4f1 Ce IV 3d10 4f1 -1.6034555( 4f//r2// 4f)1.0000hf 100 100
-999999999.
```

-1

En esta versión, el archivo que resulta ordenará *rcg* el cálculo e impresión de los niveles de energía (como en el caso de la versión (a)) y de las integrales de probabilidad de transición entre diferentes configuraciones.

### A.2.3 Segmento de archivo *outg11(a)*

Como se puede ver, en el renglón subrayado, se trata del archivo que contiene los resultados para el estado excitado de  $Ce^{3+}$ . El estado base no se incluye por tener matrices de  $1 \times 1$  en todos los valores posibles de  $J$  y se le consideró poco ilustrativo. Únicamente se incluyen los datos para un valor de  $J$  por razones de espacio. En este caso, el archivo completo muestra los mismos datos para 8 valores más, pues los valores posibles para el momento angular total en este caso van de  $\frac{1}{2}$  a  $\frac{17}{2}$ .

Ce VI 3d9 4f2 Parameter values in 1000.0 cm-1 (hf times 0.80 1.00 0.80 0.80) l d9 f2

	Eav	F2(22)	F4(22)	F6(22)	Zeta 1
Zeta 2	F2(12)	F4(12)	G1(12)	G3(12)	G5(12)
	0.000	85.448	53.877	38.836	59.009
	0.983	51.821	23.733	35.823	20.983
					14.490

l Energy matrix ( LS coupling) J=0.5 Ce VI 3d9 4f2 Config l d9 f2 s0 s0 s0 s0 s0

0

	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	(3F)4D	(3P)4D	(3F)4P	(3P)4P	(3F)2P	(3P)2P	(1D)2P	(1D)2S	
	1	2	3	4	5	6	7	8	
1 3d9 4f2	(3F)4D 1	-9.851	-9.974	24.492	0.000	67.571	0.000	-1.965	0.000
1 3d9 4f2	(3P)4D 2	-9.974	73.790	0.000	14.998	0.000	41.379	1.042	0.000
1 3d9 4f2	(3F)4P 3	24.492	0.000	-54.344	0.496	27.354	0.000	0.802	-1.965
1 3d9 4f2	(3P)4P 4	0.000	14.998	0.496	95.174	0.000	-41.610	1.042	1.702
1 3d9 4f2	(3F)2P 5	67.571	0.000	27.354	0.000	20.823	-4.696	-2.865	-1.390
1 3d9 4f2	(3P)2P 6	0.000	41.379	0.000	-41.610	-4.696	-3.678	0.025	1.204
1 3d9 4f2	(1D)2P 7	-1.965	1.042	0.802	1.042	-2.865	0.025	43.242	72.271
1 3d9 4f2	(1D)2S 8	0.000	0.000	-1.965	1.702	-1.390	1.204	72.271	15.129

time=0.002 min

0 Eigenvalues (J=0.5)

-66.737 -62.701 -44.346 -35.219 80.054 94.728 103.837 110.668

Config. no

1 1 1 1 1 1 1 1

g-values

1.099 1.677 1.467 0.778 0.463 0.346 1.110 2.397

Eigenvectors ( LS coupling)

	l	3d9 4f2	3d9 4f2	3d9 4f2	3d9 4f2	3d9 4f2	3d9 4f2	3d9 4f2	3d9 4f2
		(3F)4D	(3F)4P	(1D)2S	(3P)2P	(3F)2P	(3P)4D	(1D)2P	(3P)4P
1: 3d9 4f2	(3F)4D 1	0.69336	0.36225	-0.00413	0.14656	0.50467	-0.29377	-0.15933	0.01269
1: 3d9 4f2	(3P)4D 2	0.08102	0.06822	0.05108	-0.35174	0.46243	0.77534	0.21785	-0.00140
1: 3d9 4f2	(3F)4P 3	-0.61238	0.73841	-0.11802	0.01612	0.22585	-0.10316	-0.06201	0.00786
1: 3d9 4f2	(3P)4P 4	-0.03052	-0.04110	-0.04401	0.31152	0.02129	0.17242	-0.11542	0.92460
1 3d9 4f2	(3F)2P 5	-0.34845	-0.54264	0.03426	-0.11552	0.66015	-0.31006	-0.19268	0.02349
1: 3d9 4f2	(3P)2P 6	-0.09814	-0.12132	-0.11515	0.85142	0.18195	0.26528	0.14365	-0.33670
1 3d9 4f2	(1D)2P 7	0.04646	-0.05945	-0.62465	-0.09422	0.07848	-0.24831	0.71368	0.13449
1 3d9 4f2	(1D)2S 8	-0.05955	0.06693	0.75953	0.10181	0.07033	-0.20979	0.58557	0.11346

Purity=0.591 0.48074 0.54525 0.57689 0.72491 0.43580 0.60115 0.50934 0.85489

Eigenvectors ( JJ coupling)

1: 3d9 4f2	(3F 3.0)	1	-0.34393	-0.91899	0.08086	-0.16923	0.04227	0.01153	-0.00724	0.00463
1: 3d9 4f2	(3F 2.0)	2	-0.92640	0.35472	-0.09228	-0.07932	0.02825	0.01849	0.00127	0.00357
1: 3d9 4f2	(3P 2.0)	3	-0.12305	-0.14308	-0.13306	0.97127	0.02324	0.04661	0.02309	-0.00833
1: 3d9 4f2	(1D 2.0)	4	-0.07551	0.08944	0.98339	0.13845	0.00484	-0.00546	0.00221	0.00283
1: 3d9 4f2	(3F 2.0)	5	0.02593	0.02348	-0.00807	0.01249	0.85960	-0.43886	-0.25749	0.02721
1: 3d9 4f2	(3P 2.0)	6	0.02171	0.01143	0.00103	-0.01015	0.16512	0.40767	-0.04616	0.89649
1: 3d9 4f2	(1D 2.0)	7	-0.00168	-0.00372	-0.00348	-0.00860	0.10527	-0.32502	0.92316	0.17593
1: 3d9 4f2	(3P 1.0)	8	0.03891	0.02142	0.00993	-0.04695	0.46861	0.72999	0.28062	-0.40558

Purity=0.818 0.85821 0.84454 0.96706 0.94336 0.73891 0.53289 0.85222 0.80370

time=0.002 min

0aveEig,rms,dI3= 22.536 75.780 -0.0098 avdel,rms= 25.344 36.981 time, dngtime= 0.002 0.00000 min  
 l Energy matrix ( LS coupling) J=1.5 Ce VI 3d9 4f2 Config l d9 f2 s0 s0 s0 s0 s0

## A.2.4 Segmento de archivo *outg11(b)*

1 Ce IV 3d10 4f1 1 Ce IV 3d9 4f2 (3d/r1// 4f)= -0.2548329 frac= 1.0000 hf

No. of lines													
J	Jp	J-Jp	Total	klam	ilost	dmin	i0	i0n	i0x	itrunc	nTkeV		
2.5	1.5	1.5	15	10000	0	0.000000	0	0	0	0	0	0	
2.5	2.5	1.9	34	10000	0	0.000000	0	0	0	0	15	0	
2.5	3.5	1.9	53	10000	0	0.000000	0	0	0	0	34	0	
3.5	2.5	1.9	72	10000	0	0.000000	0	0	0	0	53	0	
3.5	3.5	1.9	91	10000	0	0.000000	0	0	0	0	72	0	
3.5	4.5	1.7	108	10000	0	0.000000	0	0	0	0	91	0	
1 elec dip spectrum (Energies in units of 1000.0 cm-1 = 0.12 eV)													
1 Ce IV 3d10 4f1 --- Ce IV 3d9 4f2													
0	E	J	Conf	Ep	Jp	Confp	delta E	lambda(a)	S/Tmax**2	gf	log gfGA(sec-1)	cf,brnch	
1	-1.6256	2.5	1(1S)2F	7092.5835	1.5	1(3H)4F	7094.2091	14.0960	0.003	0.00457	-2.340	1.535E+11	0.0750
2	-1.6256	2.5	1(1S)2F	7093.6605	2.5	1(3H)4F	7095.2861	14.0939	0.000	0.00066	-3.181	2.212E+10	-0.0026
3	-1.6256	2.5	1(1S)2F	7096.0775	3.5	1(3H)4F	7097.7031	14.0891	0.002	0.00290	-2.538	9.728E+10	-0.0244
4	-1.6256	2.5	1(1S)2F	7101.0681	3.5	1(1G)2F	7102.6937	14.0792	0.000	0.00001	-5.076	2.827E+08	0.0000
5	-1.6256	2.5	1(1S)2F	7103.4574	2.5	1(3H)2F	7105.0830	14.0744	0.027	0.03721	-1.429	1.253E+12	0.0152
6	-1.6256	2.5	1(1S)2F	7105.5423	2.5	1(3F)4F	7107.1679	14.0703	0.011	0.01477	-1.831	4.977E+11	-0.0240
7	-1.6256	2.5	1(1S)2F	7106.1000	3.5	1(3F)4D	7107.7256	14.0692	0.004	0.00562	-2.250	1.895E+11	-0.0075
8	-1.6256	2.5	1(1S)2F	7107.7939	1.5	1(3F)4D	7109.4195	14.0658	0.004	0.00555	-2.256	1.870E+11	-0.0143
9	-1.6256	2.5	1(1S)2F	7108.0392	3.5	1(3F)2F	7109.6648	14.0654	0.017	0.02327	-1.633	7.847E+11	-0.0177
10	-1.6256	2.5	1(1S)2F	7109.2170	4.5	1(3F)4D	7110.8426	14.0630	0.000	0.00008	-4.105	2.647E+09	0.0000
11	-1.6256	2.5	1(1S)2F	7109.5787	3.5	1(3H)2F	7111.2043	14.0623	0.016	0.02278	-1.643	7.682E+11	-0.0134
52	-1.6256	2.5	1(1S)2F	7294.7289	2.5	1(3P)2D	7296.3545	13.7055	0.197	0.28420	-0.546	1.009E+13	0.4449
53	-1.6256	2.5	1(1S)2F	7312.5553	1.5	1(1S)2D	7314.1809	13.6721	0.173	0.24950	-0.603	8.903E+12	-0.5575
-1.6256 2.5 sumfi= 2.6456 0.0000 = 2.6456 lifetime= 9.995E+33 sec sumgA= 0.000E+00													
54	1.2192	3.5	1(1S)2F	7093.6605	2.5	1(3H)4F	7092.4413	14.0995	0.002	0.00227	-2.645	7.606E+10	0.0125
55	1.2192	3.5	1(1S)2F	7096.0775	3.5	1(3H)4F	7094.8583	14.0947	0.001	0.00164	-2.785	5.505E+10	-0.0062
56	1.2192	3.5	1(1S)2F	7099.7131	4.5	1(3H)4G	7098.4939	14.0875	0.010	0.01415	-1.849	4.756E+11	0.1459
57	1.2192	3.5	1(1S)2F	7101.0681	3.5	1(1G)2F	7099.8489	14.0848	0.010	0.01341	-1.873	4.507E+11	-0.0063
107	1.2192	3.5	1(1S)2F	7290.4603	4.5	1(1I)2G	7289.2410	13.7188	3.253	4.67698	0.670	1.657E+14	-0.9998
108	1.2192	3.5	1(1S)2F	7294.7289	2.5	1(3P)2D	7293.5097	13.7108	2.115	3.04292	0.483	1.080E+14	-0.8751
1.2192 3.5 sumfi= 2.6496 0.0000 = 2.6496 lifetime= 9.995E+33 sec sumgA= 0.000E+00													

En el archivo *outg11(b)* se incluyen los resultados de cada una de las configuraciones que se muestran en A.0.6. Si solo se desean los niveles de energía es conveniente correr la versión (a), porque la cantidad de datos impresos en esta última es enorme y su manipulación puede llegar a ser molesta.

## A.2.5 Sección de interés del archivo *out36*

En esta salida se muestran otros datos, como integrales de traslape y tiempo de cómputo. Sólo mostramos la sección del archivo que es de interés, donde aparecen los valores de las  $F^k$ 's y las  $\zeta$ 's (la parte donde están las  $G^k$ 's la omitimos por razones de espacio). En el archivo original



```

Ce IV 3d10 4f1          nconf= 1      z= 58      ncores=11     nvalues= 1     ion= 3
r(l)/x(l)=0.22871857    cal=0.700

  tolsto=1.000  tolk-2=1.00000  tolena= 0.5E-07  thresh= 0.1E-10  kut=-1  exf=0.650
  corrf=0.000  ca0= 0.500

Orcn mod 36  ihf1= 2          mesh= 641  ldb= 641  rdb= 1498.91  emx= 0.000  r(mesh)=
1498.91      irel= 0          lb= 641
Ohf          energy = e(av)

```

```

nl  wnl  ---blume-watson---      ----(r*vi)----      i (ryd)      eps s      evel
edar  evel+edar  erel

      (ryd)      (cm-1)      (ryd)      (cm-1)
1s  2.  0.00000  0.000  0.00000  0.000-3363.63023 -2836.76806 -736.49072
2s  2.  0.00000  0.000  0.00000  0.000 -835.69410 -448.27077 -100.80365
2p  6.  19.02604 2087866.559 19.45850 2135322.980 -834.49810 -425.42229 -16.50255
3s  2.  0.00000  0.000  0.00000  0.000 -355.89014 -100.18896 -21.93162
3p  6.  3.75016 411532.554 3 82834 420111.963 -352.04310 -90.12749 -4.35598

```

```

0      k      fk      frac      k
-----
( 4p, 4p)  0  2.6158102 ryd = 287051.982 cm-1  1.000  0  0.0000000 ryd
( 4p, 4p)  2  1.3823394 ryd = 151694.210 cm-1  1.000  0  0.0000000 ryd
( 4p, 4d)  0  2.5153333 ryd = 276023.912 cm-1  1.000  1  1.6512510 ryd
( 4p, 4d)  2  1.3021528 ryd = 142894.753 cm-1  1.000  3  1.0371291 ryd
( 4p, 5s)  0  1.4032659 ryd = 153390.629 cm-1  1.000  1  0.0980178 ryd
( 4p, 5p)  0  1.2900133 ryd = 141562.590 cm-1  1.000  0  0.0634962 ryd
( 4p, 5p)  2  0.3353386 ryd = 36799.161 cm-1  1.000  2  0.0830233 ryd
( 4p, 4f)  0  2.1843278 ryd = 239702.266 cm-1  1.000  2  0.9157456 ryd

```

```

1      Ce IV 3d9 4f2          nconf= 2      z= 58      ncores=11     nvalues= 1     ion= 3
r(l)/x(l)=0.22871857    cal=0.700

  tolstb=1.000  tolk-2=1.00000  tolend= 0.5E-07  thresh= 0.1E-10  kut=-1  exf=0.650
  corrf=0.000  ca0= 0.500

Orcn mod 36  ihf1= 2          mesh= 641  ldb= 641  rdb= 1498.91  emx= 0.000  r(mesh)=
1498.91      irel= 0          lb= 641
Ohf          energy = c(av)

```

```

-----zeta-----
nl  wnl  ---blume-watson---      ----(r*vi)----      i (ryd)      eps s      evel
edar  evel+edar  erel

      (ryd)      (cm-1)      (ryd)      (cm-1)
1s  2.  0.00000  0.000  0.00000  0.000-3363.62923 -2840.63467 -736.46874
2s  2.  0.00000  0.000  0.00000  0.000 -835.77662 -452.04643 -100.93249
2p  6.  19.04632 2090091.618 19.48002 2137685.586 -834.58527 -429.26847 -16.52361
3s  2.  0.00000  0.000  0.00000  0.000 -356.66404 -102.37582 -22.23903
3p  6.  3.80629 417692.345 3.88543 426376.309 -352.95922 -92.41336 -4.42736
3d  9.  0.53773 59009.478 0.56666 62183.788 -347.99771 -73.87033 -1.18721

```

```

Ce IV 3d9 4f2          nconf= 2      z= 58      ion= 3      kut=-1      exf=0.650
corrf=0.000  cal=0.700  ca0=0.500

```

```

0      k      fk      frac      k
-----
( 4p, 4p)  0  2.6518909 ryd = 291011.381 cm-1  1.000  0  0.0000000 ryd
( 4p, 4p)  2  1.4001214 ryd = 153645.558 cm-1  1.000  0  0.0000000 ryd
( 4p, 4d)  0  2.5598435 ryd = 280910.349 cm-1  1.000  1  1.6779670 ryd
( 4p, 4d)  2  1.3243726 ryd = 145333.085 cm-1  1.000  3  1.0548321 ryd

```

se imprimen todos los valores de estas integrales; en esta página mostramos los primeros en la lista de cada tipo de integral.

# Bibliografía

- [1] G. van der Laan and I W Kirman, *J. of Condens. Matter* 4 4189-4204 (1992).
- [2] M. Nakazawa, S.Tanaka, T. Uozumi and A. Kotani, *Journal of the Physical Society of Japan*. Vol.65. (1996) pp. 2303-2310.
- [3] Robert D. Cowan. *The Theory of Atomic Structure and Spectra*. University of California Press. Berkeley • Los Angeles • London (1981).
- [4] Hans A.Bethe and Roman Jackiw, *Intermediate Quantum Mechanics*. The Benjamin/Cummings Publishings Company, Inc; (1986).
- [5] K.Rajnak and B.G. Wybourne, *Phys. Rev.* 132, 280 (1963), *Phys. Rev.*134, A596 (1964); B.G. Wybourne, *Phys. Rev.* 137, A364 (1965).
- [6] B.G. Wybourne, *Spectroscopic Properties of Rare Earths* (Interscience, New York, (1965), Sec.2-17.
- [7] Archivos rcn.f, rcn2.f y rcg.f. Página web *ftp : //aphysics.lanl.gov/pub/cowan*.
- [8] Programs rcn Mod36/ hf Mod8/ rcn2 (mod 36). Computation of Atomic Radial Wave funtions. Robert D. Cowan. Los Alamos National Laboratory. Last review in September of 1999. Página web *ftp : //aphysics.lanl.gov/pub/cowan*, archivo *RCNwriteup*.
- [9] Program rcg Mod11, Calculation of Atomic Energy Levels and Spectra. Robert D. Cowan. Los Alamos National Laboratory. August 1993. Página web *ftp : //aphysics.lanl.gov/pub/cowan*, archivo *RCGwriteup*.
- [10] W. Henke and M.B. Maple, *Valence Fluctuations in Solids*, ed. L.M. Falicov. (1981).
- [11] Dr. José Jiménez Mier y Terán, comunicación privada (2000).

- [12] J. Zaanen, G.A. Sawatzky, J. Fink,  $L_{2,3}$  absorption spectra of the lighter 3d transition metals. Phys. Rev. B. 4905-4913, (1985).
- [13] B.H. Brandesden and C.J. Joachain, Physics of Atoms and Molecules(1983). Ed. LONGMAN, reprinted 1996.
- [14] Tsuyoshi Id, Theoretical Study on Nonlocal Effects in Resonant X-Ray Emission Spectra of Strongly-Correlated Systems. Dept. of Phys. The University of Tokyo, PhD Thesis (1999).