

No adiabaticidad en moléculas y el efecto Jahn-Teller

J.J. Castro

*Departamento de Física, CINVESTAV, IPN,
Apartado postal 14-740, 07000 México D. F.*

E. Yépez y J.R. Soto

*Facultad de Ciencias, UNAM,
Apartado postal 70-646, 04510 México D.F.*

Recibido el 11 de febrero de 2004; aceptado el 21 de septiembre de 2004

En el estudio de las propiedades electrónicas de moléculas y sólidos, la aproximación Born-Oppenheimer es la más comúnmente usada. Más allá de esta aproximación el movimiento de los núcleos y los electrones está acoplado, dando lugar a los llamados estados vibrónicos; estos se manifiestan en nuevas propiedades físicas y químicas. En este trabajo presentamos una breve revisión de una de las más sorprendentes manifestaciones del acoplamiento vibrónico en moléculas, los efectos Jahn-Teller y pseudo Jahn-Teller. Discutimos las condiciones para la invalidez de la aproximación adiabática y la aplicabilidad del método perturbativo para encontrar los estados vibrónicos. Presentamos también el uso de las técnicas de la teoría de grupos para calcular el acoplamiento vibrónico. Como ejemplo presentamos el análisis Jahn-Teller para el cúmulo CuO_6 en arreglos octaédricos regular y deformado con simetrías O_h y D_{4h} respectivamente.

Descriptores: Interacción vibrónica, efecto Jahn-Teller, grupos finitos.

In studying the electron properties in molecules and solids, the Born-Oppenheimer approximation is the most commonly used. Going beyond this approximation implies that the motion of the electrons and nuclei is coupled, given rise to what is known as vibronic states, manifesting with new chemical and physical properties. In this work we present a brief review of one of the most striking manifestations of vibronic coupling in molecules and clusters, the Jahn-Teller and pseudo Jahn-Teller effect. We discussed the conditions for the failure of the adiabatic approximation and the applicability of a perturbative approach to find the vibronic states. We also present the use of group theory techniques to calculate the vibronic coupling. As an example, we present a Jahn-Teller analysis for the CuO_6 cluster in regular and deformed octahedral arrays, O_h and D_{4h} symmetries respectively.

Keywords: Vibronic interactions; Jahn-Teller effect; finite groups

PACS: 33.10.Lb; 2.20.DF; 74.72.Dn

1. Introducción

El estudio de moléculas, agregados atómicos y cristales presenta serias dificultades, pues se trata con sistemas de muchas partículas cuyas ecuaciones de movimiento no pueden ser resueltas exactamente. Para estos sistemas encontramos una dificultad extra: es necesario separar (desacoplar) el movimiento de los electrones del de los núcleos atómicos; la aproximación apropiada para ello es la aproximación adiabática o Born-Oppenheimer. En ella, los ligeros electrones se mueven mucho más rápido que los pesados núcleos, de tal forma que el estado electrónico se puede calcular para cada configuración nuclear instantánea; esto es, los electrones siguen adiabáticamente el movimiento de los núcleos, mientras que éstos se mueven en el campo promedio producido por los electrones. Sin embargo en esta aproximación se pierden efectos cuánticos importantes [1–3]; en particular, las propiedades electrónicas no adiabáticas debidas al movimiento nuclear, que suelen causar efectos notorios en la dinámica de los electrones; por ejemplo, la interacción electrón-fonón que produce la superconductividad tipo BCS es un acoplamiento entre electrones de conducción y las vibraciones de los iones en el cristal.

El avance alcanzado en la física de materiales permite la producción de nuevos materiales que presentan fenómenos

sorprendentes, que no es posible explicar con la simple aproximación adiabática. Es necesario ir más allá de esta aproximación y estudiar los efectos que se producen por el hecho de que los electrones y los núcleos tienen su movimiento acoplado. La interacción que acopla estos movimientos es la interacción electrón-vibración nuclear o interacción vibrónica. El término vibrónica se usa con más frecuencia para sistemas localizados que para cristales. En el caso de redes cristalinas los efectos vibrónicos se pueden presentar entre los núcleos y los electrones del carozo, así como con los electrones de valencia o de conducción, tal es el caso del acoplamiento electrón-fonón. Algunos efectos importantes debidos al acoplamiento vibrónicos son [4]: inestabilidad estructural, relajación de espines en una red cristalina, resistencia eléctrica a alta temperatura en metales, superconductividad, magnetorresistencia colosal, atenuación ultrasónica, reactividad química, etc.

El acoplamiento vibrónico produce importantes efectos que son observados experimentalmente y que requieren de una explicación y un tratamiento especial; ejemplos de ellas son:

- a) Han sido observadas importantes deformaciones estructurales en cristales superconductores de alta temperatura crítica [5, 6]; estos sistemas, además de exhibir un acoplamiento electrón-fonón, presentan deforma-

ciones estructurales localizadas en porciones del cristal, causadas por efectos tipo Jahn-Teller; estas deformaciones han sido usadas para modelar el mecanismo de la superconductividad de alta temperatura crítica por medio del acoplamiento polarónico [7, 8].

- b) De la misma manera, la magnetorresistencia colosal que se observa en magnetitas, como por ejemplo $(La/Sr)-Mn-O$, está asociada a deformaciones estructurales causadas por un fuerte acoplamiento vibrónico [9].
- c) El efecto Jahn-Teller ha sido el único mecanismo capaz de explicar las grandes razones de recombinación de iones H_3^+ con electrones, observadas en nebulosas interestelares difusas [10].
- d) Las distorsiones estructurales también pueden inducir inhomogeneidades en una red cristalina; por ejemplo en sistemas como $LaMnO_3$ el desdoblamiento de niveles causado por el acoplamiento Jahn-Teller, produce estados donde los orbitales electrónicos se ordenan espacialmente en una dirección del cristal, produciendo un orbitón (efecto Jahn-Teller cooperativo) [11].

Son muy pocos los sistemas para los cuales se puede calcular apropiadamente el acoplamiento vibrónico; la dificultad principal es que deben calcularse los estados electrónicos base y los primeros estados excitados además de los estados vibracionales. Para el estado base existen métodos suficientemente aproximados como Hartree-Fock o la teoría de la funcional de la densidad; sin embargo, para los estados excitados los métodos de cálculo se vuelven rápidamente impracticables y requieren de gran capacidad de cómputo. Actualmente se invierte un gran esfuerzo para desarrollar métodos eficientes de cálculo, que permitan estimar los estados excitados y los efectos vibrónicos [12].

En este trabajo hacemos una descripción de la aproximación adiabática y la aproximación armónica para estructuras en equilibrio; describimos el método general para tratar la interacción vibrónica, analizamos las condiciones en las cuales se puede hacer un tratamiento perturbativo y también discutimos los efectos pseudo Jahn-Teller y Jahn-Teller. Como ejemplo presentamos el análisis Jahn-Teller de la estructura CuO_6 en las simetrías O_h and D_{4h} .

2. La aproximación adiabática

Cúmulos atómicos, moléculas o porciones de una red cristalina son ejemplos de sistemas localizados. Para un sistema localizado con n electrones y N núcleos, el hamiltoniano se puede escribir de la siguiente forma:

$$H = H_e + H_N + V(r, R). \quad (1)$$

El hamiltoniano electrónico H_e contiene la energía cinética y la repulsión interelectrónica, este término sólo depende de las coordenadas de los electrones. El hamiltoniano para el movimiento de los núcleos H_N es la energía cinética

de los núcleos o iones y sólo contiene coordenadas nucleares. El término $V(r, R)$ es la interacción entre los electrones y los núcleos e incluye la repulsión entre núcleos, este término depende de las coordenadas nucleares y electrónicas, es el término que acopla los estados electrónicos con los de los iones. El hamiltoniano en la Ec. (1) es independiente del tiempo y no relativista; para átomos muy masivos, los electrones internos suelen ser relativistas, sin embargo las correcciones relativistas pueden ser incluidas de forma efectiva por medio de un pseudo potencial en la teoría de la funcional de la densidad.

El hamiltoniano del sistema es la suma de estas tres partes:

$$H_e = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_e} + \sum_{i \neq j=1}^n \frac{e^2}{r_{ij}} \right), \quad (2)$$

$$H_N = \sum_{\ell=1}^N \frac{\mathbf{P}_\ell^2}{2M_\ell}, \quad (3)$$

$$V(r, R) = \sum_{\ell \neq m=1}^N \frac{Z_\ell Z_m e^2}{|\mathbf{R}_\ell - \mathbf{R}_m|} - \sum_{\ell=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_\ell e^2}{|\mathbf{R}_\ell - \mathbf{r}_i|}. \quad (4)$$

La masa de los electrones y núcleos son m_e y M_ℓ respectivamente, las coordenadas para electrones y núcleos son \mathbf{r}_i y \mathbf{R}_ℓ , respectivamente, la carga del núcleo ℓ es $Z_\ell e$. La solución cuántica al sistema está dada por la Ec. estacionaria de Schrödinger:

$$H\chi(r, Q) = E\chi(r, Q). \quad (5)$$

Por conveniencia usamos coordenadas simetrizadas Q_ℓ , aquellas que se transforman como las representaciones irreducibles del grupo puntual al que pertenece la molécula, las cuales se pueden encontrar por los métodos de la teoría de grupos. Las coordenadas cartesianas para las posiciones de los núcleos se pueden escribir en términos de las coordenadas simetrizadas; en estas coordenadas la solución del hamiltoniano es más sencilla. Consideremos el término de acoplamiento $V(r, Q)$; suponemos que los desplazamientos nucleares son pequeños con respecto a las distancias internucleares, de tal forma que podemos hacer un desarrollo en serie de Taylor cerca del punto $Q_\ell = Q_\ell^0$, que podemos considerar como el origen $Q_\ell^0 = 0$,

$$V(r, Q) = V(r, Q^0) + \sum_{\ell=1}^N \left(\frac{\partial V(r, Q)}{\partial Q_\ell} \right)_0 Q_\ell + \frac{1}{2} \sum_{\ell=1}^N \sum_{m=1}^N \left(\frac{\partial^2 V(r, Q)}{\partial Q_\ell \partial Q_m} \right)_0 Q_\ell Q_m + \dots \quad (6)$$

Q_ℓ^0 no es necesariamente el punto de equilibrio, usualmente escogemos Q_ℓ^0 el punto de más alta simetría. En general el movimiento está acoplado y la solución de la Ec. (5) debe contener simultáneamente a las coordenadas r y Q .

La interacción vibrónica se define por

$$U(r, Q) = V(r, Q) - V(r, Q^0), \quad (7)$$

es la interacción entre electrones y núcleos, depende de las coordenadas nucleares, a la que se le ha restado el término constante. Escribiendo la solución general de la Ec. (5) con la siguiente función de prueba:

$$\chi(r, Q) = \sum_{\mu} \Phi_{\mu}(Q) \Psi_{\mu}(r), \quad (8)$$

las funciones Φ_{μ} y Ψ_{μ} pertenecen a conjuntos ortonormales y dependen de las coordenadas nucleares y electrónicas, respectivamente. Es posible proponer otras formas para la función (8), pero otras formas conducen a otras aproximaciones diferentes a la adiabática [13]. Con la propuesta para la función de onda (8), la ecuación de Schrödinger queda como sigue:

$$\begin{aligned} [H_e + H_N + V(r, Q^0) + U(r, Q)] \sum_{\mu} \Phi_{\mu}(Q) \Psi_{\mu}(r) \\ = E \sum_{\mu} \Phi_{\mu}(Q) \Psi_{\mu}(r), \end{aligned} \quad (9)$$

que se puede arreglar para obtener la siguiente ecuación:

$$\begin{aligned} [H_e + V(r, Q^0)] \sum_{\mu} \Phi_{\mu}(Q) \Psi_{\mu}(r) \\ = - [H_N + U(r, Q) - E] \sum_{\mu} \Phi_{\mu}(Q) \Psi_{\mu}(r). \end{aligned} \quad (10)$$

Escogiendo a la base $\Psi_{\mu}(r)$ como aquella que es función propia del lado izquierdo de la Ec. (10), que de aquí en adelante denotaremos por $\Psi_{\mu}(r, Q^0)$, obtenemos las siguientes soluciones:

$$[H_e + V(r, Q^0) - \epsilon_{\mu}] \Psi_{\mu}(r, Q^0) = 0, \quad (11)$$

$$\begin{aligned} (H_N + \epsilon_{\mu} + \langle \mu | U(r, Q) | \mu \rangle - E) \Phi_{\mu}(Q) \\ = - \sum_{\nu \neq \mu} \langle \nu | U(r, Q) | \mu \rangle \Phi_{\nu}(Q), \end{aligned} \quad (12)$$

$\Psi_{\mu}(r, Q^0)$ es la solución de la ecuación de Schrödinger para la parte electrónica (11). Esto significa que el estado electrónico total se aproxima por aquellos estados estacionarios en el campo de los núcleos en las posiciones fijas Q_{ℓ}^0 , cada configuración nuclear determina a los correspondientes estados electrónicos totales; usualmente este hecho se hace explícito en la función electrónica, escribiendo el parámetro del que depende. El elemento de matriz de la interacción entre estados electrónicos es

$$\langle \nu | U(r, Q) | \mu \rangle = \int \Psi_{\nu}^*(r) U(r, Q) \Psi_{\mu}(r) d^3r. \quad (13)$$

El término

$$\epsilon(Q) = \epsilon_{\mu} + \langle \mu | U(r, Q) | \mu \rangle \quad (14)$$

es el potencial de los núcleos en el campo electrostático promedio de los electrones en el estado Ψ_{μ} . Cuando no hay degeneración o cuasi degeneración electrónica es el potencial adiabático y la superficie que define en el espacio Q es la superficie de energía del potencial adiabático.

Si el término del lado derecho en la Ec. (12), que mezcla los estados electrónicos, puede ser despreciado, el movimiento está desacoplado:

$$(H_e + V(r, Q^0) - \epsilon_{\mu}) \Psi_{\mu}(r) = 0, \quad (15)$$

$$(H_N + \epsilon_{\mu} + \langle \mu | U(r, Q) | \mu \rangle - E) \Phi_{\mu}(Q) = 0. \quad (16)$$

Los núcleos se mueven en el campo promedio de los electrones y los electrones siguen adiabáticamente a la configuración nuclear. El problema se reduce a calcular: primero los estados electrónicos soluciones de la ecuación de Schrödinger (15) en la configuración Q^0 y con ellos se calcula el potencial electrónico promedio para finalmente calcular los estados nucleares mediante la Ec. (16); si el conjunto Q_{ℓ}^0 está cerca de un punto de equilibrio estable, suele usarse la aproximación armónica. Esta es la aproximación Born-Oppenheimer o adiabática simple [1-3], esto es, en la aproximación Born-Oppenheimer el movimiento de los iones y los electrones no está acoplado o correlacionado y bastaría con un sólo término en la Ec. (8), la única dependencia de los estados electrónicos en las coordenadas nucleares es paramétrica. El error de cálculo cometido en esta aproximación es del orden de $\sqrt{m_e/M} \approx 2 \cdot 10^{-2}$. La validez de la aproximación adiabática simple requiere que las energías de los modos vibracionales sea muy pequeña en comparación con la diferencia en energía de los estados electrónicos que pueden ser mezclados por la interacción vibrónica, esto es,

$$\frac{\hbar\omega}{\epsilon_{\mu} - \epsilon_{\nu}} \ll 1. \quad (17)$$

La demostración de esta condición se basa en dos consideraciones:

- que los núcleos se encuentren cerca de un estado de equilibrio estable y se pueda usar la aproximación armónica y
- que los términos en el lado derecho de la Ec. (12) se puedan tratar de forma perturbativa a primer orden y los estados electrónicos no sean degenerados. Esto significa que el movimiento nuclear no es capaz de acoplar el estado electrónico base con estados excitados [14].

Si la aproximación adiabática no es suficiente, el término del lado derecho en la Ec. (12) debe ser tomado en cuenta, esto significa que si los elementos de matriz $\langle \nu | U(r, Q) | \mu \rangle$ no son despreciables con respecto al término diagonal en (12) el movimiento está acoplado y la interacción vibrónica resulta importante; equivalentemente, si la interacción vibrónica es importante, mezcla estados electrónicos y el movimiento no puede desacoplarse; la solución general es una combinación lineal de estados electrónicos y nucleares y debe escribirse como en la Ec. (8).

3. Aproximación armónica

Si los desplazamientos nucleares son pequeños con respecto a las distancias internucleares, la interacción vibrónica se puede desarrollar hasta órdenes cuadráticos en los desplazamientos la Ec. (6) se puede escribir de la siguiente manera:

$$U(r, Q) = \sum_{\ell=1}^N F_{\ell} Q_{\ell} + \frac{1}{2} \sum_{\ell=1}^N \sum_{m=1}^N K_{\ell m} Q_{\ell} Q_m, \quad (18)$$

los factores independientes de las coordenadas simetrizadas son

$$F_{\ell} = \left(\frac{\partial V(r, Q)}{\partial Q_{\ell}} \right)_0 \quad y \quad K_{\ell m} = \left(\frac{\partial^2 V(r, Q)}{\partial Q_{\ell} \partial Q_m} \right)_0, \quad (19)$$

estos coeficientes dependen de las coordenadas electrónicas. De esta forma la Ec. (16) se puede arreglar a la siguiente manera:

$$(H_N + \epsilon_{\mu} + \sum_{\ell=1}^N \langle \mu | F_{\ell} | \mu \rangle Q_{\ell} + \frac{1}{2} \sum_{\ell=1}^N \sum_{m=1}^N \langle \mu | K_{\ell m} | \mu \rangle Q_{\ell} Q_m - E) \Phi_{\mu}(Q) = 0. \quad (20)$$

Si la configuración original Q_{ℓ}^0 es de equilibrio, los coeficientes del término lineal de la interacción vibrónica son nulos y el término cuadrático se puede diagonalizar por una transformación canónica, dejando sólo términos en $Q_{\ell}'^2$. La ecuación de movimiento para los núcleos se reduce a

$$(H_N + \epsilon_{\mu} + \frac{1}{2} \sum_{\ell=1}^N K'_{\ell} Q_{\ell}'^2 - E) \Phi_{\mu}(Q') = 0, \quad (21)$$

cuya solución es inmediata, el estado cuántico para el movimiento de los núcleos es de oscilador armónico con energías

$$E_{\ell} = \left(n_{\ell} + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_{\ell}. \quad (22)$$

Esta aproximación es la *aproximación armónica*, las frecuencias ω_{ℓ} son las frecuencias de los modos normales, que se pueden medir experimentalmente, las coordenadas Q_{ℓ}' son las coordenadas normales.

Los modos normales de vibración resultan ser combinaciones lineales de las coordenadas simetrizadas. Si el modo normal ℓ no es degenerado, las coordenadas normales coinciden con las coordenadas simetrizadas; en el caso de un modo normal degenerado las coordenadas normales son combinaciones lineales de las coordenadas simetrizadas de la misma

representación irreducible Γ de ese modo. En términos de las coordenadas normales el hamiltoniano nuclear adquiere su forma más simple. La teoría de grupos nos proporciona una gran ayuda para disminuir la dificultad del problema y para hacer análisis cualitativos sin necesidad de resolverlo completamente, como mostraremos más adelante, los coeficientes F_{ℓ} y $K_{\ell m}$ de la Ec. (19) se pueden calcular más fácilmente usando los resultados de la teoría de grupos; podemos también saber cuando son nulos sin necesidad de calcularlos.

4. Constantes vibrónicas

Una forma de medir la intensidad del acoplamiento vibrónico es por medio de los elementos de matriz de la interacción vibrónica, sustituyendo las Ecs. (6) y (7) en la Ec. (13) obtenemos que

$$\langle \nu | U(r, Q) | \mu \rangle = \sum_{\ell=1}^N \left\langle \nu \left| \left(\frac{\partial V(r, Q)}{\partial Q_{\ell}} \right)_0 \right| \mu \right\rangle Q_{\ell} + \frac{1}{2} \sum_{\ell=1}^N \sum_{m=1}^N \left\langle \nu \left| \left(\frac{\partial^2 V(r, Q)}{\partial Q_{\ell} \partial Q_m} \right)_0 \right| \mu \right\rangle Q_{\ell} Q_m + \dots \quad (23)$$

Los índices μ, ν , identifican a los estados electrónicos mientras que ℓ, m identifican estados vibracionales. La teoría de grupos nos proporciona herramientas muy útiles para analizar y calcular los elementos de matriz de interés. Consideremos primero uno de los teoremas más importantes de la teoría de grupos [15]: *toda eigenfunción del hamiltoniano de cualquier sistema, corresponde a una representación irreducible del grupo puntual al cual pertenece el sistema; i.e., cada eigenfunción pertenece a una representación irreducible de multiplicidad g , donde g es el grado de degeneración*. Esto significa que los estados electrónicos y nucleares de la Ec. (8) tienen las simetrías de la representación irreducible del grupo puntual de la molécula que describen. De esta forma podemos caracterizarlos por alguna de las representaciones irreducibles de ese grupo. Denotemos por Γ a la representación irreducible del estado correspondiente, en caso de ser un estado degenerado de multiplicidad g , denotamos por γ a cada una de las ramas de esa multiplicidad:

$$\Phi_{\mu}(Q) = \Phi_{\Gamma_{\alpha} \gamma_{\alpha}}(Q), \quad (24)$$

$$\Psi_{\mu}(r) = \Psi_{\Gamma_i \gamma_i}(r). \quad (25)$$

En esta notación la Ec.(23) se convierte en

$$\langle \Gamma_i \gamma_i | U(r, Q) | \Gamma_j \gamma_j \rangle = \sum_{\alpha=1}^N \left\langle \Gamma_i \gamma_i \left| \left(\frac{\partial V(r, Q)}{\partial Q_{\Gamma_{\alpha} \gamma_{\alpha}}} \right)_0 \right| \Gamma_j \gamma_j \right\rangle Q_{\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^N \sum_{\beta=1}^N \left\langle \Gamma_i \gamma_i \left| \left(\frac{\partial^2 V(r, Q)}{\partial Q_{\Gamma_{\alpha} \gamma_{\alpha}} \partial Q_{\Gamma_{\beta} \gamma_{\beta}}} \right)_0 \right| \Gamma_j \gamma_j \right\rangle Q_{\alpha} Q_{\beta}. \quad (26)$$

En esta notación, los índices i, j identifican a los estados electrónicos mientras que los índices α y β a las coordenadas simetrizadas.

A pesar de que esta última expresión parece más compleja, su cálculo se puede reducir notablemente. Los coeficientes del término lineal en Q_α se les llama las constantes vibrónicas lineales (CVL) y se denotan usualmente por F ; miden la intensidad del término lineal en el acoplamiento vibrónico; estas constantes son las más relevantes para describir el acoplamiento vibrónico. Para reducir el cálculo del término lineal de la Ec. (26) aplicamos a este elemento de matriz el teorema de Wigner-Eckart de la teoría de grupos:

$$F_{\Gamma_\alpha \Gamma_\alpha}^{\Gamma_i \Gamma_i \Gamma_j \Gamma_j} = \left\langle \Gamma_i \left\| \left(\frac{\partial V}{\partial Q_{\Gamma_\alpha}} \right)_0 \right\| \Gamma_j \right\rangle \langle \Gamma_j \Gamma_j \Gamma_\alpha \Gamma_\alpha | \Gamma_i \Gamma_i \rangle. \quad (27)$$

En el lado derecho, el primer factor es el elemento de matriz reducido $F_{\Gamma_\alpha}^{\Gamma_i \Gamma_j}$, identificado por la doble barra vertical; éste no depende de los valores de las γ 's, por lo tanto se puede escoger el de cálculo más sencillo [16]. El segundo término es un traslape, representa usualmente un factor geométrico, se llama el coeficiente de Clebsch-Gordan y sus valores numéricos se pueden encontrar en tablas. De esta forma podemos arreglar la última ecuación:

$$F_{\Gamma_\alpha \Gamma_\alpha}^{\Gamma_i \Gamma_i \Gamma_j \Gamma_j} = \langle \Gamma_j \Gamma_j \Gamma_\alpha \Gamma_\alpha | \Gamma_i \Gamma_i \rangle F_{\Gamma_\alpha}^{\Gamma_i \Gamma_j}. \quad (28)$$

Este resultado nos permite calcular todas las constantes vibrónicas lineales conociendo sólo el conjunto reducido, *i.e.*, eliminando la complejidad introducida por la degeneración. El término diagonal de la Ec. (27) tiene una interpretación física nítida, $F_{\Gamma_\alpha \Gamma_\alpha}^{\Gamma_i \Gamma_i \Gamma_i \Gamma_i}$ es la fuerza con la que los electrones en el estado $|\Gamma_i \Gamma_i\rangle$ actúan sobre el desplazamiento normal $Q_{\Gamma_\alpha \Gamma_\alpha}$.

La teoría de grupos nos ayuda aún más, supongamos que los estados electrónicos no son degenerados y por simplicidad, supongamos que el modo normal tampoco lo es, entonces un resultado general es el siguiente:

$$F_{\Gamma_\alpha}^{\Gamma_i \Gamma_j} \neq 0 \iff \Gamma_i \times \Gamma_j = \Gamma_\alpha. \quad (29)$$

Esto es, para que la constante vibrónica lineal sea diferente de cero, el producto de las representaciones irreducibles (RI) de los estados electrónicos debe ser igual a la RI del modo normal. Si los estados electrónicos son degenerados, la teoría de grupos para elementos de matriz nos proporciona el siguiente resultado:

$$F_{\Gamma_\alpha \Gamma_\alpha}^{\Gamma_i \Gamma_i \Gamma_i \Gamma_i} \neq 0 \iff \Gamma_\alpha \in [\Gamma_i \times \Gamma_i], \quad (30)$$

lo que quiere decir que para que esta constante no sea nula, el producto simétrico de las RI de los estados electrónicos debe contener a la RI del modo normal (o coordenadas simetrizadas). Nótese que si los estados son degenerados la regla para la no nulidad de esta constante es más amplia. Si estas condiciones no se cumplen, la fuerza sobre los núcleos debida al estado electrónico obliga a que la molécula se distorsione en la dirección del modo normal Γ_α .

Igualmente se pueden definir las constantes vibrónicas cuadráticas (CVC):

$$K_{\Gamma_\alpha \Gamma_\alpha \Gamma_\beta \Gamma_\beta}^{\Gamma_i \Gamma_i \Gamma_j \Gamma_j} = \left\langle \Gamma_i \Gamma_i \left\| \left(\frac{\partial^2 V(r, Q)}{\partial Q_{\Gamma_\alpha \Gamma_\alpha} \partial Q_{\Gamma_\beta \Gamma_\beta}} \right)_0 \right\| \Gamma_j \Gamma_j \right\rangle. \quad (31)$$

La teoría de grupos nos permite también reducirlas y saber cuáles son cero sin necesidad de hacer el cálculo, el cual omitimos por no ser muy relevante en el análisis posterior [3]. Las CVC tienen también un sentido físico: si la posición inicial Q^0 es la posición de equilibrio, estas constantes se pueden relacionar con la curvatura del potencial adiabático y corresponden a las constantes de fuerza o constantes de restitución de la aproximación armónica [ver el término cuadrático en la Ec. (20)].

5. Acoplamiento vibrónico y efecto Jahn-Teller

La invalidez de la aproximación Born-Oppenheimer es causada, por la mezcla de estados electrónicos totales debida a la interacción vibrónica [ver Ec. (12)] y que las energías de los estados electrónicos totales no cumplan la Ec. (17). Si las desplazamientos de los núcleos son pequeños, el término más importante en la interacción vibrónica es lineal en las coordenadas nucleares Q_α . Un parámetro que determina la intensidad de la interacción vibrónica es el siguiente:

$$\begin{aligned} \kappa &= \frac{\left(\left\langle \Gamma_i \left\| \left(\frac{\partial V}{\partial Q_{\Gamma_\alpha}} \right)_0 \right\| \Gamma_j \right\rangle \right)^2}{\hbar \omega \Delta \epsilon} \\ &= \frac{\left\langle \Gamma_i \left\| \frac{\partial V^0}{\partial Q_{\Gamma_\alpha}} \right\| \Gamma_j \right\rangle \left\langle \Gamma_i \left\| \frac{\partial V^0}{\partial Q_{\Gamma_\alpha}} \right\| \Gamma_j \right\rangle}{\hbar \omega \Delta \epsilon}. \end{aligned} \quad (32)$$

En el numerador está el elemento de matriz reducido del término lineal de acoplamiento $F_{\Gamma_\alpha}^{\Gamma_i \Gamma_j}$, en el cual la coordenada vibracional tiene la amplitud del punto cero de movimiento. El estado $|\Gamma_i \Gamma_i\rangle$ es el estado electrónico total. $\Delta \epsilon$ es una diferencia en energía entre dos estados que son mezclados por el término lineal y $\hbar \omega_\alpha$ la energía de vibración involucrada en el acoplamiento.

Si el elemento de matriz que acopla los modos vibracionales y los electrónicos es grande con respecto a la diferencia de energía de los estados electrónicos que se mezclan y con respecto a la energía del modo vibracional que interviene, el efecto vibrónico es importante y falla la aproximación Born-Oppenheimer. Usualmente $F_{\Gamma_\alpha}^{\Gamma_i \Gamma_j}$ y $\hbar \omega$ son del mismo orden de magnitud; sin embargo, existen casos donde este parámetro puede tomar valores muy grandes.

De acuerdo a este parámetro se pueden clasificar cuatro casos:

- Si κ es despreciable, el acoplamiento vibrónico es muy débil y la aproximación adiabática es apropiada.
- Si κ es pequeña comparada con 1, un desarrollo perturbativo proporciona las pequeñas correcciones al movimiento nuclear y electrónico.

c) Si los estados electrónicos son cuasi-degenerados $\Delta\epsilon \ll 1$, el valor de κ puede ser muy, grande, la aproximación Born-Oppenheimer no es válida, la teoría de perturbaciones no es indicada y la interacción vibrónica se vuelve muy importante. Este caso corresponde al efecto pseudo Jahn-Teller; el movimiento de electrones y núcleos está acoplado. En el EPJT dos estados electrónicos totales muy cercanos en energía se acoplan; la configuración original del sistema Q^0 no es una de equilibrio y la molécula tiende a distorsionarse en la dirección del modo normal con que se acopla.

d) En el caso donde los estados electrónicos están degenerados, uno esperaría que $\Delta\epsilon$ fuese cero; sin embargo, tal como lo demuestra el teorema Jahn-Teller esto no sucede. Usando el teorema Jahn-Teller, podemos probar que el parámetro κ se convierte en

$$\kappa' = \frac{1}{\nu} \frac{F^2}{(\hbar\omega)^2} = \frac{E_{JT}}{\hbar\omega}, \quad (33)$$

ν es un valor que varía para cada caso de acuerdo con la degeneración del estado electrónico y con el estado vibracional que está involucrado $Q^{\Gamma\alpha}$, el coeficiente ν depende de los coeficientes de Clebsch-Gordan. La energía E_{JT} es la energía de estabilización Jahn-Teller [1].

El efecto Jahn-Teller (EJT) y el efecto pseudo Jahn-Teller (EPJT) están relacionados con la mezcla entre estados electrónicos de la Ec. (12) causadas por la interacción vibrónica, cuando la aproximación adiabática no es válida. Supongamos que resolvemos la ecuación de Schrödinger para los estados electrónicos (15) con la posición de los núcleos fijos en $Q_{\Gamma\gamma} = Q_{\Gamma\gamma}^0 = 0$, donde Γ es la representación irreducible del modo normal $Q_{\Gamma\gamma}$; si la solución que obtenemos tiene estado electrónico degenerado con multiplicidad g , existen g estados electrónicos $\Psi_{\Gamma\gamma} \gamma = 1, 2, \dots, g$, con energía ϵ^Γ , el criterio de la Ec. (17) no se cumple y la aproximación adiabática falla. Para estudiar la forma en que se afecta el movimiento electrónico en estas condiciones con degeneración, necesitamos estimar el efecto de la interacción vibrónica para un estado electrónico degenerado de multiplicidad g con energía ϵ^Γ . La teoría de perturbaciones para estados degenerados nos conduce a resolver la ecuación secular

$$\begin{vmatrix} U_{11} - \epsilon^\Gamma & U_{12} & U_{13} & \dots & U_{1g} \\ U_{21} & U_{22} - \epsilon^\Gamma & U_{23} & \dots & U_{2g} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ U_{g1} & U_{g2} & U_{g3} & \dots & U_{gg} - \epsilon^\Gamma \end{vmatrix} = 0, \quad (34)$$

donde

$$U_{\gamma_1\gamma_2} = U_{\Gamma_1\gamma_1\Gamma_2\gamma_2} = \langle \Gamma_1\gamma_1 | U(r, Q) | \Gamma_2\gamma_2 \rangle. \quad (35)$$

En la interacción vibrónica podemos despreciar los términos de segundo orden debido a la pequeñez de los desplazamientos $Q_{\Gamma'\gamma'}$; en los elementos de matriz (35) únicamente hay

términos lineales en los desplazamientos nucleares. El modo normal totalmente simétrico $\Gamma = A_1$ lo excluimos debido a que no remueve la degeneración, entonces

$$U_{\Gamma\gamma_1\Gamma\gamma_2} = \sum_{\Gamma'\gamma' \neq A_1} \left\langle \Gamma\gamma_1 \left| \left(\frac{\partial V}{\partial Q_{\Gamma'\gamma'}} \right) \right| \Gamma\gamma_2 \right\rangle Q_{\Gamma'\gamma'}; \quad (36)$$

los desplazamientos $Q_{\Gamma'\gamma'}$ y los estados electrónicos están clasificados por su simetría de acuerdo a la nomenclatura de la teoría de grupos [1]. Si los elementos de matriz de esta última relación los escribimos en términos de las constantes vibrónicas lineales $F_{\Gamma'}^{\Gamma_1\Gamma_2}$ obtenemos que

$$\begin{aligned} U_{\Gamma\gamma_1\Gamma\gamma_2} &= \sum_{\Gamma'\gamma'} F_{\Gamma'}^{\Gamma_1\gamma_1\Gamma_2\gamma_2} Q_{\Gamma'\gamma'} \\ &= \sum_{\Gamma'\gamma'} F_{\Gamma'}^{\Gamma_1\Gamma_2} Q_{\Gamma'\gamma'} \langle \Gamma_1\gamma_1\Gamma'\gamma' | \Gamma_2\gamma_2 \rangle. \end{aligned} \quad (37)$$

Si al menos una de estas constantes lineales vibrónicas es diferente de cero, implica que al menos una de las raíces de la ecuación secular (34) es diferente de cero y es lineal en $Q_{\Gamma'\gamma'}$; por lo tanto el potencial adiabático no tiene mínimo en $Q_{\Gamma'\gamma'}^0 = 0$. Esto es, la Ec. (14) se puede escribir como sigue:

$$\epsilon(Q) = \epsilon_\mu + \sum_{\Gamma'\gamma'} C_{\Gamma'\gamma'} Q_{\Gamma'\gamma'}, \quad (38)$$

y al menos una de estas constantes $C_{\Gamma'\gamma'}$ es diferente de cero. La configuración $Q_{\Gamma'\gamma'}^0$ no es una configuración de equilibrio y el sistema tiende a distorsionarse en la dirección del modo normal $Q_{\Gamma'\gamma'}$.

Esta afirmación es en esencia el teorema Jahn-Teller [17, 18], una de las formas en que se puede establecer es así: *Si el potencial adiabático de una molécula no lineal, tiene varias ramas convergiendo en un punto (de multiplicidad g); al menos una de ellas no tiene extremo en este punto. La degeneración de Kramers es la excepción.* La demostración de este teorema está basada en la Ec. (30) que afirma que la constante vibrónica lineal que determina el potencial que sienten los núcleos debido a los estados electrónicos degenerados es diferente de cero, si y sólo si, el producto simétrico de la representación irreducible del estado electrónico total Γ consigo mismo, contiene a la representación Γ' del modo normal. Mediante un análisis de todos los estados degenerados de todos los grupos puntuales existentes, Jahn y Teller demostraron que siempre hay una representación irreducible diferente a la totalmente simétrica ($\Gamma_1 = A_1$) que hace no nula a la CVL. De esta forma el potencial que actúa sobre los núcleos (38) no tiene mínimo en el punto $Q_{\Gamma'}^0 = 0$, y por lo tanto la molécula o el agregado atómico tiende a distorsionarse en la dirección del modo normal o coordenada simetrizada Γ' .

Un ejemplo ilustrativo es el de la Fig. 1, para un sola coordenada normal Q y un estado electrónico total con degeneración de multiplicidad $g = 2$; esta figura se conoce con el

nombre del sombrero mexicano. En el punto original $Q = 0$ los potenciales adiabáticos coinciden, *i.e.*, están degenerados, en ambas ramas el potencial tiene mínimo en un punto fuera del origen $Q = 0$, la molécula se distorsiona en la dirección del modo normal Q . Este ejemplo sencillo puede aplicarse a una molécula real en un arreglo cuadrado, donde el grupo puntual de simetría es el D_{4h} y que representamos en la Fig. 2. En este caso aparecen dos estados electrónicos degenerados $\Gamma = E$ de multiplicidad $g = 2$. Las interacciones entre estados electrónicos y vibracionales tiene dos posibilidades: a) cuando la ligadura es del tipo p_y y b) cuando la ligadura es del tipo p_x ; en ambos casos el estado electrónico total tiene la misma energía, el modo normal no es el totalmente simétrico. En el caso a) la interacción con los núcleos 2 y 4 es más intensa que con los núcleos 1 y 3, obligando a que la molécula se distorsione en la dirección del modo normal y causando una distorsión en forma de rombo; la posición inicial en forma de cuadrado con simetría D_{4h} no es estable. El estado electrónico baja su simetría y se rompe la degeneración electrónica. Un proceso análogo sucede con el caso b) de la Fig. 3.

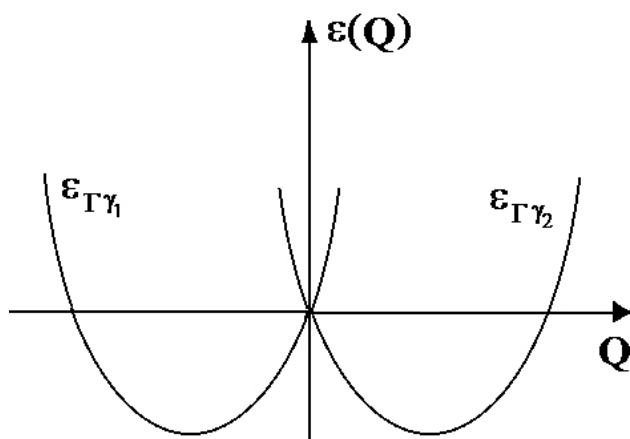


FIGURA 1. Potencial adiabático para dos estados electrónicos degenerados en el punto $Q=0$, sus representaciones irreducibles son: $\Gamma_{\gamma 1}$ y $\Gamma_{\gamma 2}$, el mínimo de cada rama se encuentra en un punto diferente a $Q=0$

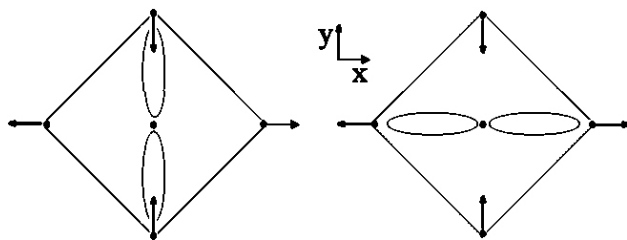


FIGURA 2. en una molécula cuadrada el estado electrónico total está degenerado. En la primera parte se muestra una ligadura tipo p_y y en la segunda parte una del tipo p_x .

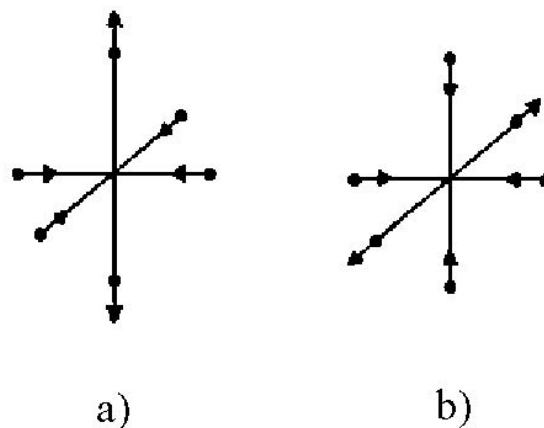


FIGURA 3. Modos normales de vibración del cúmulo CuO_6 en simetría O_h con RI e_g .

El EPJT es un caso semejante al EJT, las diferencias más notables son: que en el primero, los estados electrónicos en la Ec. (27) no tienen necesariamente la misma simetría y pueden ser no degenerados; además, el acoplamiento vibrónico no necesariamente rompe la degeneración electrónica [3], mientras que el EJT si rompe la degeneración electrónica.

6. El cúmulo CuO_6 en estructuras O_h y D_{4h}

Como un ejemplo de gran interés en la superconductividad de alta temperatura crítica, presentamos el cúmulo CuO_6 inmerso en el cristal superconductor de La-Ba-Cu-O. El cúmulo se presenta en forma de octaedro elongado en la dirección del eje c ; esta distorsión, partiendo de la estructura más simétrica (un octaedro regular) lleva al cúmulo a una estructura con simetría D_{4h} . La deformación es debida a dos efectos: las interacciones con el arreglo cristalino y un posible EJT. Además, la estructura resultante, el octaedro elongado, presenta la posibilidad de un EPJT; desde este punto de vista el estudio de este cúmulo resulta interesante y permite ilustrar los métodos de análisis usados para el estudio de los efectos vibrónicos.

6.1. CuO_6 en simetría O_h

Debido a su alta simetría, el cúmulo CuO_6 en estructura octaédrica regular puede tener estados electrónicos degenerados. Para analizar la posible existencia del EJT es necesario calcular sus estados electrónicos y sus modos normales de vibración. El cúmulo CuO_6 en el cristal superconductor se puede encontrar en un estado de ionización -10 . En el marco de un modelo iónico simple, este cúmulo tiene una estructura electrónica dominada por los estados $3d^9$ del ion central Cu^{2+} y los $2p^6$ de los átomos O^{2-} que lo rodean. Los estados correspondientes al oxígeno están totalmente ocupados, mientras que los del ion Cu^{2+} tienen un orbital desocupado. La simetría del orbital molecular ocupado de mayor energía (HOMO), será la simetría del estado electrónico total. Esto es debido a que el resto de los orbitales, por el hecho de estar

completamente ocupados, tienen la representación completamente simétrica. La simetría de la función de onda total, proviene de la descomposición del estado no completamente ocupado $3d$ en las RI del grupo O_h : $E_g + T_{2g}$. Cualquiera de estas posibilidades corresponde a una RI degenerada para el estado base electrónico total [19, 20].

En cuanto a los estados vibracionales, es muy fácil probar que los modos normales tienen la siguiente descomposición:

$$\Gamma_\alpha = a_{1g} + e_g + t_{2g} + 2t_{1u} + t_{2u}, \quad (39)$$

haciendo un total de 15 modos normales. De estos modos de vibración, los que pueden ser modos Jahn-Teller activos deben cumplir con los requisitos de la Ec.(30). Los posibles estados electrónicos degenerados, E_g y T_{2g} , tienen los siguientes productos simétricos:

$$[E_g \times E_g] = A_{1g} + E_g \quad (40)$$

$$[T_{2g} \times T_{2g}] = A_{1g} + E_g + T_{2g} \quad (41)$$

Por lo tanto, los modos normales con simetría e_g y t_{2g} tiene constante vibrónica lineal diferente de cero con los estados electrónicos E_g y T_{2g} respectivamente. El cúmulo no es estable en la configuración de octaedro regular, aparece el EJT y la estructura se deforma, en este caso lo hace en la dirección del modo normal e_g . En la Fig. 3 mostramos la pareja de modos normales con simetría e_g , en la parte (a) de la figura observamos el modo normal que produce una deformación apical al acoplarse con el estado electrónico E_g ; esta es la deformación que corresponde a la observada experimentalmente para el cúmulo CuO_6 inmerso en el cristal superconductor. La degeneración electrónica se rompe deformando la estructura y dejándola en una simetría mas baja: D_{4h} .

6.2. CuO_6 en simetría D_{4h}

En la simetría D_{4h} el estado base del cúmulo $(CuO_6)^{-10}$ aún puede ser degenerado, ya que el grupo D_{4h} admite las RI degeneradas de tipo E_g o E_u cuyos productos simétricos son

$$[E_g \times E_g] = [E_u \times E_u] = A_{1g} + B_{1g} + B_{2g}. \quad (42)$$

La descomposición para los modos normales para este cúmulo, en este grupo, es la siguiente:

$$\Gamma_\alpha = 2a_{1g} + b_{1g} + b_{2g} + e_g + 2a_{2u} + b_{1u} + 3e_u. \quad (43)$$

La condición impuesta por la Ec. (30) muestra que los posibles modos JT serían de RI b_{1g} y b_{2g} . Sin embargo, cálculos *ab-initio* que realizamos en este cúmulo [19, 20], han demostrado que la simetría del estado electrónico base de este cúmulo es no degenerada. La RI que obtuvimos con los métodos de Hartree-Fock y funcional de la densidad es B_{1g} , por lo que queda descartada la posibilidad de un EJT lineal. También la posibilidad de un efecto PJT es nula en este caso, ya que la diferencia de energía entre el estado base y el primer

estado excitado sería del orden de 2 eV, la cual es mucho mayor que la energía vibracional característica para este cúmulo, y está en el intervalo de 20 a 100 meV. Sin embargo, el estado de oxidación $(CuO_6)^{-9}$, cuyo estado base electrónico total es de capa cerrada y por tanto completamente simétrico de RI A_{1g} , sí puede mezclarse con estados excitados cuyas energías estimamos que podrían estar más cercanas (en otras palabras existe pseudo degeneración de estados electrónicos). Los primeros estados excitados tendrían, según nuestra estimación, las RI E_g y B_{1g} . De tal manera que podría existir un acoplamiento con los modos e_g y b_{1g} (29) ya que el producto directo de cualquier RI con A_{1g} es ella misma. Nuestros resultados son consistentes con la suposición hecha en el modelo de Bersuker [8] para formación de polarones en superconductores de alta temperatura crítica, en el caso de acoplamiento electrónico con el modo normal b_{1g} .

7. Conclusiones

La interacción vibrónica puede manifestarse en moléculas y cúmulos atómicos inmersos en un cristal; cuando esto sucede, los estados cuánticos de los núcleos y los electrones están acoplados y la aproximación adiabática no es suficiente para describirlos. Una forma de identificar el acoplamiento vibrónico es por medio de las constantes vibrónicas lineales, cuyo cálculo se simplifica mediante el uso del teorema de Wigner-Eckart de la teoría de grupos. Dependiendo de la intensidad del acoplamiento vibrónico, el sistema puede tratarse perturbativamente o presentarse los efectos Jahn-Teller y pseudo Jahn-Teller. La teoría de grupos disminuye la dificultad del cálculo y ayuda en el análisis de las posibles distorsiones por EJT o EPJT. Muchos sistemas de gran interés teórico y práctico presentan efectos vibrónicos importantes, la explicación de estos resultados reside en el cálculo de las constantes vibrónicas. Cuando este cálculo no se puede realizar, el análisis cualitativo se puede efectuar basado en la teoría de grupos y los teoremas Jahn-Teller o pseudo Jahn-Teller.

Los EJT y EPJT los ejemplificamos con el cúmulo $(CuO_6)^{-10}$ en simetrías O_h y D_{4h} . Para el primer caso, encontramos que el modelo iónico simple predice un estado electrónico total degenerado con simetría E_g o T_{2g} ; estos estados electrónicos pueden acoplarse con los modos normales e_g y t_{2g} produciendo una constante vibrónica diferente de cero. Hay un efecto Jahn-Teller y la estructura octaédrica no es estable, se deforma en la dirección del modo normal e_g (t_{2g}) produciendo un octaedro deformado en la dirección apical y rompiendo la simetría O_h .

En el caso de la estructura D_{4h} , los cálculos *ab-initio* HF y DFT que hemos realizado, predicen un estado electrónico total no degenerado, evitando que se presente el efecto Jahn-Teller. Sin embargo en el cúmulo en estado de oxidación $(CuO_6)^{-9}$ pueden aparecer estados electrónicos pseudo degenerados con simetrías E_g y B_{1g} , presentando las condiciones para un acoplamiento vibrónico y la presencia de un efecto pseudo Jahn-Teller.

1. R. Englman, *The Jahn-Teller effect in molecules and crystals* (Wiley Int. Sci. London, 1972).
2. S. Sugano, Y. Tanabe, and H. Kamimura, *Multiplets of transition-metal ions in crystals* (Academic Press, N.Y. 1970).
3. I.B. Bersuker, *The Jahn-Teller Effect and vibronic interactions in modern Chemistry* (Plenum Press, N.Y. 1984).
4. I.B. Bersuker, *Chem. Rev.* **101** (2001) 1067.
5. M. Acosta-Alejandro, J. Mustre de Leon, S.D. Conradson, and A.R. Bishop, *J. of Superconductivity: Incorporating Novel Magn.* **13** (2000) 355.
6. Ch. Renner, G. Aeppli, B.-G. Kim, Yeong-Ah Soh, and S.-W. Cheong, *Nature* **416** (2002) 518.
7. J.G. Bednorz and K.A. Müller, *Z. Phys. B* **64** (1986) 189.
8. G.I. Bersuker and J.B. Goodenough, *Physica C* **274** (1997) 267.
9. D. Louca, T. Egami, and G.H. Kwei, *J. of Supercon.* **12** (1999) 291.
10. V. Kokoouline, Chris H. Greene, and B.D. Esry, *Nature* **412** (2001) 891.
11. E. Saitoh *et al.*, *Nature* **410** (2001) 180
12. I.B. Bersuker, N.B. Balabanov, D. Pekker, and J- E- Boggs, *J. Chem.Phys.* **117** (2002) 10478.
13. R. van Leeuwen, *Phys. Rev. B* **69** (2004) 115110.
14. A.S. Davydov, *Quantum Mechanics* (Pergamon Press Oxford, 1965).
15. E.P. Wigner, *Group theory and its applications to quantum mechanics of atomic spectra* (Academic, N.Y. 1959).
16. P. Roman, *Advanced quantum theory* (Addison-Wesley N.Y. 1965).
17. H.A. Jahn and E. Teller, *Proc. Roy. Soc. A* **161** (1937) 220.
18. R.S. Knox and A. Gold, *Symmetry in the solid state* (W.A. Benjamin Inc. N.Y. 1964).
19. J.R. Soto, A. Calles, J.J. Castro, and E. Yépez, *Rev. Mex. Phys.* **47** (2001) 454.
20. J.R. Soto, J.J. Castro, E. Yépez, and A. Calles, *Int. J. of Mod. Phys B* **18** (2004) 1937.