

ESTUDO DOS MODELOS IÔNICO E COVALENTE PARA O CAMPO
CRISTALINO DOS CRISTAIS $Tm^{++}:CaF_2$ e $Tm^{++}:SrF_2$

José Luiz Alves

Tese apresentada ao Instituto de
Ciências Exatas da Universidade Fe-
deral de Minas Gerais para obten-
ção do Grau de Mestre em Física.

Belo Horizonte
1972

II.

ao Tio Paulo

III.

Era uma liberdade plantada cada dia
Era uma oferta e uma decisão.

JORGE AMADO

AGRADECIMENTOS

Agradeço,

ao professor Manoel Lopes de Siqueira por sua orientação segura e amizade irrestrita;

aos professores Dálvio Elisio Laborne e Valle, Ramaya na Gazzinelli e Beatriz Alvarenga Alvares por seus ensinamentos e incentivos;

ao professor Márcio Quintão Moreno, pelo apoio dado a este trabalho;

ao professor Geraldo Aurélio Cordeiro Tupynambã pelas discussões e sugestões;

ao Instituto de Ciências Exatas da UFMG, na pessoa de seu Diretor, Professor Francisco de Assis Magalhães Gomes, pelo apoio recebido durante a realização desse trabalho;

ao Instituto de Pesquisas Radioativas da UFMG, na pessoa de seu Diretor, Professor Milton Campos, pelo incentivo dado a esse trabalho;

ao Centro de Computação da UFMG, pelo processamento de dados;

à Comissão Permanente de Tempo Integral e Dedicção Exclusiva da UFMG-COPERTIDE- que, proporcionou as condições indispensáveis à realização desta Tese.

ao Conselho Nacional de Pesquisas - CNPq - pelo apoio financeiro dado a este trabalho.

à Alcenir Soares dos Reis, Roberto Augusto Corrieri Moreira, Álvaro Samartano Filho e a todas as pessoas que de diversos modos auxiliaram na impressão desse trabalho.

SUMÁRIO

Os parâmetros do campo cristalino b_4 e b_6 , para os casos $Tm^{++}:CaF_2$ e $Tm^{++}:SrF_2$, são calculados e comparados com os valores experimentais. Os cálculos são efetuados usando os modelos iônico e covalente. Utilizam-se funções radiais decorrentes dos "exchanges" de Slater e de Gaspar-Khon-Sham para o Tm^{++} e função radial decorrente do "exchange" de Slater para o F^- .

É apresentado um programa de computação para o cálculo das integrais de superposição.

Os resultados obtidos mostram que devido ao escasso conhecimento que se tem das funções de onda radiais, não se pode fazer uma escolha segura entre os modelos iônico e covalente.

I N D I C E

CAPÍTULO	I	-	Introdução	1
CAPÍTULO	II	-	Grupo de Ponto do Tetraedro	4
			2.1. Introdução	4
			2.2. As Transformações de Simetria	4
			2.3. Tabela de Caracteres	5
			2.4. Matrizes de Transformações para as Diversas Representações Irredutíveis	7
			2.5. Decomposição das Representações Ir- redutíveis do Grupo das Rotações R_3 nas Representações do Td	9
			2.6. O Grupo Duplo do Td	16
			2.7. Decomposição de $\Gamma^{(j)}$ para j semi- inteiro nas Representações do Gru- po Duplo do Td	19
			2.8. Matrizes de Transformação para as Diversas Representações do Grupo Duplo	20
			2.9. Funções Base das diversas Represen- tações Irredutíveis do Grupo Du- plo do Td	23
CAPÍTULO	III	-	Campo Cristalino	25
			3.1. Introdução	25
			3.2. Hamiltoniana de um Elétron em um Campo Cristalino de Simetria Cúbica	27

3.3.	Níveis de Energia de um Elétron f num Campo Cristalino Fraco de Simetria Cúbica	30
3.4.	Níveis de Energia de um Elétron f num Campo Cristalino Forte, de Simetria Cúbica	35
CAPÍTULO IV	- Campo Ligante	45
4.1.	Introdução	45
4.2.	Funções de Onda Ligantes e Anti-Li- gantes	45
4.3.	Formalismo do Campo Ligante	47
4.4.	A Avaliação dos Elementos de Ma- triz	50
4.5.	Combinações Lineares de Orbitais de Ligantes em Simetria Cúbica que podem se ligar com Orbitais f do Ion Central	51
4.6.	Relações entre as Integrais de Superposição de Grupo e as Inte- grais de Superposição para um Par de Ions	53
CAPÍTULO V	- Estudo do Tm^{++} em CaF_2 e SrF_2	57
5.1.	O Ion de Tm^{++}	57
5.2.	Os Valôres Experimentais de b_4 e b_6	57
5.3.	Determinação dos Parâmetros b_4 e b_6 por meio do Campo Cris ^{ti} ali- no	58
5.4.	Funções Atômicas Radiais	60
5.5.	Determinação dos Parâmetros b_4 e b_6 por meio do Campo Ligante	65

	5.6. Resultados	66
CAPÍTULO VI	- Conclusões	68
APÊNDICE A-1	- Operadores Equivalentes	70
APÊNDICE A-2	- Parâmetros do Campo Cristalino	72
APÊNDICE A-3	- Interação Spin-Órbita	76
APÊNDICE A-4	- Coeficientes de Clebsh-Gordan	79
APÊNDICE A-5	- Funções Bases $ jm\rangle$ das Representações $J=5/2$ e $J=7/2$ do Grupo R_3	84
APÊNDICE A-6	- Programa de Computação para Cálculo das Integrais de Superposição	85
BIBLIOGRAFIA		107

C A P Í T U L O I

INTRODUÇÃO

A teoria do campo cristalino tem sido uma parte muito útil da Física por mais de quarenta anos. Quando as suas previsões não concordam razoavelmente com os resultados experimentais é costume fazerem-se suposições adicionais tal como a de que ocorra ligação covalente; ou de que pequenos campos de baixa simetria estejam presentes; ou de que interações que foram desprezadas devam dar conta da discrepância entre a teoria e a experiência. O refinamento da teoria implica na introdução de parâmetros ajustáveis adicionais.

Frequentemente chega-se a uma situação em que o número de parâmetros é superior ao número de dados disponíveis, e os próprios dados experimentais têm grandes limites de erro. Ainda que a concordância entre a teoria e a experiência possa ser considerada como razoável fica-se sem saber o que realmente foi estabelecido teoricamente ou quão boa realmente é a aproximação utilizada.

Neste trabalho tenta-se testar, num caso simples, a idéia de que as discrepâncias entre a experiência e a teoria do campo cristalino puro devem ser atribuídas mais a inadequação das funções de onda do íon livre que as falhas do modelo eletrostático.

Este trabalho consiste então na determinação dos parâmetros do campo cristalino de uma rede cúbica utilizando-se os

2.

modêlos de cargas punctuais (campo cristalino) e de covalência (campo ligante). Procura-se comparar os parâmetros, utilizando-se em cada um dêles funções atômicas radiais calculadas a partir de diferentes aproximações para o potencial de "exchange" de Hartree-Fock. Desta maneira tenta-se verificar quanto significa a melhoria do modêlo de cálculo quando se passa de campo cristalino para campo ligante, em relação à incerteza que se tem no conhecimento das funções radiais atômicas.

Para isto escolheu-se como caso específico de estudo o espectro do íon Tm^{++} em CaF_2 e SrF_2 , que é considerado um exemplo contundente da falha da teoria do campo eletrostático quando aplicada aos íons de terra-rara em vizinhança cúbica. O espectro óptico do Tm^{++} em CaF_2 foi observado por Kiss⁽¹⁾ e a partir de seus dados Bleaney⁽²⁾ derivou os parâmetros do campo cristalino bem como a separação dos níveis $J = 7/2$ e $J = 5/2$ utilizando o modêlo eletrostático.

Utilizando os valores de $\langle r^4 \rangle$ e $\langle r^6 \rangle$ estimados por Freeman e Watson⁽³⁾, Bleaney verificou ainda que o modêlo iônico só conseguia explicar cerca de 25% da abertura total do espectro. Axe e Burns⁽⁴⁾ utilizando o modêlo covalente e funções de onda Hartree-Fock chegaram à conclusão de que podiam explicar cerca de 50% da abertura total do espectro considerando efeitos de covalência apenas da camada 4f. Freeman e Watson⁽⁵⁾ estenderam o trabalho de Axe e Burns examinando os efeitos da camada 5p na covalência, concluindo que o papel desta camada é tão importante como o da camada 4f.

Neste trabalho, dada a sua finalidade, julgou-se suficiente levar-se em consideração apenas os efeitos de covalência da camada 4f.

No capítulo II é apresentado um estudo do grupo de ponto do tetraedro com a preocupação de sua utilização nos ca-

pítulos III e IV.

No capítulo III são calculadas nos esquemas campo forte e campo fraco os níveis de energia previstos pelo modelo iônico (ou eletrostático) para um elétron f , em função dos parâmetros b_4 e b_6 .

No capítulo IV são calculadas as energias previstas pelo modelo covalente (campo ligante) utilizando-se como esquema de trabalho o de campo forte.

No capítulo V, usando-se a correspondência entre um elétron e um buraco, são aplicados os resultados dos capítulos III e IV para o ion Tm^{++} em CaF_2 e SrF_2 . Nele são usados para Tm^{++} funções radiais obtidas com "exchanges" de Slater e Gaspar Khon-Sham e para F^- funções radiais obtidas com "exchange" de Slater.

Finalmente no capítulo VI são analisados os resultados.

C A P Í T U L O II

GRUPO DE PONTO DO TETRAEDRO (Td) (6,7,8,9)

2.1. Introdução

Neste capítulo são apresentadas algumas características do grupo de ponto Td a serem utilizadas nos capítulos III e IV.

Este grupo é isomórfico⁽⁶⁾ ao grupo O e sub-grupo de O_h e do grupo das rotações R_3 . Os grupos Td, O e O_h conduzem às mesmas equações seculares⁽¹⁰⁾ para o campo cristalino. Neste caso preferiu-se trabalhar com o grupo Td, por ser o menor deles, para a construção das funções de onda e cálculo dos níveis de energia.

2.2. As Transformações de Simetria

O grupo de ponto Td contém todas as transformações de simetria do tetraedro regular. Possui 24 transformações distribuídas em cinco classes (Fig.2.1)⁽⁷⁾:

E : identidade

C_2 : três rotações de π em torno do eixo (100) e dos dois outros eixos equivalentes

C_3 : oito rotações de $2\pi/3$ e $-2\pi/3$ em torno do eixo (111) e dos três outros eixos equivalentes.

σ_d : seis reflexões em planos passando pelo centro e por uma das seis arestas.

5.

S_4 : Seis rotações impróprias de $\pi/2$ e $-\pi/2$ em torno dos eixos (100), (010) e (001).

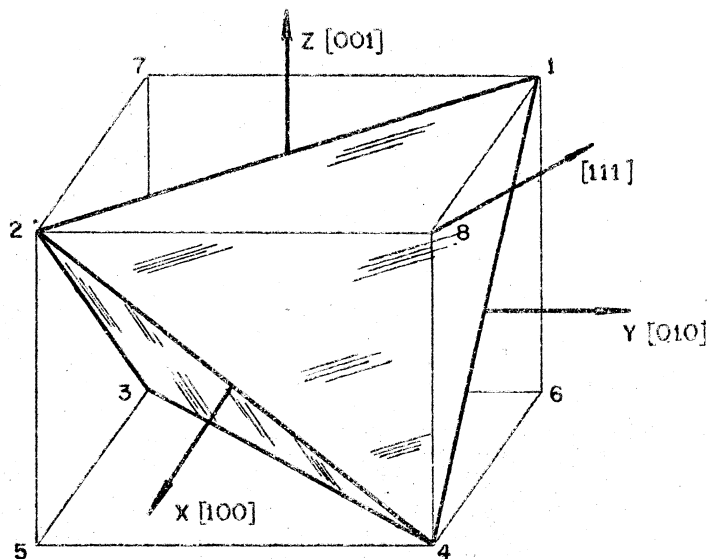


Fig. 2.1.

2.3. Tabela de Caracteres

O grupo T_d , sendo constituído por 5 classes, deve conter 5 representações irredutíveis não equivalentes. As dimensões das representações são obtidas pela regra de decomposição (6):

$$1^2 + 1^2 + 2^2 + 3^2 + 3^2 = 24.$$

Assim, existem duas representações unidimensionais, uma bidimensional e duas tridimensionais.

Isto significa que existem cinco maneiras diferentes de se representarem as 24 transformações de simetria do Td por meio de matrizes: uma representação em que as transformações de simetria são representadas por matrizes unidimensionais, uma por matrizes bidimensionais e duas por matrizes tridimensionais.

Dentro de cada representação os produtos das matrizes devem ser coerentes com o resultado da aplicação de transformações de simetria sucessivas sobre o tetraedro. (Equivale dizer que devem respeitar uma tabela de multiplicação⁽⁶⁾).

Dentro de uma mesma classe as matrizes de uma representação possuem o mesmo traço (soma dos elementos da diagonal principal) que em teoria de grupos denomina-se CARÁTER. Assim cada classe é identificada pelo seu caráter.

Uma das transformações do grupo, operando sobre uma função, gera uma nova função. É possível construir-se conjuntos de n funções, em que n é um inteiro, tal que qualquer das operações do grupo operando sobre qualquer das n funções produza uma nova função que pode ser escrita como uma combinação linear destas n funções. As funções de um destes conjuntos formam o que se denomina BASE de uma representação n dimensional do grupo. As n funções de uma base são chamadas PARCEIRAS

Pode-se escrever:

$$R_k f_j = \sum_i \Gamma(R_k)_{ij} f_i \quad (2.1)$$

em que R_k é um dos operadores correspondente a uma das transformações do grupo, f_j é uma das funções da base; a função $R_k f_j$ é escrita, de acordo com (2.1), como uma combinação linear das n funções f_i e os coeficientes $\Gamma(R_k)_{ij}$ são os elementos da ma-

7.

triz que representa a operação R_k do grupo.

Pode ser possível que fazendo-se combinações lineares de funções da base de uma representação se obtenha um novo conjunto de funções base para uma representação de menor dimensão. Neste caso aquela representação é denominada REDUTÍVEL. Caso contrário é denominada IRREDUTÍVEL.

A tabela 2.1⁽⁹⁾ mostra os caracteres e as funções base das diversas representações irredutíveis do grupo Td. A notação utilizada para as representações é a de Bethe⁽¹¹⁾. Uma relação das diversas notações utilizadas por outros autores é encontrada na referência (8).

TABELA 2.1.

Representações	E	$8C_3$	$3C_2$	$6\sigma_d$	$6S_4$	Funções base
Γ_1	1	1	1	1	1	Escalar: x y z
$\Gamma_{2\mu}$	1	1	1	-1	-1	Pseudo-escalar: $s_x s_y s_z$ $(2z^2 - x^2 - y^2), 3(x^2 - y^2)$
Γ_3	2	-1	2	0	0	
Γ_4	3	0	-1	1	-1	Vetor: x, y, z
$\Gamma_{5\mu}$	3	0	-1	-1	1	Pseudo-Vetor: s_x, s_y, s_z

A parte central desta tabela pode ser construída a partir dos teoremas de ortonormalidade⁽⁶⁾ da teoria de grupos.

2.4. Matrizes de Transformações para as Diversas Representações Irredutíveis.

Estabelecendo-se um sistema de eixos (fig.2.1) podem-se

determinar as matrizes de cada representação pela aplicação de cada transformação à base. A transformação de um vetor é definida por⁽⁴⁾

$$R\vec{r} = \vec{r}'$$

ou

$$R \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} \quad (2.2)$$

e a de uma função por:

$$R\phi(\vec{r}) = \phi(R^{-1}\vec{r}) \quad (2.3)$$

Todavia é possível gerarem-se tôdas as matrizes de uma representação por meio de multiplicações sucessivas. Basta que se escolha convenientemente uma matriz de cada uma das classes C_3, σ_d e S_4 . A escolha para uma representação é a mesma para as outras. Determinadas estas matrizes tôdas as outras são geradas por multiplicações sucessivas, em certa ordem.

Tal método torna fácil a geração das matrizes por meio de um computador.

- a) Matrizes das representações Γ_1 e Γ_2
Como estas representações são unidimensionais as matrizes são os próprios caracteres.
- b) Matrizes da representação Γ_4
Esta representação tem como base um vetor. As matri

9.

zes correspondentes a Γ_4 podem ser obtidas a partir da equação (2.2).

c) Matrizes da representação Γ_5

Esta representação tem como base um pseudo-vetor, o qual pode ser obtido pelo produto de um vetor por um pseudo-escalar. Então, as matrizes de Γ_5 são os produtos diretos das matrizes de Γ_4 pelas correspondentes de Γ_2 .

d) Matrizes da representação Γ_3

Pela definição de rotação de uma função (eq.2.3) tem-se:

$$\begin{aligned} \bar{R}(\phi_1(\vec{r}), \phi_2(\vec{r})) &= (\phi_1(R^{-1}\vec{r}), \phi_2(R^{-1}\vec{r})) = \\ &= (\phi_1(\vec{r}), \phi_2(\vec{r})) \Gamma_3(\bar{R}) \end{aligned} \quad (2.4)$$

Tomando-se então as funções base de Γ_3 ,

$$\phi_1 = 2z^2 - x^2 - y^2 \text{ e } \phi_2 = 3(x^2 - y^2),$$

podem-se determinar a partir da equação (2.4) as matrizes $\Gamma_3(\bar{R})$.

2.5. Decomposição das Representações Irreduzíveis do Grupo das Rotações R_3 nas Representações do Td .

Como o grupo do Td é um sub-grupo do grupo das rotações R_3 , uma representação irreduzível deste último, é redutível numa soma direta⁽⁶⁾ de representações irreduzíveis do grupo do Td .

As representações do grupo R_3 têm dimensão $2\ell + 1$, em que ℓ é um inteiro, para as quais os harmônicos esféricos⁽¹²⁾ $|\ell m\rangle$ formam conjuntos de funções base convenientes⁽⁶⁾.

Os caracteres destas representações para rotações δ em torno de um eixo qualquer são determinados por⁽⁶⁾:

$$\chi(\delta) = \frac{\sin(\ell + 1/2)\delta}{\sin(\delta/2)} \quad (2.5)$$

Se uma transformação de um grupo de ponto pode ser posta na forma $I \times R(\delta)$ em que I é a operação de inversão (operação que transforma x, y e z em $-x, -y$ e $-z$) e $R(\delta)$ é uma rotação de δ , o caráter de uma representação de R_3 correspondente a esta transformação é o valor fornecido por (2.5) multiplicado por $(-1)^\ell$ ^(6,7).

Tal é o caso de $\sigma_d = I \times R(\pi)$ e $S_4 = I \times R(\pi/2)$.

Para as transformações do grupo T_d obtêm-se então os caracteres⁽⁷⁾:

TABELA 2.2.*

	E	C_3	C_2	σ_d	S_4
$\Gamma^{(\ell)}$	$2\ell + 1$	$1(\ell = 3n)$ $0(\ell = 3n + 1)$ $-1(\ell = 3n + 2)$	$(-1)^\ell$	1	$1(\ell = 4n, 4n+3)$ $-1(\ell = 4n+1, 4n+2)$

* n é um inteiro positivo.

11.

Conjugando-se esta tabela com a (2.1) verifica-se facilmente a decomposição de $\Gamma^{(\ell)}$ nas representações do Td:

ℓ	Soma direta
0	Γ_1
1	Γ_4
2	$\Gamma_3 + \Gamma_4$
3	$\Gamma_1 + \Gamma_4 + \Gamma_5$
4	$\Gamma_1 + \Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_5$
5	$\Gamma_3 + 2\Gamma_4 + \Gamma_5$

Tal decomposição de Γ_ℓ implica que combinações lineares apropriadas das funções $|\ell m\rangle$, com determinado ℓ , formem - funções base das representações irredutíveis que aparecem na decomposição. Por exemplo, as sete funções $|3m\rangle$ ($m=3,2,\dots,-3$) podem ser combinadas de modo a formar três grupos: um grupo, constituído de uma função, é a base para a representação Γ_1 ; ou tro, constituído de três funções é a base para a representação Γ_4 ; finalmente, um grupo constituído de três funções é a base de Γ_5 .

Podem-se determinar estas sete combinações lineares das orbitais $f(\ell=3)$ que se transformam como Γ_1, Γ_4 e Γ_5 no grupo do Td, utilizando-se o operador de projecção (Secção 2.9). Todavia pode-se utilizar uma outra maneira que é a seguinte:

Inicialmente tomando-se o eixo dos Z como eixo de quantização, uma orbital f é da forma $f_m = R(r)Y_3^m$.

Usando-se a convenção de fase de Condon-Shortley⁽¹³⁾ e colocando-se de lado os fatores comuns $R(r)$ e $\sqrt{7/4\pi}$, tem-se

$$f_{\pm 3} = Y_3^{\pm 3} = \pm \sqrt{5/16} (x \pm iy)^3$$

$$f_{\pm 2} = Y_3^{\pm 2} = \sqrt{15/8} (x \pm iy)^2 z$$

$$f_{\pm 1} = Y_3^{\pm 1} = \mp \sqrt{3/16} (x \pm iy)(3z^2 - r^2)$$

$$f_0 = Y_3^0 = 1/2 z (5z^2 - 3r^2)$$

Estas orbitais se transformam no grupo T_d como mostrado na Tabela 2.4.

TABELA 2.4.

	E	$x \rightarrow y$ $C_3 (y \rightarrow -z)$ $z \rightarrow -x$	$x \rightarrow -x$ $C_2 (y \rightarrow -z)$ $z \rightarrow z$	$x \rightarrow -y$ $\sigma_d (y \rightarrow -x)$ $z \rightarrow z$	$x \rightarrow y$ $S_4 (y \rightarrow -x)$ $z \rightarrow -z$
f_{-3}	f_{-3}	$-i/8(f_{-3}+f_3)-i \sqrt{3/32} :$ $:(f_{-2}+f_2)-i \sqrt{15/64}(f_{-1}+f_1)$ $-i \sqrt{5/16} f_0$	$-f_{-3}$	if_3	$-if_{-3}$
f_{-2}	f_{-2}	$\sqrt{3/32}(f_{-3}-f_3)+1/2(f_{-2}-f_2)$ $+\sqrt{5/32}(f_{-1}-f_1)$	f_{-2}	$-f_{-2}$	f_{-2}
f_{-1}	f_{-1}	$i \sqrt{15/64}(f_{-3}+f_3)+ \sqrt{10/64} : i$ $:(f_{-2}+f_2)-i/8(f_{-1}+f_1)$ $- \sqrt{3/16} f_0$	$-f_{-1}$	$-if_{-1}$	if_{-1}
f_0	f_0	$\sqrt{5/16}(-f_{-3}+f_3)+$ $+\sqrt{3/16}(f_{-1}-f_1)$	f_0	f_0	$-f_0$
f_1	f_1	$-i \sqrt{15/64}(f_{-3}+f_3)+i \sqrt{10/64} :$ $:(f_{-2}+f_2)+i/8(f_{-1}+f_1)$ $-i \sqrt{3/16} f_0$	$-f_1$	if_{-1}	$-if_1$
f_2	f_2	$\sqrt{3/32}(f_{-3}-f_3)+1/2(-f_{-2}+f_2)$ $+\sqrt{5/32}(f_{-1}-f_1)$	f_2	$-f_{-2}$	f_2
f_3	f_3	$i/8(f_{-3}+f_3)-i \sqrt{3/32} :$ $(f_{-2}+f_2)+ i \sqrt{15/64}(f_{-1}+f_1)$ $-i \sqrt{5/16} f_0$	$-f_3$	$-if_{-3}$	if_3
x	7	1	-1	1	1

Nesta tabela nota-se inicialmente que a representação redutível χ é composta das representações irredutíveis Γ_1 , Γ_4 e Γ_5 , como era de se esperar. Desde que o eixo de quantização escolhido foi o eixo dos Z, as funções de onda são diagonais em relação a este eixo.

Da análise desta tabela conclui-se ser conveniente o estudo das transformações das combinações:

$$f_1^\pm = (f_1 \pm f_{-1}) \cdot (1/\sqrt{2})$$

$$f_2^\pm = (f_2 \pm f_{-2}) \cdot (1/\sqrt{2})$$

$$f_3^\pm = (f_3 \pm f_{-3}) \cdot (1/\sqrt{2})$$

Tais transformações são indicadas na tabela 2.5.

TABELA 2.5.

	C_3 x \rightarrow y y \rightarrow -z z \rightarrow -x	C_2 x \rightarrow -x y \rightarrow -y z \rightarrow z	σ_d x \rightarrow -y y \rightarrow -x z \rightarrow z	S_4 x \rightarrow y y \rightarrow -x z \rightarrow -z
f_2^+	$-\sqrt{3/8}f_3^- - \sqrt{5/8}f_1^-$	f_2^+	$-f_2^+$	f_2^+
f_2^-	f_2^-	f_2^-	f_2^-	f_2^-
f_1^+	$i\sqrt{10/16}f_2^+ - \sqrt{3/8}if_0$	$-f_1^+$	$-if_1^-$	$-if_1^-$
f_1^-	$-i\sqrt{15/16}f_3^+ + i/4 f_1^+$	$-f_1^-$	if_1^+	$-if_1^+$
f_3^+	$-\sqrt{3/8}if_2^+ - \sqrt{5/8}if_0$	$-f_3^+$	if_3^-	if_3^-
f_3^-	$i/4f_3^+ + \sqrt{15/16}if_1^+$	$-f_3^-$	$-if_3^+$	if_3^+
f_0	$\sqrt{5/8}f_3^- - \sqrt{3/8}f_1^-$	f_0	f_0	$-f_0$

15.

Desta tabela pode-se concluir:

- f_2^- não se mistura. Deve formar sôzinha, uma base.
- f_2^+ mistura-se com f_3^+ , f_3^- , f_1^+ e f_1^- . Deve formar sôzinha uma função de base.
- f_0 mistura-se com f_3^+ , f_3^- , f_1^+ e f_1^- . Deve formar sôzinha uma função de base.
- f_3^+ , f_3^- , f_1^+ , f_1^- devem estar juntas numa mesma base ; f_3^+ e f_1^+ devem se combinar para formar uma função de base, bem como f_3^- e f_1^- . Combinações dêste tipo devem ser complementadas com f_0 ou f_2^+ para formarem uma base tridimensional.

A tabela 2.6. mostra as transformações das combinações escolhidas, agrupadas em bases, com a indicação da representação correspondente.

TABELA 2.6.

Funções	C_3 x→ y y→ -z z→ -x	C_2 x→ -x y→ -y z→ z	σ_d x→ -y y→ -x z→ z	S_4 x→ y y→ -x z→ -z	Γ
$\beta = -if_2^-$	β	β	β	β	
χ	1	1	1	1	Γ_1
$\epsilon_1 = f_2^+$	$-\epsilon_2$	ϵ_1	$-\epsilon_1$	ϵ_1	
$\epsilon_2 = \sqrt{3/8}f_3^- + \sqrt{5/8}f_1^-$	ϵ_3	$-\epsilon_2$	ϵ_3	$-\epsilon_3$	
$\epsilon_3 = -i\sqrt{3/8}f_3^+ + i\sqrt{5/8}f_1^+$	$-\epsilon_1$	$-\epsilon_3$	ϵ_2	ϵ_2	
χ	0	-1	-1	1	Γ_5
$\delta_1 = f_0$	δ_2	δ_1	δ_1	$-\delta_1$	
$\delta_2 = -\sqrt{5/8}f_3^- + \sqrt{3/8}f_1^-$	δ_3	$-\delta_2$	$-\delta_3$	δ_3	
$\delta_3 = -i\sqrt{5/8}f_3^+ - i\sqrt{3/8}f_1^+$	$-\delta_1$	$-\delta_3$	$-\delta_2$	$-\delta_2$	
χ	0	-1	1	-1	Γ_4

Em termos de coordenadas esféricas e cartesianas estas funções base são:

TABELA 2.7.*

Γ	Função	Em coordenadas esféricas	Em coordenadas cartesianas.
Γ_1	R	$(1/\sqrt{2})i(Y_3^{-2} - Y_3^2)$	$\sqrt{105} xyz$
Γ_5	ϵ_1	$(1/\sqrt{2})(Y_3^2 + Y_3^{-2})$	$(\sqrt{105/4})z(x^2 - y^2)$
	ϵ_2	$(\sqrt{3/4})(Y_3^3 - Y_3^{-3}) +$ $(\sqrt{5/4})(Y_3^1 - Y_3^{-1})$	$(\sqrt{105/4})x(y^2 - z^2)$
	ϵ_3	$(-i \sqrt{3/4})(Y_3^3 + Y_3^{-3}) +$ $(i \sqrt{5/4})(Y_3^1 + Y_3^{-1})$	$(\sqrt{105/4})y(z^2 - x^2)$
	δ_1	Y_3^0	$(\sqrt{7/2})z(5z^2 - 3r^2)$
Γ_4	δ_2	$(\sqrt{5/4})(Y_3^{-3} - Y_3^3) -$ $(\sqrt{3/4})(Y_3^{-1} - Y_3^1)$	$(\sqrt{7/2})x(5x^3 - 3r^2)$
	δ_3	$(-i \sqrt{5/4})(Y_3^3 + Y_3^{-3})$ $(-i \sqrt{3/4})(Y_3^1 + Y_3^{-1})$	$(\sqrt{7/2})y(5y^3 - 3r^2)$

* As funções estão normalizadas a 4π .

2.6. O Grupo Duplo do T_d

As funções de onda atômicas são, em geral, formadas -

17.

por duas partes: uma parte orbital e outra de spin. Num estado de um sistema caracterizado pelo número quântico J , tem-se:

$$J = L + S \quad (2.6)$$

Os dois estados possíveis de spin são $\alpha(1/2, 1/2)$ e $\beta(1/2, -1/2)$. O spin de um elétron pode sempre ser descrito por uma combinação linear das funções α e β . Desde que $s=1/2$ para um elétron, J é um semi-inteiro nos sistemas que possuem um número ímpar de elétrons. Quando J é semi-inteiro o caráter de uma rotação, de um ângulo δ , satisfaz a relação

$$\chi(\delta) = - \chi(\delta + 2\pi) \quad (2.7)$$

Uma rotação de 2π leva qualquer sistema físico a sua posição original, de modo que as matrizes das transformações e os caracteres das rotações δ e $\delta + 2\pi$ devem ser iguais.

Contudo vê-se que para J semi-inteiro podem-se atribuir dois sinais às representações no grupo das rotações. Assim se se escolherem os auto-vetores $|jm\rangle$, com j semi-inteiro, como base, corresponderão duas matrizes distintas a cada elemento do grupo de ponto.

Por outro lado, $\chi(\delta + 4\pi) = \chi(\delta)$. Assim uma rotação de 4π é equivalente ao operador identidade \bar{E} .

Pode-se obter uma correspondência biunívoca entre as representações baseadas nos auto-vetores $|jm\rangle$ e o grupo que é obtido pela inclusão de um elemento artificial \bar{E} representando uma rotação de 2π e tendo as propriedades $\bar{E} \neq E$ e $\bar{E}^2 = E$.

Impondo-se a condição de que \bar{E} comute com as rotações e com a inversão então \bar{E} comuta com a reflexão e com a rotação imprópria.

Este novo grupo aumentado de \bar{E} e de seus produtos com os outros elementos do grupo original \bar{E} chamado GRUPO DUPLO. Possui o dobro de elementos que o original mas não necessariamente o dobro de classes já que $\chi(\bar{E} C_2) = \chi(C_2) = 0$, tornando possível que $\bar{E}C_2$ e C_2 formem uma mesma classe.

O grupo duplo do T_d será formado então por 48 elementos distribuídos em oito classes:

$$E, \bar{E}, 8\bar{C}_3, 8\bar{C}_3, (3C_2, 3\bar{C}_2), 6S_4, 6\bar{S}_4, (6\sigma_d, 6\bar{\sigma}_d).$$

Tem-se então, em relação ao grupo simples, mais vinte e quatro elementos e três classes. Assim, o grupo duplo deve conter mais três representações de dimensões 2, 2 e 4, satisfazendo a regra de decomposição $2^2 + 2^2 + 4^2 = 24$.

Utilizando-se os teoremas de ortonormalidade da teoria de grupos, pode-se construir a tabela (2.8) de caracteres do grupo duplo do $T_d^{(9)}$.

TABELA 2.8.

	E	\bar{E}	$8\bar{C}_3$	$8\bar{C}_3$	$3C_2$ $3\bar{C}_2$	$6\sigma_d$ $6\bar{\sigma}_d$	$6S_4$	$6\bar{S}_4$	Funções base
Γ_1	1	1	1	1	1	1	1	1	Escalar: xyz
Γ_2	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	Pseudo-escalar: $s_x s_y s_z$
Γ_3	2	2	-1	-1	2	0	0	0	$(2z^2 - x^2 - y^2)$ e $3(x^2 - y^2)$
Γ_4	3	3	0	0	-1	1	-1	-1	Vetor: x, y, z
Γ_5	3	3	0	0	-1	-1	1	1	Pseudo-vetor: s_x, s_y, s_z
Γ_6	2	-2	1	-1	0	0	2	-2	spin: $\phi(1/2, \pm 1/2)$
Γ_7	2	-2	1	-1	0	0	-2	2	$\Gamma_2 \cdot \Gamma_6$
Γ_8	4	-4	-1	1	0	0	0	0	$\phi(3/2, \pm 1/2), \phi(3/2, \pm 3/2)$

19.

2.7. Decomposição de $\Gamma^{(j)}$ para j semi-inteiro nas Representações do grupo duplo do T_d .

Os caracteres das representações que têm como base as funções $|jm\rangle$ podem ser obtidos, para j inteiro ou semi-inteiro, por uma expressão análoga a (2.5)⁽⁶⁾:

$$X(\delta) = \frac{\text{sen}(j + 1/2)\delta}{\text{sen}(\delta/2)} \quad (2.8)$$

Além disso para j semi-inteiro as funções $|jm\rangle$ são combinações de funções do tipo $|\ell m_\ell\rangle |s m_s\rangle$ (Veja Apêndice A.5). As funções de spin são invariantes sob a operação de inversão. Assim os caracteres das representações $\Gamma^{(j)}$ nas transformações que envolvem inversão (σ_d e S_4) são determinados, como foi dito na secção (2.5), multiplicando-se o valor fornecido pela equação (2.8) por $(-1)^\ell$. Assim, para um sistema com ℓ ímpar obtêm-se os caracteres:

TABELA 2.9.*

	E	\bar{E}	$8C_3$	$8\bar{C}_3$	$3C_2$ $3\bar{C}_2$	$6\sigma_d$ $6\bar{\sigma}_d$	$6S_4$	$6\bar{S}_4$
$\Gamma^{(j)}$	$2j+1$	$-2j+1$	1	$-1(3n+1)$	0	0	- 2	$2(4n+1)$
			-1	$1(3n+2)$	0	0	0	$0(2n+2)$
			0	$0(3n)$			+ 2	$- 2(4n+3)$

* os parênteses se referem a valores de $j + 1/2$.

Para um sistema com ℓ par basta que se troquem os sinais das colunas $6S_4$ e $6\bar{S}_4$.

Conjugando-se a tabela (2.9) com a (2.8) obtém-se a

decomposição de $\Gamma^{(j)}$, para j semi-inteiro, nas representações do grupo duplo do Td:

TABELA 2.10.

j	Soma direta
1/2	Γ_6
3/2	Γ_8
5/2	$\Gamma_6 + \Gamma_8$
7/2	$\Gamma_6 + \Gamma_7 + \Gamma_8$
9/2	$\Gamma_7 + 2\Gamma_8$

Um ponto a ser notado é que as representações do grupo duplo são todas de dimensão par. Todos os níveis tendo valores de j semi-inteiros são pelo menos duplamente degenerados (degenerescência de Kramers⁽¹⁴⁾).

2.8. Matrizes de Transformação para as Diversas Representações do Grupo Duplo.

Denominam-se S as matrizes que operam sobre os spinores (α e β) quando se faz uma transformação R no espaço.

Por definição de S tem-se:

$$R\phi(\vec{r}, \alpha) = S \phi(R^{-1}\vec{r}, \alpha) \quad (2.9)$$

em que $\phi(\vec{r}, \alpha)$ é uma função de ponto e de spin e α é a coordena-

21.

da de spin que pode significar aqui, α ou β .

As matrizes S são unitárias ($S^\dagger S = 1$) e escolhe-se a fase de S com a condição $\det(S)=1$. Tais matrizes são da forma⁽⁹⁾:

$$S = \begin{pmatrix} \cos\theta e^{i\alpha_1} & \sin\theta e^{i\beta_1} \\ -\sin\theta e^{-i\beta_1} & \cos\theta e^{-i\alpha_1} \end{pmatrix} \quad (2.10)$$

em que θ, α_1 e β_1 são parâmetros que ficam determinados pela substituição de R, S e σ (matrizes de Pauli) nas equações⁽⁹⁾

$$\sum_i \sigma_i \tilde{R}_{ij} = S^{-1} \sigma_j S \quad (2.11)$$

Desta maneira a matriz S fica determinada a menos de um sinal. Assim, como já foi comentado anteriormente, têm-se duas operações do grupo duplo (S e $-S$) correspondendo à transformação \tilde{R} . Seguindo o mesmo esquema de cálculo indicado na secção 2.4, determinam-se três matrizes S e obtêm-se as outras da representação por produtos sucessivos.

Por outro lado, dada uma representação Γ_j do grupo duplo esférico, cujas funções base são caracterizadas pelos números quânticos j e m , definem-se as matrizes $D^j(\tilde{R})$ que dão o comportamento desta representação para qualquer operação \tilde{R} do grupo:

$$R(|j, j\rangle, \dots, |j, -j\rangle) = (|j, j\rangle, \dots, |j, -j\rangle) D^j(\tilde{R}) \quad (2.12)$$

A partir das matrizes S e D^J pertencentes, respectivamente às representações de spin ($j = 1/2$), e Γ_j , calculam-se as matrizes $D^{J+1/2}$ pertencentes à representação $\Gamma_{j+1/2}$:

$$D_{nm}^{J+1/2} = \sum_{m_j, m_s} \sum_{n_j, n_s} C((J+1/2)J 1/2; m_j m_s m) \cdot C((J+1/2)J 1/2; n_j n_s n) D_{n_j m_j n_s m_s}^J \quad (2.13)$$

em que os coeficientes C são os coeficientes de Clebsch-Gordan. Tais coeficientes são tabelados. Alguns coeficientes, utilizados neste trabalho, estão indicados no Apêndice A-1. (15)

No caso das representações do grupo duplo do Td tem-se:

a) Representação Γ_6

Suas matrizes são as matrizes S . Suas funções base são:

$$|1/2, 1/2\rangle = \alpha = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$|1/2, -1/2\rangle = \beta = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

b) Representação Γ_7

As matrizes desta representação são obtidas pelo produto direto das matrizes de Γ_2 pelas de Γ_6 , para cada elemento do grupo.

c) Representação Γ_8

Pode-se tomar como funções base desta representa-

23.

ção as funções⁽⁹⁾:

$$|3/2, 3/2\rangle = -i/\sqrt{2} x_\alpha + 1/\sqrt{2} y_\alpha$$

$$|3/2, 1/2\rangle = -i/\sqrt{6} x_\beta + 1/\sqrt{6} y_\beta + i\sqrt{2/3} z_\alpha$$

$$|3/2, -1/2\rangle = i/\sqrt{6} x_\alpha + 1/\sqrt{6} y_\alpha + i\sqrt{2/3} z_\beta$$

$$|3/2, -3/2\rangle = i/\sqrt{2} x_\beta + 1/\sqrt{2} y_\beta$$

As matrizes de Γ_8 podem ser obtidas a partir da fórmula (2.13).

2.9. Funções Base das Diversas Representações Irredutíveis do Grupo Duplo do Td.

É necessário que se saiba como combinar as funções - base de uma representação $\Gamma^{(j)}$ do grupo esférico para formar as bases das diversas representações irredutíveis do grupo duplo do Td, a que se reduz esta representação. Para isto pode-se usar o método de inspecção utilizado na secção(2.5) ou o método do operador de projecção, muito útil quando se usa computação.

O operador de projecção é definido por⁽⁸⁾:

$$O_\alpha^{pq} = \frac{n_\alpha}{g} \sum_R \Gamma_\alpha(R)_{pq}^* \hat{R} \quad (2.14)$$

em que a somatória é feita sobre os elementos R do grupo de pontos; n_α é a dimensão da representação irreduzível Γ_α , g o número de elementos do grupo, p e q são a linha e a coluna, respectivamente, da matriz da representação irreduzível Γ_α e \hat{R} o operador correspondente ao elemento R do grupo.

Aplicando-se este operador às funções de uma representação $r^{(j)}$ podem-se determinar as combinações destas funções que formam a base de determinada representação.

A tabela abaixo mostra as funções base das diversas representações do grupo duplo que são obtidas para o caso de um elétron $f(j = 5/2 \text{ e } 7/2)$ ⁽⁹⁾

TABELA 2.11.*

j	Γ_7	Γ_6	Γ_8
5/2		$\frac{\sqrt{6}}{6} \frac{5}{2} \frac{5}{2} \rangle - \frac{\sqrt{5}}{6} \frac{5}{2} \frac{-3}{2} \rangle$	$\frac{\sqrt{6}}{6} \frac{5}{2} \frac{3}{2} \rangle + \frac{\sqrt{5}}{6} \frac{5}{2} \frac{-5}{2} \rangle$
		$-\frac{\sqrt{5}}{6} \frac{5}{2} \frac{3}{2} \rangle + \frac{\sqrt{6}}{6} \frac{5}{2} \frac{-5}{2} \rangle$	$- \frac{5}{2} \frac{1}{2} \rangle$
			$ \frac{5}{2} \frac{-1}{2} \rangle$
			$-\frac{\sqrt{5}}{6} \frac{5}{2} \frac{5}{2} \rangle - \frac{\sqrt{6}}{6} \frac{5}{2} \frac{-3}{2} \rangle$
7/2	$\frac{\sqrt{7}}{12} \frac{7}{2} \frac{1}{2} \rangle - \frac{\sqrt{5}}{12} \frac{7}{2} \frac{-7}{2} \rangle$	$\frac{\sqrt{3}}{2} \frac{7}{2} \frac{5}{2} \rangle - \frac{1}{2} \frac{7}{2} \frac{-3}{2} \rangle$	$\frac{\sqrt{3}}{2} \frac{7}{2} \frac{3}{2} \rangle + \frac{1}{2} \frac{7}{2} \frac{-5}{2} \rangle$
	$\frac{\sqrt{5}}{12} \frac{7}{2} \frac{7}{2} \rangle + \frac{\sqrt{7}}{12} \frac{7}{2} \frac{-1}{2} \rangle$	$\frac{1}{2} \frac{7}{2} \frac{3}{2} \rangle - \frac{\sqrt{3}}{2} \frac{7}{2} \frac{-5}{2} \rangle$	$\frac{\sqrt{5}}{12} \frac{7}{2} \frac{1}{2} \rangle + \frac{\sqrt{7}}{12} \frac{7}{2} \frac{-7}{2} \rangle$
			$\frac{\sqrt{7}}{12} \frac{7}{2} \frac{7}{2} \rangle - \frac{\sqrt{5}}{12} \frac{7}{2} \frac{-1}{2} \rangle$
			$-\frac{1}{2} \frac{7}{2} \frac{5}{2} \rangle + \frac{\sqrt{3}}{2} \frac{7}{2} \frac{-3}{2} \rangle$

* Os auto-vetores $|jm\rangle$ são discutidos no Apêndice A-5.

C A P Í T U L O I I ICAMPO CRISTALINO3.1. Introdução

Considere-se um íon incluso num cristal. Como consequência deste fato tal íon deve sofrer a ação de um campo elétrico criado pelos outros íons do cristal (campo cristalino) além de poder permutar elétrons com estes outros íons, chamados LIGANTES.

Bethe⁽¹¹⁾ sugere um método de estudo que se aplica satisfatoriamente quando o íon em questão é um íon de metal de transição, terra-rara ou actinídeo. Considera o campo cristalino como uma perturbação do íon livre e ignora o problema de permutação de elétrons.

Supõe assim que os ligantes criem apenas um potencial elétrico constante, possuindo a simetria do cristal, em que os elétrons do íon podem ser mover.

Como foi visto no capítulo II o grupo de simetria para um íon livre é o grupo duplo das rotações que possui representações irredutíveis J , de dimensão $2J + 1$.

Quando o íon sofre a ação de um campo cristalino, este destrói sua simetria esférica. Isto equivale a dizer que as representações J , antes irredutíveis, se reduzem às representações irredutíveis do grupo de ponto correspondente à simetria do cristal. A degenerescência direcional fica, então, removida

26.

(parcialmente) pelo campo cristalino. Como consequência ocorre uma cisão dos termos do íon não perturbado. O número de componentes em que um termo se abre é tanto maior quanto menor a simetria do campo cristalino⁽¹¹⁾.

A cisão dos níveis de energia pode ter ordens de grandeza muito diferentes⁽⁶⁾, para cálculos de perturbação em primeira ordem⁽¹⁰⁾, conforme cada um dos casos⁽¹¹⁾:

- a) a cisão provocada pelo campo cristalino é GRANDE em comparação com a separação dos diferentes multipletos;
- b) a cisão é PEQUENA em comparação com a separação dos diferentes multipletos mas GRANDE em comparação com as diferenças de energia dentro de um multipletos;
- c) a cisão é PEQUENA em comparação com a separação dentro de um multipletos.

Os íons de terra-rara estão incluídos no último caso desde que para eles a interação campo cristalino é menor que a interação spin-órbita.

Na verdade, para cálculos de perturbação em segunda ordem, não existe uma distinção real entre os três casos; analiticamente pode-se passar de um caso a outro⁽¹⁴⁾. O motivo para se fazer tal distinção serve simplesmente para se especificar o ponto de partida nos cálculos.

No estudo do campo cristalino é mais cômodo partir do caso c. Veremos no capítulo IV que no caso de campo ligante é mais cômodo partir do caso a.

3.2. Hamiltoniana de um Elétron em um Campo Cristalino de Simetria Cúbica.

A hamiltoniana ⁽¹⁸⁾ dos elétrons pertencentes a um íon colocado num campo cristalino é da forma

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_c \quad (3.1)$$

em que \mathcal{H}_0 é a hamiltoniana para o íon livre e \mathcal{H}_c é a energia potencial criada pelos ligantes. \mathcal{H}_c é considerada como uma perturbação. Escrita em detalhes a hamiltoniana acima é ⁽¹⁴⁾:

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \frac{Ze^2}{r_i} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_i \lambda_i(r) \bar{l}_i \cdot \bar{s}_i + \mathcal{H}_c \quad (3.2)$$

Em correspondência aos três casos que foram considerados na seção 3.1. pode-se ter ⁽¹⁴⁾:

$$a) \mathcal{H}_c \gg \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (\text{campo forte})$$

$$b) \lambda(r) \bar{l} \cdot \bar{s} < \mathcal{H}_c < \frac{e^2}{r_{ij}}$$

$$c) \mathcal{H}_c < \lambda(r) \bar{l} \cdot \bar{s} \quad (\text{campo fraco})$$

Uma aproximação utilizada na determinação de \mathcal{H}_c é supor que ela somente atua nos elétrons pertencentes a uma camada incompleta ⁽¹⁹⁾. Se esta camada só contém um elétron, para ele pode-se escrever:

$$\mathcal{H}_c = e V_c$$

28.

em que V_c é o potencial criado pelos ligantes.

Para determinar-se V_c , é usual tomar-se o potencial médio devido à vizinhança cristalina, no local do íon e na ausência do mesmo, considerando-se os ligantes em repouso^(9,14,20)

Tal aproximação pode tornar-se grosseira em certos casos⁽⁷⁾; todavia é justificável seu uso de modo a se obter uma visão qualitativa das propriedades de simetria do campo cristalino.

Assim pode-se escrever⁽⁷⁾

$$\nabla^2 V_c(\vec{r}) = 0 \quad (3.3)$$

donde conclui-se que V_c pode ser escrito na forma⁽⁷⁾

$$V_c(r, \theta, \phi) = \sum_{\ell, m} C_{\ell m} r^\ell Y_{\ell m}(\theta, \phi) \quad (3.4)$$

em que a origem de coordenadas é tomada sobre o íon.

Na expansão (3.4.) de V_c , muitos termos podem ser postos de lado.

Considerando-se \mathcal{H}_c como perturbação em relação à hamiltoniana do íon livre, para a determinação dos níveis de energia, desprezando-se mistura de configurações, tem-se que calcular, pela teoria de perturbação⁽¹⁰⁾, elementos de matriz do tipo⁽²¹⁾:

$$\langle n\ell_1 m_2 | r^\ell Y_{\ell m} | n\ell_1 m_1 \rangle \quad (3.5)$$

em que $|n\ell m\rangle$ designa uma auto-função do momento angular.

A parte radial deste elemento de matriz, que é tomada

como parâmetro do campo cristalino, $\bar{e}^{(9)}$:

$$\langle r^l \rangle = \int_0^\infty f(r) r^l f(r) r^2 dr \quad (3.6)$$

em que $f(r)$ é a parte radial da função de onda.

A parte angular deste elemento de matriz será da forma⁽⁹⁾:

$$\langle Y_{\ell_1 m_1} | Y_{\ell m} | Y_{\ell_2 m_2} \rangle \quad (3.7)$$

Tal elemento de matriz é nulo a menos que⁽⁹⁾:

a) ℓ seja par

b) $\ell_1 + \ell_2 \geq \ell > |\ell_1 - \ell_2|$

Donde se conclui que no caso de elétrons f , em que $\ell_1 = 3$, deve-se ter $\ell \leq 6$. Pode-se então substituir o potencial definido por (3.4), tendo-se em vista cálculos posteriores, pela expressão:

$$V_c = V_0 + V_2 + V_4 + V_6 \quad (3.8)$$

em que

$$V_\ell = \sum_m C_{\ell m} \langle r^\ell \rangle Y_{\ell m} \quad (3.9)$$

O potencial definido por (3.9) é escalar e deve se transformar como a representação totalmente simétrica Γ_1 do grupo duplo de ponto de simetria cúbica (T_d, O ou O_h).

Projetando-se então o potencial (3.9) na representação Γ_1 , utilizando-se o operador de projeção definido na equa-

30.

ção (2.14), encontra-se^(14,21):

$$V_0 = 1/\sqrt{4\pi}$$

$$V_2 = 0$$

$$V_4 = C_{40} \langle r^4 \rangle \left[Y_{40} + \sqrt{5/14} (Y_{44} + Y_{4-4}) \right]$$

$$V_6 = C_{60} \langle r^6 \rangle \left[Y_{60} - \sqrt{7/2} (Y_{64} + Y_{6-4}) \right]$$

O termo V_0 , esféricamente simétrico, em primeira aproximação⁽¹⁴⁾, não influi na separação dos níveis de energia dos elétrons e é usual então pô-lo de lado⁽¹⁴⁾.

A hamiltoniana de um elétron f no campo de simetria cúbica torna-se então:

$$\mathcal{H}_d = e \left\{ C_{40} \langle r^4 \rangle \left[Y_{40} + \sqrt{5/14} (Y_{44} + Y_{4-4}) \right] + C_{60} \langle r^6 \rangle \left[Y_{60} - \sqrt{7/2} (Y_{64} + Y_{6-4}) \right] \right\} \quad (3.10)$$

Pode-se ainda, expressar a hamiltoniana (3.10) em termos dos coeficientes que aparecem quando se usam os operadores equivalentes de Stevens (Veja Apêndices A-1 e A-2):

$$\mathcal{H}_c = -22\sqrt{\pi} b_4 \left[Y_{40} + \sqrt{5/14} (Y_{44} + Y_{4-4}) \right] + 66/5 \sqrt{13\pi} b_6 \left[Y_{60} - \sqrt{7/2} (Y_{64} + Y_{6-4}) \right] \quad (3.11)$$

3.3. Níveis de Energia de um Elétron f num Campo Cristalino Fraco de Simetria Cúbica.

Como foi visto na secção 3.2, a hamiltoniana de um elétron de um íon pode ser escrito na forma (3.2).

A configuração de mais baixa energia no caso de íons de terra rara $\bar{e}^{(22)}$

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^n 5s^2 5p^6,$$

em que tôdas as camadas são completas, exceto a 4f.

Pode-se então escrever os t \bar{e} rmos seguintes da hamiltoniana como perturbação s \bar{o} bre a configuração degenerada $4f^n$ desprezando-se a mistura de configurações⁽⁹⁾. Tais t \bar{e} rmos s \bar{a} o; interação coulombiana (H_e), interação spin- \bar{o} rbita (H_{so}) (Ap \bar{e} ndice A-3) e interação campo cristalino (H_c).

Como se est \bar{a} interessado aqui no caso em que $n = 1$ a interação coulombiana \bar{e} nula. O n \bar{i} vel de Hund⁽²³⁾ confunde-se ent \bar{a} o com o n \bar{i} vel de configura \bar{c} o que \bar{e} caracterizado por $S = \frac{1}{2}$ e $L = 3$.

Adotando-se como modelo de c \bar{a} lculo aqu \bar{e} le em que

$$H_{so} > H_c$$

parte-se das fun \bar{c} o \bar{e} s de onda que diagonalizam a intera \bar{c} o \bar{a} o spin- \bar{o} rbita (Veja Tabela 2.11 e Ap \bar{e} ndice A-5) para o c \bar{a} lculo de suas energias e que pertencem ao grupo esf \bar{e} rico das rota \bar{c} o \bar{e} s (R_3).

Assim, considerando-se um el \bar{e} tron f tem-se os multi-pletos⁽²³⁾ mostrados na figura (3.1) em que as degeneresc \bar{e} ncias s \bar{a} o indicadas entre par \bar{e} nteses (Veja Ap \bar{e} ndice A-3)

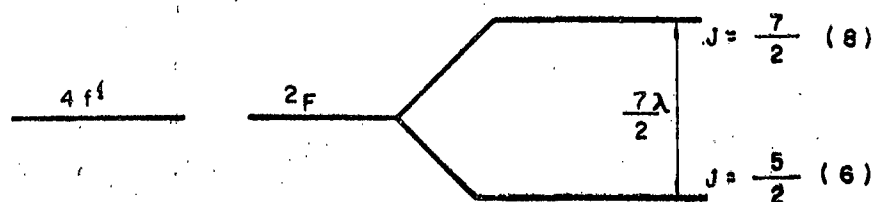


Fig. 3.1.

32.

Incluindo-se agora a interação campo cristalino, verifica-se pela Tabela 2.10 que os multipletos indicados na Figura 3.1., reduzem-se nas representações do grupo duplo cúbico:

$$J = 7/2 \rightarrow \Gamma_6, \Gamma_7, \Gamma_8$$

$$J = 5/2 \rightarrow \Gamma_6, \Gamma_8$$

o que leva à figura 3.2.:

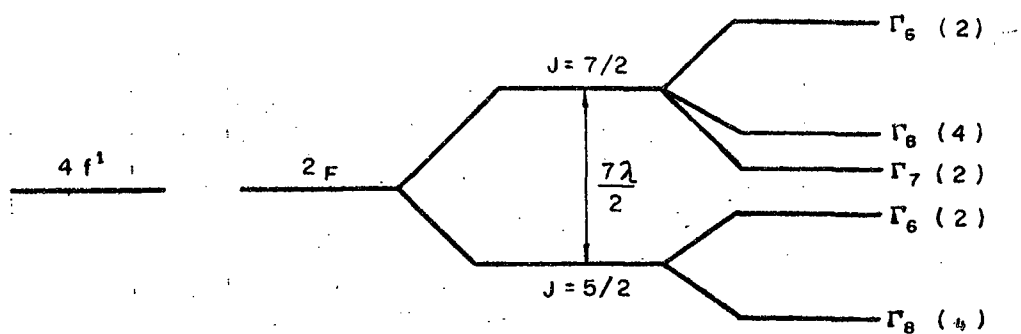


Fig. 3.2.

Para que se possa agora determinar os níveis de energia resultante da inclusão da interação campo cristalino, tem-se que partir das funções indicadas na Tabela 2.11 e que são combinações das funções que diagonalizam a interação spin-órbita. Levando-se em consideração as funções indicadas no Apêndice A-5 estas funções são combinações de termos da forma $|\ell m_\ell \rangle |s m_s \rangle$

Naturalmente estas funções não diagonalizam a interação campo cristalino. Neste caso são necessários os cálculos de elementos de matriz do tipo

$$\langle J, \Gamma_\alpha, t | \mathcal{H}_c | J', \Gamma_\alpha, t' \rangle \quad (3.12)$$

em que o número i enumera as funções da base da representação. Tal elemento de matriz é nulo a menos que $\alpha = \alpha'$ e $i = i'$ ⁽⁹⁾ e seu valor é o mesmo qual quer que seja i ⁽⁸⁾. Pode-se então tomar qualquer função da base para o cálculo do elemento de matriz e é-se levado à matrizes ⁽¹⁰⁾

$$\left\langle \frac{7}{2}, \Gamma_7, i \middle| \mathcal{H}_c \middle| \frac{7}{2}, \Gamma_7, i \right\rangle, \begin{pmatrix} \left\langle \frac{7}{2}, \Gamma_6, i \middle| \mathcal{H}_c \middle| \frac{7}{2}, \Gamma_6, i \right\rangle & \left\langle \frac{7}{2}, \Gamma_6, i \middle| \mathcal{H}_c \middle| \frac{5}{2}, \Gamma_6, i \right\rangle \\ \left\langle \frac{5}{2}, \Gamma_6, i \middle| \mathcal{H}_c \middle| \frac{7}{2}, \Gamma_6, i \right\rangle & \left\langle \frac{5}{2}, \Gamma_6, i \middle| \mathcal{H}_c \middle| \frac{5}{2}, \Gamma_6, i \right\rangle \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} \left\langle \frac{7}{2}, \Gamma_8, i \middle| \mathcal{H}_c \middle| \frac{7}{2}, \Gamma_8, i \right\rangle & \left\langle \frac{7}{2}, \Gamma_8, i \middle| \mathcal{H}_c \middle| \frac{5}{2}, \Gamma_8, i \right\rangle \\ \left\langle \frac{5}{2}, \Gamma_8, i \middle| \mathcal{H}_c \middle| \frac{7}{2}, \Gamma_8, i \right\rangle & \left\langle \frac{5}{2}, \Gamma_8, i \middle| \mathcal{H}_c \middle| \frac{5}{2}, \Gamma_8, i \right\rangle \end{pmatrix} \quad (3.13)$$

Estas matrizes são hermitianas ⁽²⁴⁾ e reais ⁽⁹⁾.

Observando-se a expressão (3.11) vê-se que no cálculo dos elementos de matriz aparecerão integrais do tipo:

$$\langle Y_{\ell_1 m_1} | Y_{\ell m} | Y_{\ell_2 m_2} \rangle = \int Y_{\ell_1 m_1}^*(\theta, \phi) Y_{\ell m}(\theta, \phi) Y_{\ell_2 m_2}(\theta, \phi) \sin \theta d\theta d\phi,$$

e que foram calculadas por Gaunt ⁽¹⁷⁾:

$$\langle Y_{\ell_1 m_1} | Y_{\ell m} | Y_{\ell_2 m_2} \rangle = \sqrt{\frac{(2\ell_2+1)(2\ell+1)}{4\pi(2\ell_1+1)}} \cdot C(\ell_1 \ell_2 \ell | m_1 m_2 m).$$

$$\cdot C(\ell_1 \ell_2 \ell | 000)$$

(3.14)

34.

em que os coeficientes $C(l_1 l_2^2 | m_1 m_2 m)$ são os coeficientes de Clebsch-Gordan discutidos no Apêndice (A-4). Os elementos de matriz obtidos são:

$$\langle 7/2, \Gamma_7, i | \mathcal{H}_c | 7/2, \Gamma_7, i \rangle = -6b_4 + 20b_6$$

$$\langle 7/2, \Gamma_6, i | \mathcal{H}_c | 7/2, \Gamma_6, i \rangle = 54/7b_4 + 12b_6$$

$$\begin{aligned} \langle 7/2, \Gamma_6, i | \mathcal{H}_c | 5/2, \Gamma_6, i \rangle &= \langle 5/2, \Gamma_6, i | \mathcal{H}_c | 7/2, \Gamma_6, i \rangle = \\ &= 4\sqrt{3}/7(5b_4 + 42b_6) \end{aligned}$$

$$\langle 5/2, \Gamma_6, i | \mathcal{H}_c | 5/2, \Gamma_6, i \rangle = 44/7b_4$$

$$\langle 7/2, \Gamma_8, i | \mathcal{H}_c | 7/2, \Gamma_8, i \rangle = -6/7b_4 - 16b_6$$

$$\begin{aligned} \langle 7/2, \Gamma_8, i | \mathcal{H}_c | 5/2, \Gamma_8, i \rangle &= \langle 5/2, \Gamma_8, i | \mathcal{H}_c | 7/2, \Gamma_8, i \rangle = \\ &= -12\sqrt{5}/7(b_4 - 7b_6) \end{aligned}$$

$$\langle 5/2, \Gamma_8, i | \mathcal{H}_c | 5/2, \Gamma_8, i \rangle = -22/7b_4$$

Nestas expressões acima os elementos de matriz foram expressos em termos dos coeficientes b_4 e b_6 estudados no Apêndice (A-2).

Diagonalizando-se então as matrizes (3.13) são encontrados os níveis de energia (3.15), pela teoria de perturbação em segunda ordem:

$$J = 5/2$$

$$\Gamma_8 \quad \omega_1 = -22b_4/7 - \delta\omega_2 \quad (3.15)$$

$$\Gamma_6 \quad \omega_2 = 44b_4/7 - \delta\omega_1$$

$$\begin{aligned}
 J = 7/2 \quad \Gamma_7 \quad \omega_3 &= 7\lambda/2 - 6b_4 + 20b_6 \\
 \Gamma_8 \quad \omega_4 &= 7\lambda/2 - 6/7b_4 - 16b_6 + \delta\omega_2 \quad (3.15) \\
 \Gamma_6 \quad \omega_5 &= 7\lambda/2 + 54/7b_4 + 12b_6 + \delta\omega_1
 \end{aligned}$$

em que

$$\delta\omega_2 = \frac{\alpha_2}{\omega_1 - \omega_4} \quad \text{e} \quad \delta\omega_1 = \frac{\alpha_1}{\omega_2 - \omega_5} \quad (3.16)$$

e

$$\begin{aligned}
 \alpha_2 &= \langle 7/2 \Gamma_8 | \mathcal{H}_c | 5/2 \Gamma_8 \rangle \\
 \alpha_1 &= \langle 7/2 \Gamma_7 | \mathcal{H}_c | 5/2 \Gamma_7 \rangle
 \end{aligned}$$

que concordam com os valores calculados por Bleaney⁽²⁾.

Para o cálculo dos elementos diagonais, que conduzem aos níveis de energia em primeira ordem⁽¹⁰⁾, pode-se aplicar o método dos operadores equivalentes de Stevens estudados no Apêndice (A-1).

3.4. Níveis de Energia de um Elétron f num Campo Cristalino Forte de Simetria Cúbica.

O esquema de trabalho em que se considera a interação campo cristalino maior que a interação spin-órbita, é mais conveniente que o esquema campo fraco, visto na secção (3.3), para a determinação dos parâmetros b_4 e b_6 a partir do campo ligante⁽⁴⁾.

36.

Assim, pela comparação das energias previstas pelo campo cristalino para os níveis do esquema campo FORTE, em termos de b_4 e b_6 , com as calculadas a partir do modelo covalente, podem-se determinar estes parâmetros.

Neste esquema a interação spin-órbita é tratada como perturbação. As funções base não perturbadas são então as indicadas na Tabela (2.7), os níveis provenientes da interação campo cristalino sendo caracterizados por Γ_1, Γ_4 e Γ_5 . (Fig.3.3).

Pode-se então determinar as energias dos três estados Γ_1, Γ_4 e Γ_5 calculando-se os elementos de matriz

$$\langle \Gamma_1 | \mathcal{H}_c | \Gamma_1 \rangle, \langle \Gamma_4 | \mathcal{H}_c | \Gamma_4 \rangle \quad \text{e} \quad \langle \Gamma_5 | \mathcal{H}_c | \Gamma_5 \rangle$$

lembrando-se aqui que neste esquema de trabalho o campo cristalino é diagonal^(14,33).

Operando-se como foi feito na secção (3.3) encontram-se os valores:

$$\begin{aligned} \epsilon_1 &= 12b_4 + 48b_6 \\ \epsilon_4 &= -6b_4 + 20b_6 \\ \epsilon_5 &= 2b_4 - 36b_6 \end{aligned} \tag{3.17}$$

que são referidos ao nível de energia de configuração⁽¹⁶⁾.

Esquemáticamente os níveis são apresentados na figura (3.3):

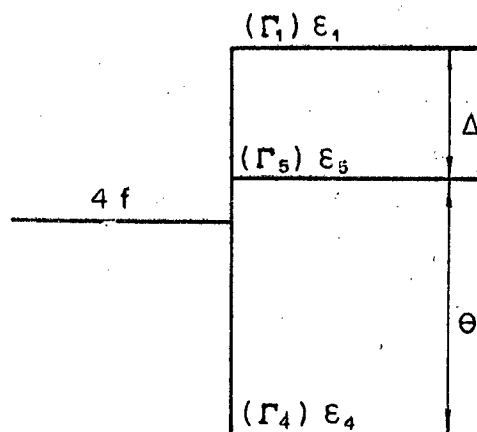


Fig. 3.3.

Definindo os parâmetros $\Delta = \epsilon_1 - \epsilon_5$ e $\theta = \epsilon_5 - \epsilon_4$, as energias ϵ_1 , ϵ_4 e ϵ_5 podem ser determinadas em termos dos parâmetros Δ e θ lembrando-se que o potencial cristalino não tem contribuição para estados S (tal como acontece preenchendo todas as orbitais f com elétrons)⁽¹⁴⁾.

Então tem-se:

$$\Delta = \epsilon_1 - \epsilon_5$$

$$\theta = \epsilon_5 - \epsilon_4$$

$$\Delta = 2\epsilon_1 + 6\epsilon_4 + 6\epsilon_5$$

Destas equações:

$$\epsilon_1 = 6/7\Delta + 3/7\theta$$

$$\epsilon_4 = -1/7\Delta - 4/7\theta \quad (3.18)$$

$$\epsilon_5 = -1/7\Delta + 3/7\theta$$

Conjugando-se as relações (3.18) e (3.17) encontram-se as relações:

$$\begin{aligned} b_4 &= 1/22 (\Delta + 3/2\theta) \\ b_6 &= 1/154 (\Delta - 5/4\theta) \end{aligned} \quad (3.19)$$

que relacionam os coeficientes b_4 e b_6 do campo cristalino com as separações de energia da representação campo forte.

Quando se incluem as funções de spin (representação Γ_6) as funções de onda produto podem ser classificadas de acordo com o produto de representações

$$\Gamma_1 \cdot \Gamma_6 = \Gamma_6, \Gamma_4 \cdot \Gamma_6 = \Gamma_7 + \Gamma_8, \Gamma_5 \cdot \Gamma_6 = \Gamma_6 + \Gamma_8$$

Tem-se então que recombinar as funções de base da Tabela 2.7 de modo a se transformarem de acordo com as representações indicadas acima. Seguindo o procedimento de Eisenstein e Pryce⁽²⁵⁾ as fases relativas das funções base para Γ_8 são escolhidas de modo que se transformem sob as operações do grupo como se transformam os estados $|3/2\rangle, |1/2\rangle, |-1/2\rangle, |-3/2\rangle$ para um sistema com $J = 3/2$. Γ_6 é semelhantemente relacionada a $J=1/2$.

As funções de onda ficam então classificadas pela representação e pelo número quântico M_J (sõmente são necessários serem considerados os valores $\pm 3/2$ e $\pm 1/2$)⁽²⁵⁾.

As funções de onda de Γ_4 e Γ_5 podem ser combinadas de modo a formarem os conjuntos

$$\Gamma_4 \begin{cases} \phi_1 = -1/\sqrt{2} (|\delta_2\rangle + i|\delta_3\rangle) \\ \phi_0 = \delta_1 \\ \phi_{-1} = 1/\sqrt{2} (|\delta_2\rangle - i|\delta_3\rangle) \end{cases} \quad (3.20)$$

$$\Gamma_5 \begin{cases} \psi_1 = -1/\sqrt{2} (|\epsilon_2\rangle + i|\epsilon_3\rangle) \\ \psi_0 = \epsilon_1 \\ \psi_{-1} = 1/\sqrt{2} (|\epsilon_2\rangle - i|\epsilon_3\rangle) \end{cases} \quad (3.21)$$

As funções de cada um dos conjuntos se transformam do mesmo modo que as funções de um estado $P(\ell=1)$ que são P_1, P_0 e P_{-1} ⁽⁷⁴⁾.

Observando-se a Tabela 2.1 vê-se que as funções base de Γ_4 transformam-se como um vetor (x,y,z) . Isto sugere que se procurem as funções base de Γ_7 e Γ_8 , provenientes de Γ_4 , entre as que se transformam como as dos estados do sistema (elêtron p + spin), que têm $J = 3/2, 1/2$ ^(9,24).

Com estas idéias e as anteriores, têm-se as funções de Γ_7 e Γ_8 provenientes de Γ_4 :

Γ_8 :

$$\begin{array}{ll} 3/2 & -1/\sqrt{2} (|\delta_2\rangle + i|\delta_3\rangle) \alpha \\ 1/2 & 1/\sqrt{6} (2|\delta_1\rangle\alpha - |\delta_2\rangle\beta - i|\delta_3\rangle\beta) \\ -1/2 & 1/\sqrt{6} (|\delta_2\rangle\alpha - i|\delta_3\rangle\alpha + 2|\delta_1\rangle\beta) \\ -3/2 & 1/\sqrt{2} (|\delta_2\rangle - i|\delta_3\rangle) \beta \end{array} \quad (3.22)$$

Γ_7 :

$$\begin{array}{ll} 1/2 & 1/\sqrt{3} (|\delta_1\rangle\alpha + |\delta_2\rangle\beta + i|\delta_3\rangle\beta) \\ -1/2 & 1/\sqrt{3} (|\delta_2\rangle\alpha - i|\delta_3\rangle\beta - |\delta_1\rangle\beta) \end{array} \quad (3.23)$$

com α e β designando as funções de spin, $|1/2, +1/2\rangle, |1/2, -1/2\rangle$.

40.

Observando-se a Tabela 2.1 vê-se que a representação Γ_5 tem comportamento contrário ao de Γ_4 no que se refere à inversão^(6,7). Isto sugere que as funções base de Γ_8 provenientes de Γ_5 devem ter em relação às provenientes de Γ_4 um comportamento, sob as operações do grupo, análogo à relação de comportamento entre as funções pares e ímpares de Γ_8 para um sistema de $J = 3/2$.

Assim, tem-se a relação de correspondência

Ímpares		Pares
3/2	→	$ +1/2\rangle \rightarrow 1/\sqrt{3} (Y_1^{-1}\alpha + 2 Y_1^0\beta)$
1/2	→	$- -3/2\rangle \rightarrow -Y_1^1\beta$
-1/2	→	$- 3/2\rangle \rightarrow -Y_1^1\alpha$
-3/2	→	$ 1/2\rangle \rightarrow 1/\sqrt{3} (2Y_1^0\alpha + Y_1^1\beta)$

Assim as funções de Γ_8 e Γ_6 provenientes de Γ_5 encontradas são

Γ_8 :

$$3/2 \quad 1/\sqrt{6} \cdot (|\epsilon_2\rangle_\alpha - i|\epsilon_3\rangle_\alpha + 2|\epsilon_1\rangle_\beta)$$

$$1/2 \quad -1/\sqrt{2} \cdot (|\epsilon_2\rangle - i|\epsilon_3\rangle)_\beta \quad (3.24)$$

$$-1/2 \quad 1/\sqrt{2} \cdot (|\epsilon_2\rangle + i|\epsilon_3\rangle)_\alpha$$

$$-3/2 \quad 1/\sqrt{6} \cdot (2|\epsilon_1\rangle_\alpha - |\epsilon_2\rangle_\beta - i|\epsilon_3\rangle_\beta) \quad (3.25)$$

Γ_6 :

$$1/2 \quad 1/\sqrt{3} \cdot (|\epsilon_1\rangle_\alpha + |\epsilon_2\rangle_\beta + i|\epsilon_3\rangle_\beta)$$

$$-1/2 \quad 1/\sqrt{3} \cdot (|\epsilon_2\rangle\alpha - i |\epsilon_3\rangle\alpha - |\epsilon_1\rangle\beta)$$

As funções de Γ_6 provenientes de Γ_7 são:

$$+ 1/2 \quad i \beta \alpha \quad (3.26)$$

$$- 1/2 \quad i \beta$$

As funções concordam com as usadas por Eisenstein e Pryce⁽²⁵⁾

Com os estados definidos acima e lembrando-se que o operador de interação spin-órbita pode ser escrito na forma⁽⁶⁾:

$$\mathcal{H}_{so} = (L_z S_z + 1/2 L_+ S_- + 1/2 L_- S_+) \quad (3.27)$$

Podem ser determinados os elementos de matriz:

$$\langle \Gamma_7 | \mathcal{H}_{so} | \Gamma_7 \rangle = 3\lambda/2$$

$$\langle \Gamma_6 \Gamma_1 | \mathcal{H}_{so} | \Gamma_6 \Gamma_1 \rangle = 0$$

$$\langle \Gamma_6 \Gamma_5 | \mathcal{H}_{so} | \Gamma_6 \Gamma_5 \rangle = -\lambda/2 \quad (3.28)$$

$$\langle \Gamma_6 \Gamma_5 | \mathcal{H}_{so} | \Gamma_6 \Gamma_2 \rangle = \langle \Gamma_7 \Gamma_2 | \mathcal{H}_{so} | \Gamma_7 \Gamma_5 \rangle = \sqrt{3}\lambda$$

$$\langle \Gamma_8 \Gamma_5 | \mathcal{H}_{so} | \Gamma_8 \Gamma_5 \rangle = \lambda/4$$

$$\langle \Gamma_8 \Gamma_4 | \mathcal{H}_{so} | \Gamma_8 \Gamma_4 \rangle = -3/4\lambda$$

$$\langle \Gamma_8 \Gamma_4 | \mathcal{H}_{so} | \Gamma_8 \Gamma_5 \rangle = \langle \Gamma_8 \Gamma_5 | \mathcal{H}_{so} | \Gamma_8 \Gamma_4 \rangle = 3/4 \sqrt{5}\lambda$$

42.

As matrizes seculares são então:

$$\Gamma_7 : (\epsilon_4 + 3\lambda/2)$$

$$\Gamma_6 \begin{pmatrix} \epsilon_2 & \sqrt{3\lambda} \\ \sqrt{3\lambda} & \epsilon_5 - \lambda/2 \end{pmatrix} \quad (3.29)$$

$$\Gamma_8 \begin{pmatrix} \epsilon_5 + \lambda/4 & 3/4\sqrt{5\lambda} \\ 3/4\sqrt{5\lambda} & \epsilon_4 - 3/4\lambda \end{pmatrix}$$

Após a diagonalização estas matrizes conduzem aos cinco auto-valores:

$$E(\Gamma_7) = -1/7\Delta - 4/7\theta + 3/2\lambda$$

$$E(\Gamma_6) = 3/7\theta + 5/14\Delta - \lambda/4 \pm 1/2 \sqrt{(7/2\lambda)^2 + \Delta\lambda + \Delta^2}$$

$$E(\Gamma_8) = -\Delta/7 - 1/14\theta + \lambda/4 \pm 1/2 \sqrt{(7/2\lambda)^2 + 2\theta\lambda + \theta^2}$$

Pode-se verificar facilmente que estas energias coincidem com as calculadas na secção 3.3 tomando-se as condições $\Delta \ll \lambda$ e $\theta \ll \lambda$.

Isto mostra que qualquer caminho de cálculo (campo forte ou fraco) conduzem aos mesmos valores das energias que se quer determinar.

C A P Í T U L O I V

CAMPO LIGANTE

4.1. Introdução

No capítulo anterior foi utilizado um modelo do cristal em que a função dos ligantes era a de produzir um campo cristalino provocando assim a cisão dos níveis do íon colocado no seu interior.

Tal ponto de vista equivale a considerar o cristal como uma estrutura mantida estável por meio de forças puramente eletrostáticas, substituindo-se qualquer ligação inerente ao cristal por cargas puntuais se atraindo e repelindo.

Todavia pelo teorema de Earnshaw⁽¹²⁾ sabe-se que tal modelo apresenta uma incoerência física já que nenhum sistema de cargas pode ter um equilíbrio estável se elas são consideradas em repouso.

Entende-se que um modelo mais realista deva ser elaborado. Todavia é normalmente aceito⁽²⁶⁾ que a aproximação eletrostática seja parcialmente ou qualitativamente e mesmo, em certos casos, semi-quantitativamente válida, e portanto perfeitamente legítima como uma primeira aproximação, ou como uma meia-verdade que um estudo mais elaborado não contradiz mas apenas a larga.

Uma maneira mais realista de se considerar o cristal pode ser a de se levar em conta características mais específicas -

44.

cas das orbitais⁽²⁶⁾ e não apenas suas propriedades de simetria, como foi feito até agora, permitindo-se que os elétrons, antes supostos pertencerem inteiramente ao íon central, "gastem parte de sua existência" nas orbitais dos ligantes.

Esta segunda aproximação é então denominada aproximação CAMPO LIGANTE porque considera a participação dos átomos ligantes em um grau maior que na teoria do campo cristalino.

O método do campo ligante difere então do método do campo cristalino no fato de que a unidade estrutural considerada para a função de onda é o conjunto (ligantes + íon central) e não apenas o íon central.

Na construção de funções de onda convenientes utiliza-se o método de combinação linear de orbitais atômicas introduzido por Van Vleck^(27,28).

A teoria do campo ligante parte então da premissa de que ocorre superposição de orbitais, em certo grau, sempre que a simetria o permitir. Conseqüentemente inclui a situação eletrostática (nenhuma superposição de orbitais) como um caso extremo, máxima superposição de orbitais no outro extremo, e todos os outros casos intermediários. A primeira tarefa é determinar quais superposições de orbitais são possíveis e quais não são dentro dos requisitos de simetria do problema. Isto pode ser feito por meio da teoria de grupos⁽¹⁴⁾ ou pelo método de "ascensão de simetria"⁽²⁹⁾ em que não é feito um uso detalhado da teoria de grupos.

Embora a forma das combinações de um dado conjunto de orbitais de ligantes seja rigorosamente fixada pelos requisitos de simetria tem-se utilizado em vários trabalhos maneiras diferentes de escolher as orbitais a serem usadas. Por exemplo, em alguns casos utilizam-se as orbitais dos ligantes separadamente

e em outros casos orbitais híbridas⁽²⁶⁾. A conveniência de um modo ou outro depende do caso específico. Resultados como este indicam que o método está longe de ser perfeito e seguro.

No presente trabalho as orbitais dos ligantes serão - consideradas separadamente.

4.2. Funções de Onda Ligantes e Anti-Ligantes

Considere-se uma molécula. De acôrdo com as idéias da secção 4.1, os elétrons movem-se em orbitais que são localizadas sobre toda a molécula ao invés de localizadas em torno de um único átomo. Funções de onda para este elétrons são obtidas supondo-se que quando um elétron está próximo de um átomo seu comportamento pode ser aproximado por uma orbital atômica ϕ_j centrada naquele átomo. Um conjunto de funções de onda de um elétron⁽¹⁶⁾ ψ_k é construído de uma combinação linear de orbitais:

$$\psi_k = \sum_j C_{kj} \phi_j \quad (4.1)$$

em que C_{kj} são coeficientes de expansão.

Os níveis de energia permitidos para este sistema de um elétron podem ser deduzidos da forma integral da equação de Schrödinger⁽¹⁰⁾

$$E = \frac{\int \psi^* \mathcal{H} \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau} = \frac{\sum_{i,j} C_i C_j \mathcal{H}_{ij}}{\sum_{i,j} C_i C_j S_{ij}} \quad (4.2)$$

em que \mathcal{H} é o operador hamiltoniano⁽¹⁵⁾, e

$$\mathcal{H}_{ij} = \int \psi_i^* \mathcal{H} \psi_j d\tau \quad \text{e} \quad S_{ij} = \int \psi_i^* \psi_j d\tau$$

Desde que a energia E é uma função dos coeficientes C_i , a minimização de E com relação à variação de cada coeficiente conduz aos estados de energia desejados⁽¹⁰⁾. A série de equações

$$\sum_j (\mathcal{H}_{ij} - ES_{ij})C_j = 0, \quad j = 1, 2, 3, \dots, m \quad (4.3)$$

resulta quando são tomadas as derivadas de E em relação aos m coeficientes C_j e iguala-se a zero⁽¹⁰⁾. Valores de E que satisfazem (4.3) podem ser obtidos da equação secular⁽¹⁰⁾

$$|\mathcal{H}_{ij} - ES_{ij}| = 0 \quad (4.4)$$

Para um sistema constituído de m orbitais, existem m raízes (auto-valores) ϵ_k e m conjuntos de coeficientes (auto-vectores) C_{kj} que satisfazem a equação 4.4.

Para um sistema de duas orbitais tem-se a equação secular:

$$\begin{vmatrix} \mathcal{H}_{11} - S_{11}E & \mathcal{H}_{12} - S_{12}E \\ \mathcal{H}_{21} - S_{21}E & \mathcal{H}_{22} - S_{22}E \end{vmatrix} = 0$$

Supondo-se as funções ortonormalizadas⁽¹⁵⁾ e reais podemos tomar $S_{11} = S_{22} = 1$ e $S_{12} = S_{21} = 0$.

A equação resultante terá as raízes

$$\epsilon = 1/2 \left[(\mathcal{H}_{11} + \mathcal{H}_{22}) \pm \{ (\mathcal{H}_{11} - \mathcal{H}_{22})^2 + 4\mathcal{H}_{12}^2 \}^{1/2} \right]$$

Sendo \mathcal{H}_{11} e \mathcal{H}_{22} as energias atômicas e supondo-se $E_1 = \mathcal{H}_{11} > E_2 = \mathcal{H}_{22}$, tem-se:

$$\epsilon_1 > E_1 > E_2 > \epsilon_2$$

em que ϵ_1 é a maior e ϵ_2 a menor das duas raízes.

Se o elétron ocupa o nível de energia mais baixo, o sistema é mais estável que os dois níveis originais de cada or-

bital E_1 e E_2 . Se o elétron ocupa o nível mais alto o sistema é menos estável.

A orbital ψ_1 correspondente ao nível ϵ_1 é denominada ORBITAL ANTI-LIGANTE e a ψ_2 correspondente a ϵ_2 é denominada ORBITAL LIGANTE.

Pode ser dito^(14,26) que o elétron ocupando a primeira orbital ψ_1 será principalmente do átomo 1 e ocupando ψ_2 principalmente do átomo 2. Isto é tanto mais verdade quanto maior a diferença $E_1 - E_2$.

As orbitais ψ_1 e ψ_2 podem ser escritas na forma⁽¹⁴⁾

$$\psi = n (\phi_1 + \lambda \phi_2) \quad (4.5)$$

em que n é um fator de normalização. Se $\lambda \ll 1$, ψ tem características próximas de ϕ_1 e se $\lambda \gg 1$ características próximas de ϕ_2 .

Qualitativamente esta é uma situação análoga à obtida a partir dos argumentos da teoria do campo cristalino. Apenas, com o campo ligante, destroi-se de certa forma a "pureza" das orbitais do íon central.

4.3. Formalismo do Campo Ligante

No caso de um íon incluso num cristal, seja $\phi_n(\Gamma_i)$ uma função de onda do íon que se transforma no grupo de ponto de acordo com a representação irredutível Γ_i . Esta função de onda somente se mistura com uma combinação linear das funções dos ligantes $\phi_\ell(\nu)$ que se transforma de acordo com a mesma representação Γ_i (6,7,10).

Esta combinação linear é definida por:

$$\chi(\Gamma_i, \nu) = \sum_{\ell} a_{\ell}(\Gamma_i) \phi_{\ell}(\nu) \quad (4.6)$$

em que o índice ν se refere aos três tipos de ligações, σ e π ⁽²⁶⁾, que podem existir entre os ligantes e o íon central e $\phi_{\ell}(\nu)$ é a função correspondente de um dos ligantes.

Os valores permitidos de ν para cada representação são determinados pela simetria (Veja Tabela 4-1).

48.

Como se está interessado no estudo dos níveis de energia correspondentes ao íon central e supondo-se que as energias associadas às funções $\phi_n(\Gamma_i)$ sejam superiores às associadas às $\phi_\ell(v)$, as funções de onda de interesse no caso devem ser as anti-ligantes definidas por (4,30,31)

$$\psi(\Gamma_i) = \phi_n(\Gamma_i) - \sum_v \lambda(\Gamma_i, v) \chi(\Gamma_i, v) \quad (4.7)$$

A equação secular (4.4), que decorre do tratamento variacional do sistema, é então fatorável (4,10) de acordo com a simetria.

Para cada representação Γ_i tem-se uma equação secular da forma:

$$\begin{array}{c} \phi_n \\ \chi(v_1) \\ \chi(v_2) \\ \vdots \end{array} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \mathcal{H}_{nn} - S_{nn}E \\ \mathcal{H}_{v_1 n} - S_{v_1 n}E \\ \mathcal{H}_{v_2 n} - S_{v_2 n}E \\ \vdots \end{array} \\ \begin{array}{c} \mathcal{H}_{nv_1} - S_{nv_1}E \\ \mathcal{H}_{v_1 v_1} - S_{v_1 v_1}E \\ \mathcal{H}_{v_2 v_1} - S_{v_2 v_1}E \\ \vdots \end{array} \\ \begin{array}{c} \mathcal{H}_{nv_2} - S_{nv_2}E \\ \mathcal{H}_{v_1 v_2} - S_{v_1 v_2}E \\ \mathcal{H}_{v_2 v_2} - S_{v_2 v_2}E \\ \vdots \end{array} \\ \dots \end{array} \quad (4.8) = 0$$

Resolvendo-se as equações seculares para as energias anti-ligantes pode-se substituir os termos $S_{ij}E$ por $S_{ij}\mathcal{H}_{nn}$, sendo $\mathcal{H}_{nn} = \int \phi_n^* \mathcal{H} \phi_n d\tau$, desde que os S_{ij} são pequenos (4,10).

Além disso, apesar de não necessariamente nulos (31), os termos $\mathcal{H}_{ij} - S_{ij}E$ calculados entre funções χ em que os índices i e j se referem a ligações diferentes podem ser tomados como nulos sem que isto acarrete grande erro (29,30)

Supondo-se ainda que as funções ϕ_n e $\chi(\Gamma_i, \nu)$ sejam reais e normalizadas, encontram-se os auto-valôres:

$$E(\Gamma_i) = H_{nn}(\Gamma_i) + \sum_{\nu} \frac{(H_{n\nu} - S_{n\nu} H_{nn})^2}{H_{nn} - H_{\nu\nu}} \quad (4.9)$$

No segundo termo do 2º membro da expressão (4.9) foi suprimido o índice Γ_i .

Comparando-se a expressão (4.9) com a de perturbação em primeira ordem⁽¹⁰⁾ pode-se concluir que

$$\lambda(\Gamma_i, \nu) = \left[\frac{H_{n\nu} - S_{n\nu} H_{nn}}{H_{\nu\nu} - H_{nn}} \right]_{\Gamma_i} \quad (4.10)$$

e a expressão (4.9) fica

$$\epsilon_i = E_i - H_{nn} = \sum_{\nu} \lambda(\nu)^2 (H_{nn} - H_{\nu\nu}) \quad (4.11)$$

em que omitiram-se os índices Γ_i . Tais expressões concordam com as de Burns⁽⁴⁾.

As equações (4.10) e (4.11) descrevem completamente a cisão dos níveis de energia do íon central contanto que sejam conhecidas as integrais $S_{n\nu}$ e os elementos de matriz.

As integrais $S_{n\nu}$ são determinadas pelo conhecimento das funções de onda dos íons e da separação internuclear. Estas integrais, denominadas integrais de superposição em grupo, são da forma:

$$\int \phi_n^* \chi(v) d\tau$$

e podem ser relacionadas de maneira simples (secção 4-6) com as integrais do tipo

$$\int \phi_n^* \phi_l(v) d\tau$$

que são integrais de superposição de apenas um par de íons.

Para o cálculo destas integrais foi elaborado um programa de computação apresentado no Apêndice (A-6).

4.4. A Avaliação dos Elementos de Matriz

O método usualmente utilizado para o cálculo dos elementos de matriz que aparecem nas equações (4.10) e (4.11) corresponde a um tratamento semi-empírico descrito por Wolfsberg e Helmholz (14,26,32,33).

Ao invés de se preocupar com uma consideração detalhada da natureza dos termos que devem compor o operador hamiltoniano procura-se encontrar um conjunto de números que representem um hamiltoniano "efetivo" que usados nas equações (4.10) e (4.11) representem tão próximo quanto possível a situação física. Embora seja reconhecida a precaridade do método ele será utilizado aqui já que satisfaz as finalidades do presente trabalho.

Os valores de H_{nn} e H_{vv} (as energias das orbitais atômicas) são tomados como sendo as energias de ionização, conhecidas experimentalmente, de algum complexo inorgânico que se assemelha ao composto em discussão.

Os valores admitidos inicialmente são alterados por

tentativa de modo a serem consistentes com a distribuição de cargas finalmente obtida para o composto^(26,32,33).

O elemento fora da diagonal H_{nv} é aproximado para um valor proporcional à correspondente integral de superposição S_{nv} :

$$H_{nv} = g \cdot \left(\frac{H_{nn} + H_{vv}}{2} \right) \cdot S_{nv} \quad (4.12)$$

em que g é uma constante que empiricamente assume valores tais como 1.67 ou 2.00⁽³²⁾.

Introduzindo-se a expressão (4.12) em (4.9) tem-se:

$$E(\Gamma_i) = H_{nn}(\Gamma_i) + \sum_j \left[\frac{(H_{vv} \cdot S_{nv})^2}{H_{nn} - H_{vv}} \right] \Gamma_i \quad (4.13)$$

4.5. Combinações Lineares de Orbitais de Ligantes em Simetria Cúbica que Podem se Ligar com Orbitais f do Íon Central.

Os ligantes podem efetuar ligações sigma (σ) e pi (π) com o íon central. As orbitais que efetuam ligação σ são simétricas em relação à linha que une o ligante ao íon central e as ligações π são realizadas por pares de orbitais perpendiculares à tal linha^(14,26).

Estas orbitais podem ser representadas por vetores como indicados na figura 4.1. As orientações dos eixos e vetores indicados nesta figura são as utilizadas por Wolfsberg-Helmholz.⁽³³⁾

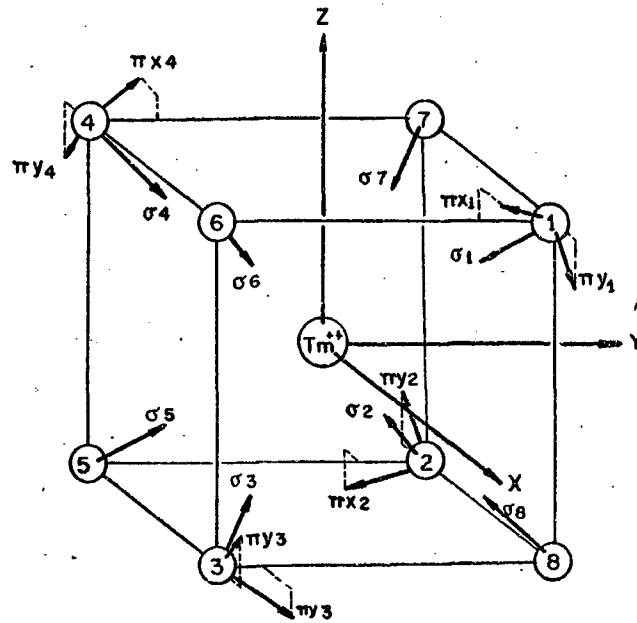


Fig. 4.1

Os índices de Miller para os vetores indicados são:

$$\begin{array}{lll}
 \sigma_1(\bar{1}, \bar{1}, \bar{1}) & \pi_{x1}(1, \bar{2}, 1) & \pi_{y1}(1, 0, \bar{1}) \\
 \sigma_2(1, \bar{1}, 1) & \pi_{x2}(\bar{1}, \bar{2}, \bar{1}) & \pi_{y2}(\bar{1}, 0, 1) \\
 \sigma_3(\bar{1}, 1, 1) & \pi_{x3}(1, 2, \bar{1}) & \pi_{y3}(1, 0, 1) \\
 \sigma_4(1, 1, \bar{1}) & \pi_{x4}(\bar{1}, 2, 1) & \pi_{y4}(\bar{1}, 0, \bar{1})
 \end{array}$$

Os vetores associados aos íons 5, 6, 7 e 8 são obtidos a partir dos de 1, 2, 3 e 4 por inversão.

Aplicando-se as rotações do grupo aos vetores da figura (4-1) verificou que eles transformam-se uns nos outros com os caracteres das transformações:

	E	C_3	C_2	σ_d	S_4
χ_σ	4	1	0	2	0
χ_π	8	-1	0	0	0

Estas representações redutíveis podem ser decompostas nas representações irredutíveis do grupo Td (Veja Tabela 2-1):

$$\begin{aligned} \chi_{\sigma} &\rightarrow \Gamma_1 + \Gamma_4 \\ \chi_{\Pi} &\Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_5 \end{aligned}$$

Dêste modo conclui-se que é possível construir combinações lineares de orbitais de ligantes que se transformem como Γ_1 e Γ_4 para as ligações σ e como Γ_4 e Γ_5 para as ligações Π .

A forma exata das combinações pode ser determinada utilizando-se o operador de projeção (secção 2-9). Obtêm-se assim as combinações lineares indicadas na Tabela 4-1.

4.6. Relações entre as Integrais de Superposição de Grupo e as Integrais de Superposição para um Par de Ions.

As integrais do tipo (secção 4-3) $\int \phi_n^* \chi(\nu) d\tau$ podem ser relacionadas com as integrais mais simples do tipo

$$\int \phi_n^* \phi_{\ell}(\nu) d\tau$$

Assim, por exemplo, a integral

$$\int \phi_n^* \cdot 1/\sqrt{8} (\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4 - \sigma_5 - \sigma_6 - \sigma_7 - \sigma_8) d\tau$$

pode ser obtida em termos de uma integral que superpõe uma orbital do íon central com uma correspondente de um qualquer dos íons, com a qual formam ligação sigma.

Isto pode ser obtido utilizando-se um sistema de coordenadas esferoidais^(26,34,35) e expressando-se as orbitais do íon central em termos de uma combinação linear de orbitais equiva-

TABELA 4.1⁽⁴⁾

Representação	Designação	Orbital do íon central	Combinação de orbitais ligantes
Γ_1 (s e p σ)	$ \beta\rangle$	$(105)^{1/2}xyz$	$(8)^{-1/2} \sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4 - \sigma_5 - \sigma_6 - \sigma_7 - \sigma_8$
	$ \epsilon_1\rangle$	$1/2(105)^{1/2}z(x^2 - y^2)$	$(32)^{-1/2} (n_2 + n_3 + n_5 + n_8 - n_1 - n_4 - n_6 - n_7) + 3(\epsilon_2 + \epsilon_3 + \epsilon_5 + \epsilon_8 - \epsilon_1 - \epsilon_4 - \epsilon_6 - \epsilon_7)$
Γ_4 (s e p σ)	$ \epsilon_2\rangle$	$1/2(105)^{1/2}x(y^2 - z^2)$	$(32)^{-1/2} (n_2 + n_4 + n_5 + n_7 - n_1 - n_3 - n_6 - n_8) + 3(\epsilon_1 + \epsilon_3 + \epsilon_6 + \epsilon_8 - \epsilon_2 - \epsilon_4 - \epsilon_5 - \epsilon_7)$
	$ \epsilon_3\rangle$	$1/2(105)^{1/2}y(z^2 - x^2)$	$(8)^{-1/2} (n_1 + n_2 + n_7 + n_8 - n_3 - n_4 - n_5 - n_6)$
	$ \delta_1\rangle$	$1/2(7)^{1/2}z(5z^2 - 3r^2)$	$(8)^{-1/2} (\sigma_1 + \sigma_4 + \sigma_6 + \sigma_7 - \sigma_2 - \sigma_3 - \sigma_5 - \sigma_8)$
Γ_5 (Π)	$ \delta_2\rangle$	$1/2(7)^{1/2}x(5x^2 - 3r^2)$	$(8)^{-1/2} (\sigma_1 + \sigma_3 + \sigma_6 + \sigma_8 - \sigma_5 - \sigma_7 - \sigma_2 - \sigma_4)$
	$ \delta_3\rangle$	$1/2(7)^{1/2}y(5y^2 - 3r^2)$	$(8)^{-1/2} (\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_7 + \sigma_8 - \sigma_3 - \sigma_4 - \sigma_5 - \sigma_6)$
	$ \delta_1\rangle$	$1/2(7)^{1/2}z(5z^2 - 3r^2)$	$(32)^{-1/2} (\epsilon_2 + \epsilon_3 + \epsilon_5 + \epsilon_8 - \epsilon_1 - \epsilon_4 - \epsilon_6 - \epsilon_7) + 3(n_1 + n_4 + n_6 + n_7 - n_2 - n_3 - n_5 - n_8)$
	$ \delta_2\rangle$	$1/2(7)^{1/2}x(5x^2 - 3r^2)$	$(32)^{-1/2} (\epsilon_2 + \epsilon_4 + \epsilon_5 + \epsilon_7 - \epsilon_1 - \epsilon_3 - \epsilon_6 - \epsilon_8) + 3(n_2 + n_4 + n_5 + n_7 - n_1 - n_2 - n_6 - n_8)$
Γ_5	$ \delta_3\rangle$	$1/2(7)^{1/2}y(5y^2 - 3r^2)$	$(8)^{-1/2} (\epsilon_1 + \epsilon_2 + \epsilon_7 + \epsilon_8 - \epsilon_3 - \epsilon_4 - \epsilon_5 - \epsilon_6)$

lentes orientadas relativamente aos eixos localizados sobre os ligantes⁽³³⁾

Seguindo Mulliken⁽³⁵⁾, o sistema de eixos localizado no íon central deve ser girado de modo a assumir a posição relativa ao sistema localizado nos ligantes como é indicado na figura (4-2).

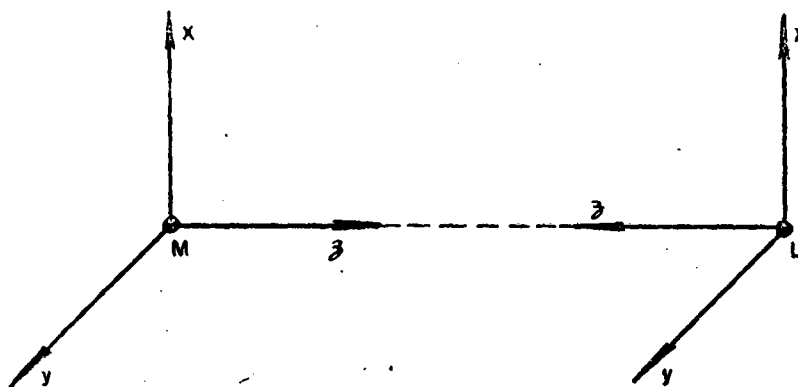


Fig. 4.2.

Assim para se calcular a integral

$$\begin{aligned} & \int \phi_n^* \cdot 1/\sqrt{8} (\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4 - \sigma_5 - \sigma_6 - \sigma_7 - \sigma_8) d\tau = \\ & = \int \phi_n^* \sigma_1 d\tau + \int \phi_n^* \sigma_2 d\tau + \int \phi_n^* \sigma_3 d\tau + \int \phi_n^* \sigma_4 d\tau - \\ & - \int \phi_n^* \sigma_5 d\tau - \int \phi_n^* \sigma_6 d\tau - \int \phi_n^* \sigma_7 d\tau - \int \phi_n^* \sigma_8 d\tau \end{aligned}$$

a avaliação de cada uma das integrais da soma deve ser feita com uma rotação particular de eixos como foi indicado acima. No novo sistema de eixos cada função do íon central ϕ_n transforma-se numa combinação linear das funções das bases das representações irredutíveis do grupo, Γ_1 , Γ_4 e Γ_5 .

Todavia verifica-se que em todos os casos de orbitais f do íon central num campo de simetria cúbica, chega-se em oito

55.

integrais iguais \bar{a} que se obtêm, por exemplo, com o ligante número (1), quer para ligações σ quer para ligações π .

Na Tabela (4.2) são então indicadas as combinações lineares que são obtidas na transformação das funções ϕ_n quando os eixos centrais são girados de modo a assumir a posição da Fig.(4-2) relativamente ao ligante número 1 (Veja Figura 4-1).

TABELA 4.2

	Após a rotação de eixos
$ \beta\rangle$	$-\sqrt{5/3}\sqrt{2} \delta_2\rangle - 1/\sqrt{6} \epsilon_2\rangle + \sqrt{5/3} \delta_1\rangle$
$ \epsilon_1\rangle$	$-1/6 \beta\rangle + 1/2\sqrt{3} \epsilon_1\rangle - 5/4\sqrt{6} \epsilon_2\rangle - 1/12\sqrt{2} \epsilon_3\rangle - \sqrt{15/4}\sqrt{2} \delta_3\rangle - \sqrt{15/4}\sqrt{6} \delta_2\rangle$
$ \epsilon_2\rangle$	$-1/6 \beta\rangle - 1/2\sqrt{3} \epsilon_1\rangle + 5/4\sqrt{6} \epsilon_2\rangle - 1/12\sqrt{2} \delta_3\rangle + \sqrt{15/4}\sqrt{6} \delta_2\rangle - \sqrt{15/4}\sqrt{2} \delta_3\rangle$
$ \epsilon_3\rangle$	$-4/3\sqrt{2} \epsilon_3\rangle + 1/3 \beta\rangle$
$ \delta_1\rangle$	$-\sqrt{5/2}\sqrt{3} \beta\rangle - \sqrt{5/6} \epsilon_1\rangle + \sqrt{5/12}\sqrt{2} \epsilon_2\rangle - \sqrt{5/4}\sqrt{6} \epsilon_3\rangle - 2/3\sqrt{3} \delta_1\rangle - 13/12\sqrt{6} \delta_2\rangle + 1/4\sqrt{2} \delta_3\rangle$
$ \delta_2\rangle$	$+\sqrt{5/2}\sqrt{3} \beta\rangle - \sqrt{5/6} \epsilon_1\rangle + \sqrt{5/12}\sqrt{2} \epsilon_2\rangle + \sqrt{5/4}\sqrt{6} \epsilon_3\rangle - 2/3\sqrt{3} \delta_1\rangle - 13/12\sqrt{6} \delta_2\rangle - 1/4\sqrt{2} \delta_3\rangle$
$ \delta_3\rangle$	$-2/3\sqrt{3} \delta_1\rangle - 1/3\sqrt{6} \delta_2\rangle + \sqrt{5/3} \epsilon_1\rangle + \sqrt{5/3}\sqrt{2} \epsilon_2\rangle$

Combinando-se as combinações lineares desta Tabela com as funções da Tabela (2-7) pode-se então determinar as integrais de grupo em termos de integrais mais simples como as indicadas na Tabela 4-3, para o caso de ligantes F^- :

TABELA 4.3.

Representação	Ligação	Integral de grupo
Γ_1	S e σ	$\sqrt{40/3} \langle 30 0'0 \rangle, \sqrt{40/3} \langle 30 10 \rangle$
Γ_4	Π	$\sqrt{40/3} \langle 31 11 \rangle$
Γ_5	S e σ Π	$-\sqrt{32/27} \langle 30 0'0 \rangle, \sqrt{32/27} \langle 30 10 \rangle$ $\sqrt{8/3} \langle 31 11 \rangle$

Note-se que todos os pares da Tabela 4.1 pertencentes a uma mesma representação fornecem o mesmo valor da integral, como era de se esperar^(7,8).

C A P Í T U L O V

ESTUDO DO Tm^{++} EM CaF_2 e SrF_2

5.1. O Íon de Tm^{++}

O íon Tm^{++} tem a configuração $4f^{13}$ com um buraco na camada 4f. De acôrdô com o formalismo de correspondência entre um elétron e um buraco^(16,26) uma configuração f^{14-n} comporta-se do mesmo modo que a configuração correspondente f^n , exceto pelo fato de que tôdas as energias de interação spin-órbita e de interações com a vizinhança do íon têm sinal oposto.

Assim os níveis de energia do Tm^{++} incluso numa rede cristalina podem ser derivados diretamente da configuração $4f^1$ fazendo-se inversão da ordem dos níveis. Dêste modo aplicam-se aqui os cálculos efetuados nos capítulos III e IV.

5.2. Os Valores Experimentais de b_4 e b_6

O Tm^{++} tendo a configuração f^{13} , com $L=3$, $S=1/2$, possui o estado fundamental $J=7/2$ e um estado excitado $J=5/2$ a uma energia $7 \lambda/2$ mais alta (secção 3.3). Num campo cúbico o estado $J = 7/2$ desdobra-se em dois dupletos (Γ_6, Γ_7) e um quarteto Γ_8 , enquanto o estado $J=5/2$ desdobra-se em um duplete Γ_6 e um quarteto Γ_8 . O seu espectro óptico foi observado por Kiss⁽¹⁾ que encontrou os valores indicados na figura (5.1).

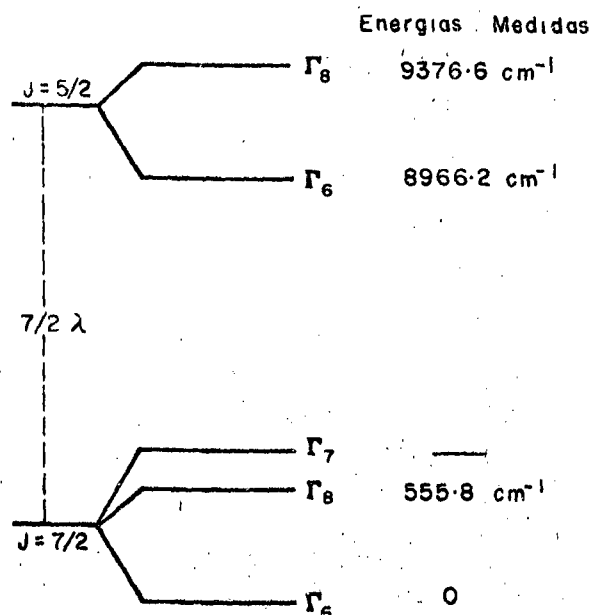


Fig. 5.1.

A posição do nível Γ_7 não foi identificada.

Utilizando-se os cálculos da secção (3.3) e aplicando-os para o caso de um buraco, o espectro observado por Kiss pode ser ajustado a eles tomando-se $\lambda = 2513 \text{ cm}^{-1}$, $b_4 = 45,8 \text{ cm}^{-1}$ e $b_6 = 5,05 \text{ cm}^{-1}$ que serão tomados, no que se segue, como os valores experimentais destes parâmetros para a rede do CaF_2 . Os valores experimentais de b_4 e b_6 para o SrF_2 são respectivamente (67) 40 e $4,2 \text{ cm}^{-1}$.

5.3. Determinação dos Parâmetros b_4 e b_6 por Meio do Campo Cristalino.

Desde que tanto os íons positivos quanto os negativos no CaF_2 ou SrF_2 estão situados em pontos com simetria cúbica ,

não existem momentos de dipolo, quadrupolo ou octopolo induzidos, contanto que os íons tenham a valência normal⁽²⁾. O campo cristalino pode então ser calculado facilmente no modelo de cargas pontuais. Cada sítio M^{++} tem, como vizinhos, 8 F^- à distância $1/2\sqrt{3}a$, 12 M^{++} à distância $\sqrt{2}a$, 24 F^- à distância $1/2\sqrt{11}a$ e 6 M^{++} à distância $2a$ em que $2a$ é aresta da célula unitária^(2,36) ($2a = 5.451 \text{ \AA}$ para CaF_2 e $2a = 5.800 \text{ \AA}$ para SrF_2).

Pelas fórmulas (A 2.7 e A.2.8) do Apêndice (A-2)

$$b_4 = 60 \cdot \frac{e^2}{h c \text{ \AA}} \langle r^4 \rangle / a^5 \cdot \beta_J \Sigma_4 \quad (5.1)$$

$$b_6 = 180 \cdot \frac{e^2}{h c \text{ \AA}} \langle r^6 \rangle / a^7 \cdot \gamma_J \Sigma_6$$

em que b_4 e b_6 são medidos em cm^{-1} se r e a são expressos em angströms, com $e^2/hc \cdot \text{\AA} = 1.614 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$. Os valores β_J e γ_J são tabelados por Stevens (Veja Apêndice A-2) Σ_4 e Σ_6 são coeficientes numéricos que representam somas do tipo $(x_1 + x_2 + \dots + x_n)$ e $(y_1 + y_2 + \dots + y_n)$ em que x_n e y_n representam contribuições das camadas sucessivas de íons. Os valores de x_n e y_n são indicados na tabela (5.1)⁽⁴⁾:

TABELA 5.1.

n	x_n	y_n
1	-0,7983	0,3041
2	0,07734	0,02693
3	0,01911	0,00072
4	-0,02734	-0,00073
Total	-0,7292	0,3310

60.

Por outro lado Σ_4 e Σ_6 são relacionados com as "lattice sum" de Bassani (37) pelas fórmulas (A2-12) do Apêndice A2:

$$\begin{aligned}\Sigma_4 &= - 8 \sqrt{\pi/27} \sqrt{3} \cdot S'_{40} \\ \Sigma_6 &= - 16 \sqrt{\pi/27} \sqrt{39} \cdot S'_{60}\end{aligned}\tag{5.2}$$

Os valores determinados por Bassani são:

$$\sqrt{4\pi/9} S'_{40} = 2.715$$

$$\sqrt{4\pi/9} S'_{60} = - 1.939$$

Para o cálculo dos parâmetros resta o problema dos valores de $\langle r^4 \rangle$ e $\langle r^6 \rangle$ a serem utilizados, o que implica no conhecimento da parte radial das orbitais 4f. Isto é discutido na seção (5-4).

5.4. Funções Atômicas Radiais

A solução da equação de Schrödinger para um sistema que contém um grande número de partículas (elétrons) que interagem não pode ser obtida a não ser de modo aproximado. Uma aproximação comumente utilizada é a do formalismo "de um elétron". Neste formalismo a função de onda total do sistema de elétrons é escolhida de modo a ser uma combinação de funções, cada uma delas envolvendo as coordenadas de apenas um elétron. Isto equivale a dizer que cada elétron vê, em contribuição ao potencial das cargas fixas, somente um potencial médio devido à distribuição de carga dos outros elétrons e se move essencialmente de modo independente através do sistema.

Por meio desta aproximação a solução do problema de

muitos elétrons se reduz a:

1. determinar as equações a serem satisfeitas pelas funções de onda de uma partícula;
2. determinar as soluções destas equações para o sistema em consideração.

A descrição dos sistemas atômicos proposta por Hartree-Fock^(16,38) utiliza-se desta aproximação. Neste esquema de cálculo postula-se a existência dos estados estacionários de cada elétron, μ_i , e a partir deles forma-se o estado global, ψ_e , através de um produto antisimetrizado. A partir de um princípio variacional minimizando a energia global, determinam-se as equações para os estados, μ_i de cada partícula⁽³⁹⁾. Chega-se então na equação de Schrödinger para a orbital de um elétron μ_i na forma⁽⁴⁰⁾:

$$(-\nabla^2 + V_C + V_X) \mu_i = E_i \mu_i \quad (5.3)$$

em que $-\nabla^2$ é o operador de energia cinética; V_C é a energia potencial coulombiana, isto é, a energia potencial de um elétron no campo do núcleo e de todos os elétrons, incluindo ele próprio; V_X é a correção de V_C decorrente do fato de que o elétron não pode agir sobre si mesmo. Este termo é denominado potencial de "exchange". A única maneira de se obterem as funções μ_i é por meio do método auto-consistente em que todas as soluções são determinadas simultaneamente através de um método iterativo.

Dentro de um esquema Hartree-Fock denominado RESTRITO são impostas certas condições às funções μ_i , quando se trata de átomos e íons⁽³⁹⁾:

- a. o estado μ_i é tomado como produto de uma função puramente espacial por uma função spin:

$$\mu_i = \phi_i(\vec{r}_j) \cdot \chi_i(\sigma_j) \quad (5.4)$$

62.

o que implica em um spin fixo, independente das coordenadas espaciais.

b. a função espacial $\phi_i(\vec{r})$ é separável em uma parte radial e outra angular:

$$\phi_i(\vec{r}) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (5.5)$$

em que $R_{nl}(r)$ é independente de m . Isto supõe um potencial central esféricamente simétrico.

c. a função radial $R_{nl}(r)$ independe de spin.

O potencial de "exchange" V_X corresponde a uma correlação entre os elétrons (estatística) imposta pelo princípio de exclusão de Pauli⁽¹⁶⁾. Todavia a teoria de Hartree-Fock não é completa desde que não leva em consideração a correlação coulombiana. Esta correlação é introduzida pelas interações entre os elétrons que tende a mantê-los afastados, tendo um efeito de blindagem sobre eles. Tal correlação foi mostrada ser importante⁽⁴¹⁾.

Devido à complexidade do potencial de "exchange" de Hartree-Fock várias aproximações têm sido propostas para ele. As aproximações mais comuns são baseadas na teoria de um gás de elétron-livres, obedecendo a estatística de Fermi⁽⁴²⁾. Slater⁽⁴³⁾ sugeriu a aproximação

$$V_{XS} = -6 \left[(3/8\pi) \rho(r) \right]^{1/3} \quad (5.6)$$

em que $\rho(r)$ é a densidade de carga em r . Em tal aproximação o potencial de Hartree-Fock é substituído por um potencial médio calculado para um gás de elétrons-livres. Khon e Sham⁽⁴⁴⁾, seguindo a idéia de um trabalho anterior de Gaspar⁽⁴⁵⁾, sugeriram outra aproximação baseada na aplicação do método variacional ao átomo de Thomas-Fermi⁽⁴⁶⁾. Chamando-se V_{XKSG} esta aproximação,

o resultado encontrado foi:

$$V_{\text{XKSG}} = -4 \left[(3/8\pi)\rho(r) \right]^{1/3} = 2/3 V_{\text{XS}} \quad (5.7)$$

Nem V_{XS} nem V_{XKSG} dão resultados que estão em completo acôrdo com os obtidos com o método HF puro ou com a experiência. Os cálculos efetuados⁽⁴⁷⁾ para a comparação das duas aproximações com o potencial HF mostraram que para átomos, pelo menos, o potencial V_{XKSG} produz orbitais que são mais próximas daquelas obtidas das equações de Hartree-Fock, mas os auto-valores de energia, são menores que aqueles baseados na aproximação V_{XS} e que se aproximam mais do cálculo HF. Todavia o potencial V_{XKSG} inclui de alguma forma os efeitos da correlação coulombiana eletrônica⁽³⁹⁾.

Vários autores têm proposto outras correções ao potencial de Slater tendo em mente a correlação eletrônica^(48,49,50). Por outro lado outros autores^(40,51,52) têm feito cálculos para examinar o efeito de se usarem valores diferentes do parâmetro α , escolhido de modo que

$$V_{\text{X}\alpha} = \alpha V_{\text{XS}} \quad (5.8)$$

O parâmetro α é definido de modo que no limite do gás de elétrons livre seu valor é 1. É determinado, para um átomo, minimizando-se, com relação a α , a energia total Hartree-Fock ... $E_{\text{HF}}(\alpha)$ ⁽⁵³⁾.

Isto foi feito por Kmetko⁽⁵²⁾ que encontrou valores de α que variam de átomo para átomo, os valores estando entre 0,6 e 1,0. Seus resultados mostram que para átomos de terra-rara os valores são próximos de 2/3 e para o fluor próximo de 0.85.

Portanto pode ser esperado que os resultados obtidos

64.

para $\langle r^4 \rangle$ e $\langle r^6 \rangle$ para as terras-raras, por meio do operador de Gaspar-Khon-Sham devem ser melhores que os obtidos por meio das equações de Hartree-Fock sem qualquer aproximação para a energia de "exchange" (54).

Burns (4) utiliza no estudo do Tm^{++} em CaF_2 funções de onda determinadas pelo esquema de Freeman-Watson (3). Neste caso as funções de onda são obtidas usando-se a aproximação Hartree-Fock tomando-se como funções base um conjunto de funções analíticas do tipo $r^n e^{-Znr}$. Este esquema difere do esquema de Hermann-Skillman (55) utilizado neste trabalho.

Foi verificado (54) que as funções de onda podem diferir consideravelmente dependendo da escolha do esquema Freeman e Watson ou Hermann-Skillman, e também, da escolha entre os "exchanges" de Slater ou Gaspar-Khon-Sham.

A idéia inicial deste trabalho era o de utilizar funções de onda determinadas a partir dos "exchanges" X_S e X_{GKS} para o F^- e o Tm^{++} . Todavia o programa de Herman e Skillman, como eles mesmos observam, apresenta dificuldades para o cálculo de funções de onda de íons negativos. Desta maneira só foi possível obter para o F^- a função de onda determinada a partir do "exchange" de Slater.

Tais dificuldades do programa podem ser contornadas utilizando-se o procedimento de Watson (56). Todavia isto não foi feito por se julgar ser uma tarefa fora do escopo deste trabalho.

Os valores de $\langle r^4 \rangle$ e $\langle r^6 \rangle$ para a configuração $4f^{13}$ do Tm^{++} , utilizados neste trabalho são os calculados na referência (54).

5.5. Determinação dos Parâmetros b_4 e b_6 por Meio do Campo Ligante.

Pelas expressões (3.19) os valores de b_4 e b_6 podem ser determinados pelo conhecimento das energias ϵ_1 , ϵ_4 e ϵ_5 obtidas no esquema campo forte. Estas energias podem ser determinadas no modelo covalente a partir da expressão (4.13). Seguindo Axe e Burns⁽⁴⁾ consideraram-se apenas as orbitais $2s, 2p\sigma$ e $2p\pi$ dos íons de fluor e apenas a $4f$ do Tm^{++}

Os elementos de matriz H_{ij} que entram na expressão (4.13) são então H_{nn}, H_{pp} e H_{ss} . Os valores para estes elementos de matriz, utilizados neste trabalho, foram os avaliados por Axe e Burns⁽⁴⁾:

a. com base no que é conhecido para os íons trivalentes estimaram $H_{nn} - H_{pp} \approx 100 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$. Admitiram que esta diferença corresponde à energia de transferência de carga⁽²⁶⁾ do complexo, observada experimentalmente. Embora esta correspondência não seja exata este procedimento é justificável em tratamentos empíricos⁽⁵⁷⁾.

b. Consideraram que H_{pp} e H_{ss} para os ligantes F^- não diferissem apreciavelmente para complexos de terras-raras em relação aos valores para os complexos de metais de transição e fixaram $H_{pp} - H_{ss} \approx 200 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$.

c. Fixando as diferenças discutidas em a) e b) variaram H_{nn} e calcularam as contribuições correspondentes devidas à covalência. Avaliaram então o valor de $H_{nn} \approx 70 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$.

Tais valores foram analisados por Freman e Watson⁽⁵⁾ e considerados razoáveis, para as finalidades de um trabalho como o de Axe e Burns.

As integrais de superposição S_{nv} que foram consideradas são as indicadas na Tabela (4.3) e para o seu cálculo elaborou-se um programa de computação (Apêndice A-6). Os valores ob

tidos são os indicados nas Tabelas (5.2) e (5.3). Nestas tabelas as indicações dos "exchanges" referem-se àquelas utilizadas na determinação da parte radial das orbitais 4f do Tm^{++} . Para o F^- o "exchange" utilizado foi sempre o de Slater.

TABELA 5.2.

Integrais de Superposição de grupo - Matriz CaF_2 - ($\times 10^2$)						
	"Exchange" de Slater			"Exchange" de Gaspar-Khon-Sham.		
	Γ_1	Γ_4	Γ_5	Γ_1	Γ_4	Γ_5
$\langle 2s/4f \rangle$	2,24	-1,16	0,000	4,36	-2,25	0,000
$\langle 2p\sigma/4f \rangle$	2,92	-1,51	0,000	5,54	-2,86	0,000
$\langle 2p\pi/4f \rangle$	0,000	0,857	1,92	0,000	1,60	3,58

TABELA 5.3.

Integrais de Superposição de grupo - Matriz SrF_2 ($\times 10^2$)						
	"Exchange" de Slater			"Exchange" de Gaspar-Khon-Sham.		
	Γ_1	Γ_4	Γ_5	Γ_1	Γ_4	Γ_5
$\langle 2s/4f \rangle$	1,67	-0,864	0,000	3,45	-1,78	0,000
$\langle 2p\sigma/4f \rangle$	2,29	-1,18	0,000	4,54	-2,35	0,000
$\langle 2p\pi/4f \rangle$	0,000	0,656	1,47	0,000	1,28	2,85

5.6. Resultados

Os valores, em cm^{-1} , de b_4 e b_6 , experimentais e calculados são mostrados na Tabela(5.4). Nestas tabelas as indicações dos "exchanges" referem-se àqueles utilizados na determinação da parte radial da orbital 4f do Tm^{++} . Para o F^- o "exchange" utilizado foi sempre o de Slater.

TABELA 5.4. - Valores de b_4 e b_6 (em cm^{-1})

Matriz	Param.	Exp.	Modelo iônico						Modo	
			"Exchange" de Slater			"Exchange" Gaspar-Khon-Sham.				"Exchange de Slater"
			1 ^a cama da de íons.	Quatro 1 ^{as} camadas de íons.	"lattice sum"	1 ^a cama da de íons.	Quatro 1 ^{as} camadas de íons.	"lattice sum"		1 ^a c
CaF ₂	b_4	46	15	14	13	26	24	23	14	
	b_6	5,1	0,72	0,78	0,65	2,2	2,4	2,0	2,7	
SrF ₂	b_4	40	11	9,8	9,3	19	17	16	8,2	
	b_6	4,2	0,47	0,51	0,42	1,4	1,5	1,3	1,6	

C A P Í T U L O VICONCLUSÕES

Examinando-se a Tabela 5.4 verifica-se que tanto no caso do modelo iônico quanto no caso do modelo covalente os valores calculados de b_4 e b_6 são extremamente sensíveis ao operador de "exchange" utilizado. O "exchange" de Gaspar-Khon-Sham conduz a bons resultados para o modelo covalente, mas é preciso ser notado que se este "exchange" tivesse sido utilizado também para o ion F^- os resultados obtidos seriam bastante diferentes. Além disso nota-se na tabela 5.4 que na simples passagem do CaF_2 para o SrF_2 o "exchange" de Gaspar-Khon-Sham inverte a posição do valor calculado do parâmetro b_4 em relação ao experimental.

Cabem aqui alguns comentários:

1. É possível explicar os níveis de energia experimentais de alguns ions de terra-rara, em certas matrizes, por meio do modelo iônico, usando-se funções de onda apropriadas^(37,66);

2. O presente trabalho mostra que existe a mesma possibilidade em relação ao modelo covalente;

3. As funções de onda são bastante dependentes da técnica usada para o seu cálculo, por exemplo se se considera o potencial modificado ou o não modificado no método de Herman-Skilman.

Pode-se, portanto, concluir que tanto o modelo iônico quanto o covalente apresentam uma dependência muito grande do conhecimento das funções de onda radiais. Não se pode decidir qual modelo é mais aplicável em vista da incerteza que se tem no conhecimento destas funções. Ambos conduzem a resultados que são meramente qualitativos.

O modelo covalente poderia conduzir a resultados melhores pela consideração de um conjunto mais completo de funções, tendo-se em vista os níveis excitados; todavia isto redundaria em um aumento considerável no tempo de computação.

Além disso, pelo fato destes modelos serem calcados na hipótese de que no caso de um cristal as funções de onda conservam ainda um caráter fortemente atômico, parece-nos evidente que uma formulação teórica correta do problema deve atacar justamente este ponto. Deve-se partir para um método mais potente em que não exista tanta dependência do conhecimento das funções de onda atômicas, e que permita a obtenção de resultados melhores em tempos de computação aceitáveis.

Nesta direção existem trabalhos recentes de Schwarz e Connolly⁽⁵³⁾ e Connolly e Johnson⁽⁵⁸⁾, o que fazemos adotar a aproximação "muffin-tin", largamente utilizada na teoria de sólidos, aplicando então o formalismo de "scattering" múltiplo para o estudo de moléculas. Pelo fato do método não envolver a avaliação de integrais de multi-centros é computacionalmente muito mais rápido que o método de molecular orbital. Este é pelo menos um caminho que se tem para optar na tentativa de obtenção de melhores resultados teóricos.

APÊNDICE A-1

OPERADORES EQUIVALENTES

O cálculo dos elementos de matriz diagonais do campo cristalino pode ser efetuado por meio de um método descrito por Stevens⁽⁵⁹⁾ denominado método dos operadores equivalentes. Tal método é baseado no fato de que no cálculo de elementos de matriz do tipo $\langle A' | Q | A \rangle$ pode-se substituir o operador⁽¹⁵⁾ Q por outro P , que conduz a cálculos mais simples, contanto que os dois operadores se transformem da mesma forma dentro do grupo de ponto em questão. Tal possibilidade é uma decorrência do teorema de Wigner-Eckart^(15,60).

O método de Stevens consiste em se usar um operador O_l^m formado por combinação de operadores momento angular J em substituição ao operador $\langle r^l \rangle Y_l^m(\theta, \phi)$ ⁽⁶⁰⁾, com as mesmas propriedades de rotação dentro do grupo.

Assim, têm-se as equivalências^(20,21):

$$\langle r^4 \rangle Y_4^0 \equiv 1/8 \sqrt{9/4\pi} \beta_J \langle r^4 \rangle \left[35J_Z^4 - 30J(J+1)J_Z^2 + 25J_Z^2 - 6J(J+1) + 3J^2(J+1)^2 \right] = 1/8 \sqrt{9/4\pi} \beta_J \langle r^4 \rangle O_4^0$$

$$\begin{aligned} \langle r^4 \rangle (Y_4^4 + Y_4^{-4}) &\equiv \sqrt{9/4\pi} \sqrt{35/2} \cdot 1/4 \beta_J \langle r^4 \rangle \left[1/2 [J_+^4 + J_-^4] \right] \\ &\equiv \sqrt{9/4\pi} \sqrt{35/2} \cdot 1/4 \beta_J \langle r^4 \rangle O_4^4 \end{aligned}$$

$$\langle r^6 \rangle Y_6^0 \equiv 1/16 \sqrt{13/4\pi} \gamma_J \langle r^6 \rangle \left[231J_Z^6 - 315J(J+1)J_Z^4 + 735J_Z^4 \right]$$

71.

$$+ 105J^2(J+1)^2J^2 - 525J(J+1)J^2 + 294J^2 -$$

$$- 5J^3(J+1)^3 + 40J^2(J+1)^2 - 60J(J+1)] = 1/16 \sqrt{13/4\pi} \gamma_J \langle r^6 \rangle_6^0$$

$$\langle r^6 \rangle (\gamma_6^4 + \gamma_6^{-4}) \cong \sqrt{13/4\pi} \sqrt{7/2} \cdot 3/8 \gamma_J \langle r^6 \rangle 1/4 [(11J^2 - J(J+1) - 38)].$$

$$\therefore (J_+^4 + J_-^4) + (J_+^4 + J_-^4)(11J^2 - J(J+1) - 38)] = \sqrt{13/4\pi} \sqrt{7/2} \cdot 3/8 \gamma_J \langle r^6 \rangle_6^0$$

Utilizando-se estas equivalências, a hamiltoniana equivalente \bar{a} (3.10) é:

$$\mathcal{H}_c = e \left[C_{40} \cdot 1/8 \sqrt{9/4\pi} \beta_J \langle r^4 \rangle (0_4^0 - 50_4^4) + C_{60} \cdot 1/16 \sqrt{13/4\pi} \gamma_J \langle r^6 \rangle (0_6^0 - 21_6^4) \right] \quad (A1.1)$$

ou, com notação de Stevens (59)

$$\mathcal{H}_c = A_{40} \beta_J \langle r^4 \rangle (0_4^0 + 50_4^4) + A_{60} \gamma_J \langle r^6 \rangle (0_6^0 - 21_6^4) \quad (A1.2)$$

ou ainda, com notação de Bleany (2)

$$\mathcal{H}_c = B_4 (0_4^0 + 50_4^4) + B_6 (0_6^0 - 21_6^4) \quad (A1.3)$$

Os coeficientes β_J e γ_J , bem como os elementos de matriz de O_l^m , são tabelados (21,6), (62)

APÊNDICE A-2

PARÂMETROS DO CAMPO CRISTALINO

Considere-se um elétron pertencente a um íon colocado no campo de cargas pontuais distribuídas com simetria cúbica em sua vizinhança (Fig.A2.1).

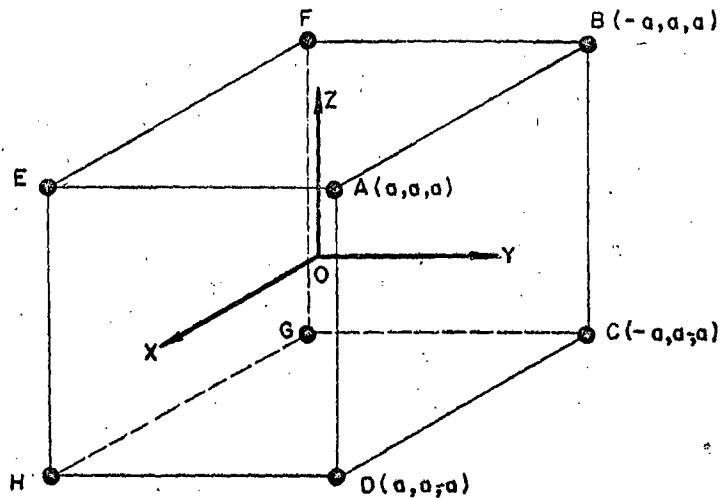


Fig. A2-1

Para o sistema de eixos indicado na figura, sua hamiltoniana pode ser escrita nas formas:

a) em coordenadas esféricas:

$$= e \left\{ \frac{4\pi}{9} S'_{40} \langle r^4 \rangle / d^5 \left[Y_{40} + \sqrt{5/14} (Y_{44} + Y_{4-4}) \right] + \right. \\ \left. + \frac{4\pi}{13} S'_{60} \langle r^6 \rangle / d^7 \left[Y_{60} - \sqrt{7/2} (Y_{64} + Y_{6-4}) \right] \right\}^{(37)}$$

(A2.1)

em que e é a carga do elétron, d é a distância entre o íon cen-

73.

tral e um dos primeiros vizinhos, S'_{40} e S'_{60} são somas que levam em consideração as diversas camadas de íons em torno do íon central e podem ser calculados pelo método de Ewald^(63,64,65). Para simplificar a notação pode-se escrever:

$$\mathcal{H}_c = e \left\{ C_{40} \langle r^4 \rangle \left[Y_{40} + \sqrt{5/14} (Y_{44} + Y_{4-4}) \right] + C_{60} \langle r^6 \rangle \left[Y_{60} - \sqrt{7/2} (Y_{64} + Y_{6-4}) \right] \right\}^{(66)} \quad (A2.2)$$

Por outro lado, podemos escrever simplesmente:

$$\mathcal{H}_c = C_{40} \langle r^4 \rangle \left[Y_{40} + \sqrt{5/14} (Y_{44} + Y_{4-4}) \right] + C_{60} \langle r^6 \rangle \left[Y_{60} - \sqrt{7/2} (Y_{64} + Y_{6-4}) \right] \quad (A2.3)$$

em que $C_{40} \langle r^4 \rangle = e^2 \times 10^8 / hC \cdot 4\pi/9 S'_{40} \langle r^4 \rangle / d^5$ e

$$C_{60} \langle r^6 \rangle = e^2 \times 10^8 / hC \cdot 4\pi/13 S'_{60} \langle r^6 \rangle / d^7$$

serão medidos em unidades de cm^{-1} se r e d são medidos em angströms, as cargas tendo como unidade $|e|$, com

$$e^2 \times 10^8 / hC = 1.1614 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$$

b) em termos de operadores equivalentes: ⁽²⁾

$$\mathcal{H}_c = \beta_J \langle r^4 \rangle / a^5 \Sigma_4 (O_{40} + 5 O_{44}) + \gamma_J \langle r^6 \rangle / a^7 (O_{60} - 21 O_{64}) \Sigma_6 \quad (A2.4)$$

em que β_J e γ_J são os coeficientes definidos e tabelados por Stevens⁽⁶¹⁾; $2a$ é a aresta da célula unitária; O_{lm} são os operadores de spin; Σ_4 e Σ_6 são somas que levam em consideração as contribuições das camadas sucessivas dos íons vizinhos e que podem ser determinadas pelo método de Ewald.

Para simplificar a notação pode-se escrever:

$$\mathcal{H}_c = \beta_J A_{40} \langle r^4 \rangle (0_{40} + 50_{44}) + \gamma_J A_{60} \langle r^6 \rangle (0_{60} - 210_{64}) \quad (2)$$

em que A_{40} e A_{60} são coeficientes definidos por Kiss⁽⁵⁹⁾, ou ainda

$$\mathcal{H}_c = B_4 (0_{40} + 50_{44}) + B_6 (0_{60} - 210_{64}) \quad (A2.6)$$

Ainda, como foi feito anteriormente, se escrevermos nas formas:

$$B_4 = e^2/hc \cdot 10^8 \beta_J \langle r^4 \rangle / a^5 \Sigma_4 \quad e \quad (A2.7)$$

$$B_6 = e^2/hc \cdot 10^8 \gamma_J \langle r^6 \rangle / a^7 \Sigma_6$$

B_4 e B_6 serão medidos em cm^{-1} .

Alguns autores^(2,67) preferem trabalhar com as quantidades $b_4 = 60 B_4$ e $b_6 = 180 B_6$ (A2.8)

Os valores de β_J e γ_J apropriados para um elétron na camada 4f fornecidos por Stevens são:

$$\beta_J = 2/45.11 \quad (A2.9)$$

$$\gamma_J = -4/9.13.33$$

As relações entre os diversos coeficientes que aparecem acima - podem ser obtidos usando-se as relações^(9,20):

$$\begin{aligned} -|e| C_{40} &= 8 \sqrt{4\pi/9} A_{40} \\ -|e| C_{60} &= 16 \sqrt{4\pi/9} A_{60} \end{aligned} \quad (A2.10)$$

Destas relações seguem-se:

$$\Sigma_4 = - 8 \sqrt{\pi/27} \sqrt{3} S'_{40}$$

(A2.11)

$$\Sigma_6 = - 16 \sqrt{\pi/27} \sqrt{39} S'_{60}$$

$$- |e| C_{40} \langle r^4 \rangle = + 22 \sqrt{\pi} b_4$$

(A2.12)

$$- |e| C_{60} \langle r^6 \rangle = - 66/5 \sqrt{13} \pi b_6$$

APÊNDICE A-3

INTERAÇÃO SPIN-ÓRBITA^(9,14)

O momento angular intrínseco do elétron (spin) dá origem a um dipolo magnético. Por outro lado o movimento orbital do elétron também produz um dipolo magnético. É possível pois que apareça uma interação entre estes dipolos que é denominada interação spin-órbita. Este fato está estreitamente relacionado com efeitos relativísticos. A hamiltoniana⁽¹⁸⁾ desta perturbação é dada por⁽¹⁴⁾

$$\mathcal{H}_{so} = \sum_i \lambda(r_i) \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i \quad (\text{A3.1})$$

em que a soma é sobre todos os elétrons em consideração e

$$\lambda_i(r_i) = \hbar^2 / 2m^2 c^2 \quad 1/r_i (\partial U(r) / \partial r)_{r_i} \quad (\text{A3.2})$$

em que $U(r)$ é o potencial em que os elétrons se movem.

A interação (A3.1) é válida somente quando o campo em que os elétrons se movem tem simetria esférica⁽¹⁴⁾. Todavia ela é comumente usada naquela forma mesmo quando o sistema de elétrons pertence a um íon localizado dentro de um cristal. O que se faz é considerar a forma de (A3.1) e incorporar os desvios da simetria esférica no parâmetro ajustável λ ⁽¹⁴⁾.

Com estas idéias pode-se então definir para íons de terra-rara⁽⁹⁾:

$$\lambda = \int f_3(r)^2 \frac{1}{r} \frac{\partial U}{\partial r} r^2 dr \quad \times \quad \frac{\hbar^2}{2m^2 c^2} \quad (\text{A3.3})$$

77.

em que $f_3(r)$ é a função radial para elétrons 4f.

Considerando-se então que (A3.1) tem simetria esférica, as funções de ordem zero que diagonalizam a interação spin-órbita em 1ª ordem⁽¹⁰⁾ pertencem ao grupo esférico e que para o caso de um elétron f são definidas no Apêndice A-5. É usual considerar-se somente a perturbação em 1ª ordem para a interação spin-órbita⁽¹⁴⁾.

Além disso, já que se interessa pelos elementos diagonais da interação spin-órbita, pode-se escrever⁽⁹⁾:

$$H_{so} = A \vec{L} \cdot \vec{S} \quad (A3.4)$$

que é um operador equivalente a (A3.1) com

$$\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i, \quad \vec{S} = \sum_i \vec{s}_i, \quad A = \lambda/N_e \quad (A3.5)$$

em que N_e é o número de elétrons 4f em consideração.

O efeito da interação spin-órbita é dividir os termos⁽²³⁾ (L, S) em $2S + 1$ (se $S < L$) ou $2L + 1$ (se $S > L$) novos níveis de energia, chamados multipletos, caracterizados por J , com

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$

A degenerescência dos termos é parcialmente levantada e cada multipletto fica $2J + 1$ vezes degenerado.

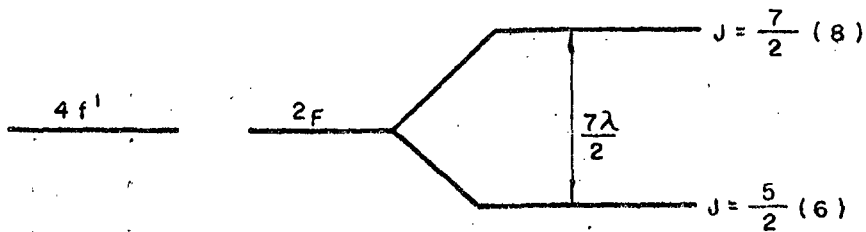
As energias dos níveis dos multipletos são então⁽⁹⁾:

$$E_J = A/2 [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)] \quad (A3.6)$$

Uma regra empírica⁽⁴⁶⁾ fornece o nível de mais baixa energia do multipletto:

Para os estados normais do átomo ($\lambda > 0$), se a configuração eletrônica é tal que a camada incompleta não contém mais que a metade do número máximo dos elétrons desta camada então o J que corresponde ao nível mais baixo é $J = |L-S|$. Se a camada incompleta contém mais da metade, $J = L+S$.

Para um elétron f ($L = 3$ e $S = 1/2$) tem-se, pela regra triangular⁽¹⁵⁾, $J = 7/2$ e $J = 5/2$ e os níveis são como os indicados abaixo:



APÊNDICE A-4

COEFICIENTES DE CLEBSCH-GORDAN (15,17,68)

Sejam α_i as funções base de uma representação irredutível Γ_α , e β_j as de outra Γ_β .

A representação produto $\Gamma = \Gamma_\alpha \times \Gamma_\beta$ é em geral redutível tendo como função de base $\alpha_i \beta_j$. Suponha-se que:

$$\Gamma_\alpha \cdot \Gamma_\beta = \Gamma = \Gamma_1 + \Gamma_2 + \dots + \Gamma_n$$

em que Γ_i são representações irredutíveis.

Existe uma transformação unitária⁽⁴⁾ que reduz a representação $\Gamma_\alpha \cdot \Gamma_\beta$ nas Γ_n cujos elementos, por definição, são os coeficientes de Clebsch-Gordan $(\Gamma_\alpha \Gamma_\beta \Gamma_n | ijK)$ em que o índice K se refere a K -ésima função da base da representação irredutível Γ_n . Tem-se então

$$\gamma_{nK} = \sum_{i,j} (\Gamma_\alpha \Gamma_\beta \Gamma_n | ijK) \alpha_i \beta_j = K\text{-ésima função da base de } \Gamma_n \quad (\text{A4.1})$$

Suponha-se por exemplo que se queira determinar as funções base das representações J a que se reduz o produto $J_1 \cdot J_2$ de representações do momento angular. Tais funções base são da forma⁽¹⁵⁾:

$$|J_1 J_2 JM\rangle = \sum_{M_1, M_2} \langle J_1 J_2 J | M_1 M_2 M \rangle |J_1 M_1\rangle |J_2 M_2\rangle \quad (\text{A4.2})$$

os coeficientes de Clebsch-Gordan $\langle J_1 J_2 J | M_1 M_2 M \rangle$ gozam, entre outras, das propriedades:

80.

- a) são reais;
 b) são nulos a menos que $M_1 + M_2 = M$ e

$$|J_1 - J_2| \leq J \leq J_1 + J_2 \text{ (regra triangular)}$$

$$\begin{aligned} \text{c) } \langle J_1 J_2 J | M_1 M_2 M \rangle &= (-1)^{J_1 + J_2 - J} \langle J_2 J_1 J | M_2 M_1 M \rangle \\ &= (-1)^{J_1 + J_2 - J} \langle J_1 J_2 J | -M_1 - M_2 - M \rangle \end{aligned}$$

Os coeficientes de Clebsch-Gordan podem ser obtidos por meio de fórmulas gerais e são tabelados em vários casos importantes. Todavia podem ser calculados facilmente em casos específicos sem a utilização de fórmulas gerais que são de uso incômodo. Por exemplo, suponha-se que se queira determinar os coeficientes para $J_1 = 4$, $J_2 = 3$ e $J = 3$.

Lembrando-se da definição dos coeficientes e de suas propriedades b) pode-se escrever:

$$\begin{aligned} |33\rangle &= A|44\rangle|3-1\rangle + B|43\rangle|30\rangle + C|42\rangle|31\rangle + D|41\rangle|32\rangle \\ &\quad + E|40\rangle|33\rangle \end{aligned}$$

Aplicando-se agora o operador $J_+^{(15)}$ tem-se:

$$\begin{aligned} J_+ |33\rangle = 0 &= A\sqrt{12} |44\rangle|30\rangle + B\sqrt{8} |44\rangle|30\rangle + B\sqrt{12} |43\rangle|31\rangle \\ &\quad + C\sqrt{14} |43\rangle|31\rangle + C\sqrt{10} |42\rangle|32\rangle + D\sqrt{18} |42\rangle|32\rangle \\ &\quad + D\sqrt{6} |41\rangle|33\rangle + E\sqrt{20} |41\rangle|33\rangle \end{aligned}$$

Desta equação e com a condição de normalização⁽¹⁵⁾ $A^2 + B^2 + C^2 + D^2 + E^2 = 1$, determinam-se os valores dos coeficientes podendo-se escrever:

$$\begin{aligned}
 |33\rangle = & \sqrt{7/33} |44\rangle |3-1\rangle - \sqrt{7/22} |43\rangle |30\rangle + \sqrt{3/11} |43\rangle |31\rangle - \\
 & - \sqrt{5/33} |41\rangle |32\rangle + \sqrt{1/22} |40\rangle |33\rangle
 \end{aligned} \tag{A4.3}$$

tendo sido feita uma escolha de fase tomando-se $A > 0$.

Desta forma ficam determinados os coeficientes:

$$\langle 433 | 4-13 \rangle, \langle 433 | 303 \rangle, \langle 433 | 213 \rangle, \langle 433 | 123 \rangle \text{ e } \langle 433 | 033 \rangle.$$

Os outros coeficientes podem ser obtidos pela aplicação sucessiva do operador $\mathcal{L}^{(15)}$ à expansão (A4.3).

Abaixo estão relacionados os coeficientes para os casos de $(J = 3, J_1 = 4, J_2 = 3)$ e $(J = 3, J_1 = 6, J_2 = 3)$ entre os quais estão os utilizados neste trabalho. A notação utilizada é: $\langle J M | J_1 M_1 | J_2 M_2 \rangle = \langle J_1 J_2 J | M_1 M_2 M \rangle$ por ser mais cômoda:

$$\underline{J = 3, \quad J_1 = 4, \quad J_2 = 3}$$

$\langle 33 44 3-1 \rangle$	$= \langle 3-3 4-4 31 \rangle = \sqrt{7/33}$
$\langle 33 43 30 \rangle$	$= \langle 3-3 4-3 30 \rangle = -\sqrt{7/22}$
$\langle 33 42 31 \rangle$	$= \langle 3-3 4-2 3-1 \rangle = \sqrt{3/11}$
$\langle 33 41 32 \rangle$	$= \langle 3-3 4-1 3-2 \rangle = -\sqrt{5/33}$
$\langle 33 40 33 \rangle$	$= \langle 3-3 40 3-3 \rangle = \sqrt{1/22}$
$\langle 32 44 3-2 \rangle$	$= \langle 3-2 4-4 32 \rangle = \sqrt{35/99}$
$\langle 32 43 3-1 \rangle$	$= \langle 3-2 4-3 31 \rangle = -\sqrt{7/99}$
$\langle 32 42 30 \rangle$	$= \langle 3-2 4-2 30 \rangle = -\sqrt{1/66}$
$\langle 32 41 31 \rangle$	$= \langle 3-2 4-1 3-1 \rangle = 4/\sqrt{99}$
$\langle 32 40 32 \rangle$	$= \langle 3-2 40 3-2 \rangle = -7/\sqrt{198}$
$\langle 32 4-1 33 \rangle$	$= \langle 3-2 41 3-3 \rangle = \sqrt{5/33}$
$\langle 31 44 3-3 \rangle$	$= \langle 3-1 4-4 33 \rangle = \sqrt{7/33}$
$\langle 31 43 3-2 \rangle$	$= \langle 3-1 4-3 32 \rangle = \sqrt{7/99}$
$\langle 31 41 30 \rangle$	$= \langle 3-1 4-1 30 \rangle = \sqrt{5/66}$
$\langle 31 40 31 \rangle$	$= \langle 3-1 40 3-1 \rangle = 1/\sqrt{198}$
$\langle 31 42 3-1 \rangle$	$= \langle 3-1 4-2 31 \rangle = -2/\sqrt{5/99}$

82.

$$\begin{array}{lll}
 \langle 31 | 4-1 | 32 \rangle & = \langle 3-1 | 41 | 3 \rangle & = -4/\sqrt{99} \\
 \langle 31 | 4-2 | 33 \rangle & = \langle 3-1 | 42 | 3-3 \rangle & = 3/\sqrt{33} \\
 \langle 30 | 43 | 3-3 \rangle & = \langle 30 | 4-3 | 33 \rangle & = \sqrt{7/22} \\
 \langle 30 | 42 | 3-2 \rangle & = \langle 30 | 4-2 | 32 \rangle & = -1/\sqrt{66} \\
 \langle 30 | 41 | 3-1 \rangle & = \langle 30 | 4-1 | 31 \rangle & = -\sqrt{5/66} \\
 \langle 30 | 40 | 30 \rangle & & = \sqrt{2/22}
 \end{array}$$

$$\underline{J = 3, \quad J_1 = 6, \quad J_2 = 3}$$

$$\begin{array}{lll}
 \langle 33 | 66 | 3-3 \rangle & = \langle 3-3 | 6-6 | 33 \rangle & = \sqrt{7/13} \\
 \langle 33 | 65 | 3-2 \rangle & = \langle 3-3 | 6-5 | 32 \rangle & = -\sqrt{7/26} \\
 \langle 33 | 64 | 3-1 \rangle & = \langle 3-3 | 6-4 | 31 \rangle & = \sqrt{35/22.13} \\
 \langle 33 | 63 | 30 \rangle & = \langle 3-3 | 6-3 | 30 \rangle & = -\sqrt{7/11.13} \\
 \langle 33 | 62 | 31 \rangle & = \langle 3-3 | 6-2 | 3-1 \rangle & = \sqrt{7/13.33} \\
 \langle 33 | 61 | 32 \rangle & = \langle 3-3 | 6-1 | 3-2 \rangle & = -\sqrt{7/4.13.33} \\
 \langle 33 | 60 | 33 \rangle & = \langle 3-3 | 6 0 | 3-3 \rangle & = 1/\sqrt{4.13.33} \\
 \langle 32 | 65 | 3-3 \rangle & = \langle 3-2 | 6-5 | 33 \rangle & = \sqrt{7/26} \\
 \langle 32 | 64 | 3-2 \rangle & = \langle 3-2 | 6-4 | 32 \rangle & = -\sqrt{42/13.11} \\
 \langle 32 | 63 | 3-1 \rangle & = \langle 3-2 | 6-3 | 31 \rangle & = \sqrt{7.9/2.11.13} \\
 \langle 32 | 62 | 30 \rangle & = \langle 3-2 | 6-2 | 30 \rangle & = -\sqrt{7.8/3.11.13} \\
 \langle 32 | 61 | 31 \rangle & = \langle 3-2 | 6-1 | 3-1 \rangle & = \sqrt{7.5/4.11.13} \\
 \langle 32 | 60 | 32 \rangle & = \langle 3-2 | 60 | 3-2 \rangle & = -\sqrt{3/11.13} \\
 \langle 32 | 6-1 | 33 \rangle & = \langle 3-2 | 61 | 3-3 \rangle & = \sqrt{7/11.12.13} \\
 \langle 31 | 64 | 3-3 \rangle & = \langle 3-1 | 6-4 | 33 \rangle & = \sqrt{7.5/2.11.13} \\
 \langle 31 | 63 | 3-2 \rangle & = \langle 3-1 | 6-3 | 32 \rangle & = -\sqrt{7.9/2.11.13} \\
 \langle 31 | 62 | 3-1 \rangle & = \langle 3-1 | 6-2 | 31 \rangle & = \sqrt{7.5/11.13} \\
 \langle 31 | 63 | 3-2 \rangle & = \langle 3-1 | 6-3 | 32 \rangle & = -\sqrt{7.9/2.11.13} \\
 \langle 31 | 62 | 3-1 \rangle & = \langle 3-1 | 6-2 | 31 \rangle & = \sqrt{7.5/11.13} \\
 \langle 31 | 61 | 30 \rangle & = \langle 3-1 | 6-1 | 30 \rangle & = -\sqrt{7.25/6.11.13} \\
 \langle 31 | 60 | 31 \rangle & = \langle 3-1 | 60 | 3-1 \rangle & = \sqrt{25.3/4.11.13} \\
 \langle 31 | 6-1 | 32 \rangle & = \langle 3-1 | 61 | 3-2 \rangle & = -\sqrt{7.5/4.11.13} \\
 \langle 31 | 6-2 | 33 \rangle & = \langle 3-1 | 62 | 3-3 \rangle & = \sqrt{7/3.11.13} \\
 \langle 30 | 63 | 3-3 \rangle & = \langle 30 | 6-3 | 33 \rangle & = \sqrt{7/11.13} \\
 \langle 30 | 62 | 3-2 \rangle & = \langle 30 | 6-2 | 32 \rangle & = -\sqrt{112/6.11.13} \\
 \langle 30 | 61 | 3-1 \rangle & = \langle 30 | 6-1 | 31 \rangle & = \sqrt{175/6.11.13} \\
 \langle 30 | 60 | 30 \rangle & & = -20/\sqrt{11.12.13}
 \end{array}$$

$$\underline{J = 5/2, \quad J_1 = 3, \quad J_2 = 1/2}$$

$$\begin{aligned} \langle 5/2 \ 5/2 | 33 | 1/2 - 1/2 \rangle &= - \langle 5/2 - 5/2 | 3 - 3 | 1/2 \ 1/2 \rangle = - \sqrt{6/7} \\ \langle 5/2 \ 5/2 | 32 | 1/2 \ 1/2 \rangle &= - \langle 5/2 - 5/2 | 3 - 2 | 1/2 - 1/2 \rangle = 1/\sqrt{7} \\ \langle 5/2 \ 3/2 | 32 | 1/2 - 1/2 \rangle &= - \langle 5/2 - 3/2 | 3 - 2 | 1/2 \ 1/2 \rangle = - \sqrt{5/7} \\ \langle 5/2 \ 3/2 | 31 | 1/2 \ 1/2 \rangle &= - \langle 5/2 - 3/2 | 3 - 1 | 1/2 - 1/2 \rangle = \sqrt{2/7} \\ \langle 5/2 \ 1/2 | 31 | 1/2 - 1/2 \rangle &= - \langle 5/2 - 1/2 | 3 - 1 | 1/2 - 1/2 \rangle = - \sqrt{2/7} \\ \langle 5/2 \ 1/2 | 30 | 1/2 \ 1/2 \rangle &= - \langle 5/2 - 1/2 | 3 \ 0 | 1/2 - 1/2 \rangle = \sqrt{3/7} \end{aligned}$$

$$\underline{J = 7/2, \quad J_1 = 3, \quad J_2 = 1/2}$$

$$\begin{aligned} \langle 7/2 \ 7/2 | 33 | 1/2 \ 1/2 \rangle &= \langle 7/2 - 7/2 | 3 - 3 | 1/2 - 1/2 \rangle = 1 \\ \langle 7/2 \ 5/2 | 33 | 1/2 - 1/2 \rangle &= \langle 7/2 - 5/2 | 3 - 3 | 1/2 - 1/2 \rangle = 1/\sqrt{7} \\ \langle 7/2 \ 5/2 | 32 | 1/2 \ 1/2 \rangle &= \langle 7/2 - 5/2 | 3 - 2 | 1/2 - 1/2 \rangle = \sqrt{6/7} \\ \langle 7/2 \ 3/2 | 32 | 1/2 - 1/2 \rangle &= \langle 7/2 - 3/2 | 3 - 2 | 1/2 - 1/2 \rangle = \sqrt{2/7} \\ \langle 7/2 \ 3/2 | 31 | 1/2 \ 1/2 \rangle &= \langle 7/2 - 3/2 | 3 - 1 | 1/2 - 1/2 \rangle = \sqrt{5/7} \\ \langle 7/2 \ 1/2 | 31 | 1/2 - 1/2 \rangle &= \langle 7/2 - 1/2 | 3 - 1 | 1/2 \ 1/2 \rangle = \sqrt{3/7} \\ \langle 7/2 \ 1/2 | 30 | 1/2 \ 1/2 \rangle &= \langle 7/2 - 1/2 | 3 \ 0 | 1/2 - 1/2 \rangle = 2/\sqrt{7} \end{aligned}$$

APÊNDICE A-5

FUNÇÕES BASE $|j m\rangle$ DAS REPRESENTAÇÕESJ=5/2 e J=7/2 DO GRUPO R₃.

Levando-se em consideração os coeficientes de Clebsch-Gordan tabelados no Apêndice(A-4) tem-se:

J = 5/2

$$\begin{aligned}
 |5/2 \ 5/2\rangle &= \frac{1}{\sqrt{7}} |32\rangle |1/2 \ 1/2\rangle - \frac{\sqrt{6}}{\sqrt{7}} |33\rangle |1/2 - 1/2\rangle \\
 |5/2 \ 3/2\rangle &= \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{7}} |31\rangle |1/2 \ 1/2\rangle - \frac{\sqrt{5}}{\sqrt{7}} |32\rangle |1/2 - 1/2\rangle \\
 |5/2 \ 1/2\rangle &= \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{7}} |30\rangle |1/2 \ 1/2\rangle - \frac{2}{\sqrt{7}} |31\rangle |1/2 - 1/2\rangle \\
 |5/2 - 1/2\rangle &= \frac{2}{\sqrt{7}} |3-1\rangle |1/2 \ 1/2\rangle - \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{7}} |30\rangle |1/2 - 1/2\rangle \\
 |5/2 - 3/2\rangle &= \frac{\sqrt{5}}{\sqrt{7}} |3-2\rangle |1/2 \ 1/2\rangle - \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{7}} |3-1\rangle |1/2 - 1/2\rangle \\
 |5/2 - 5/2\rangle &= \frac{\sqrt{6}}{\sqrt{7}} |3-3\rangle |1/2 \ 1/2\rangle - \frac{1}{\sqrt{7}} |3-2\rangle |1/2 - 1/2\rangle
 \end{aligned}$$

J = 7/2

$$\begin{aligned}
 |7/2 \ 7/2\rangle &= |33\rangle |1/2 \ 1/2\rangle \\
 |7/2 \ 5/2\rangle &= \frac{\sqrt{6}}{\sqrt{7}} |32\rangle |1/2 \ 1/2\rangle + \frac{1}{\sqrt{7}} |33\rangle |1/2 - 1/2\rangle \\
 |7/2 \ 3/2\rangle &= \frac{\sqrt{5}}{\sqrt{7}} |31\rangle |1/2 \ 1/2\rangle + \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{7}} |32\rangle |1/2 - 1/2\rangle \\
 |7/2 \ 1/2\rangle &= \frac{2}{\sqrt{7}} |30\rangle |1/2 \ 1/2\rangle + \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{7}} |31\rangle |1/2 - 1/2\rangle \\
 |7/2 - 1/2\rangle &= \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{7}} |3-1\rangle |1/2 \ 1/2\rangle + \frac{2}{\sqrt{7}} |30\rangle |1/2 - 1/2\rangle \\
 |7/2 - 3/2\rangle &= \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{7}} |3-2\rangle |1/2 \ 1/2\rangle + \frac{\sqrt{5}}{\sqrt{7}} |3-1\rangle |1/2 - 1/2\rangle \\
 |7/2 - 5/2\rangle &= \frac{1}{\sqrt{7}} |3-3\rangle |1/2 \ 1/2\rangle + \frac{\sqrt{6}}{\sqrt{7}} |3-2\rangle |1/2 - 1/2\rangle \\
 |7/2 - 7/2\rangle &= |3-3\rangle |1/2 \ -1/2\rangle
 \end{aligned}$$

APÊNDICE A-6

PROGRAMA DE COMPUTAÇÃO PARA CÁLCULO
DAS INTEGRAIS DE SUPERPOSIÇÃO

Uma integral de superposição é da forma:

$$S_{ij} = \int \psi_i^* \psi_j d\tau$$

em que as funções ψ são da forma:

$$\psi = f(r) \cdot Y_{\ell}^m(\theta, \phi) = f(r) \cdot \sqrt{\frac{2\ell+1}{4\pi} \frac{(\ell-m)!}{(\ell+m)!}} \cdot P_{\ell}^m(\cos\theta) \cdot e^{im\phi} \cdot (-1)^m \quad (\text{A6.1})$$

se se utiliza a convenção de fase de Condon-Shortley, para $m \geq 0$.

Suponha-se a situação da figura (A6.1) em que são mostrados os centros de dois íons 1 e 2 separados pela distância

R_{α} :

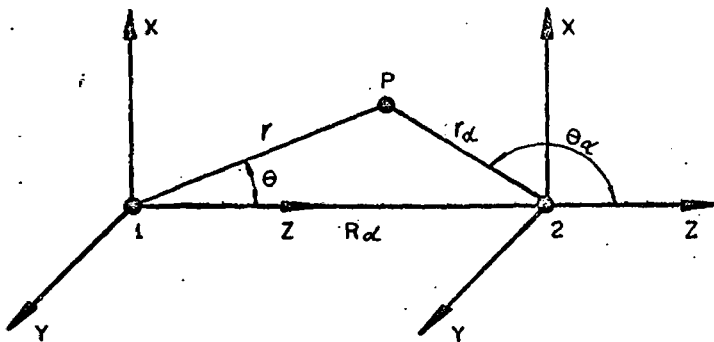


Fig. A6-1

A integral de superposição então fica:

$$S_{ij} = \int f_1(r) \cdot (Y_{\ell_1}^{m_1}(\theta, \phi))^* \cdot f_2(r_\alpha) \cdot Y_{\ell_2}^{m_2}(\theta_\alpha, \phi) \cdot r^2 \sin\theta dr d\theta d\phi. \quad (A6.2)$$

Esta integral é nula para $m_1 \neq m_2$.

Integrando-se (A6.2) em ϕ , chega-se a :

$$S_{ij} = C(1) \cdot C(2) / 2 \int f_1(r) P_{\ell_1}^m(\cos\theta) f_2(r_\alpha) P_{\ell_2}^m(\cos\theta_\alpha) r^2 \sin\theta d\theta d\theta_\alpha \quad (A6.3)$$

$$\text{em que } C(i) = \sqrt{(\ell_i - m)! / (\ell_i + m)!} \sqrt{2\ell_i + 1} \quad (A6.4)$$

As funções de onda radiais são fornecidas pelo programa de Herman-Skillman^(4,5) na forma $F(r) = r f(r)$ e em pontos de uma rede em \underline{r} constituída de 441 pontos.

O programa para cálculo da integral (A6.3) foi elaborado de modo a receber as funções radiais geradas pelo programa (H-S).

Os polinômios associados de Legendre $P_\ell^m(\cos\theta)$ são calculados em pontos de uma rede em θ constituída de 121 pontos e fazem parte da leitura do programa.

A integral (A6.3) é calculada pelo método numérico de Newton-Cotes⁽⁶⁹⁾ para 6 pontos. Este é o mesmo método usado no programa H-S.

A integração é efetuada fixando-se o valor de \underline{r} para um ponto da rede em \underline{r} , fazendo-se a integração em θ com este varrendo os pontos da sua rede. Em seguida realiza-se a integração em θ_α fazendo-se este varrer os pontos de sua rede.

As variáveis utilizadas no programa são:

- N - número total de orbitais consideradas, incluindo a do íon central e as do íon ligante.
- RALFA - distância entre os dois íons em unidade de raio de Bohr (Veja Figura A6.1).
- NREDE - número de pontos da rede radial.
- NTETA - número de pontos da rede angular.
- JJ - variável que permite tomar a rede radial de maneira mais "fina" ou mais "grossa". Se $JJ=1$ considera-se a rede como é gerada (número de pontos = NREDE). Se $JJ=2$, a rede é tomada de dois em dois pontos e assim por diante.
- NN - variável que cumpre em relação à rede angular o mesmo papel que JJ em relação à radial.
- MMMM - variável igual a $8/JJ$.
- NLZ(I) - número que especifica a orbital, tomada igual a $(100n + 10\ell)$ em que n é o número quântico principal e ℓ o número quântico do momento angular.
- XL - valor do número quântico ℓ .
- EE - auto-valor da energia ($E_{n\ell}$)
- WWNL - número de ocupação (número de elétrons na camada incompleta).
- KKK(I) - último ponto da rede que é considerado para o tabelamento da função de onda que sai do programa H-S.

88.

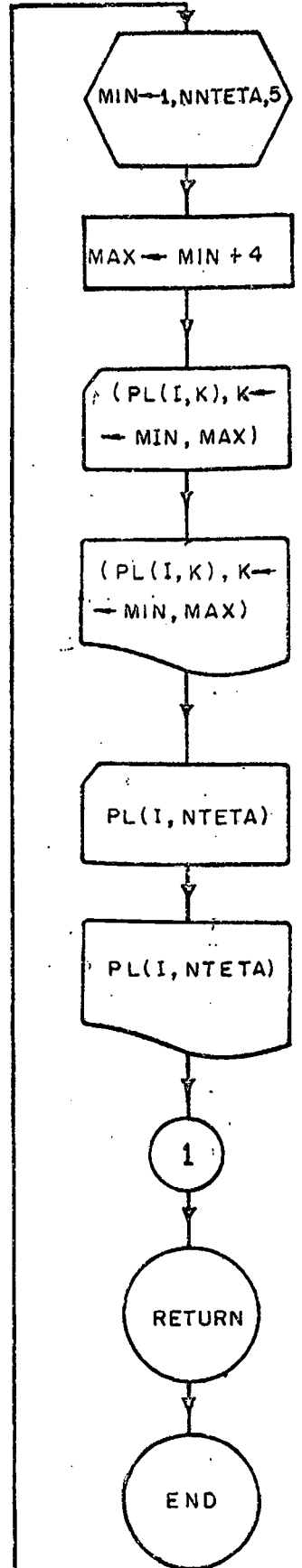
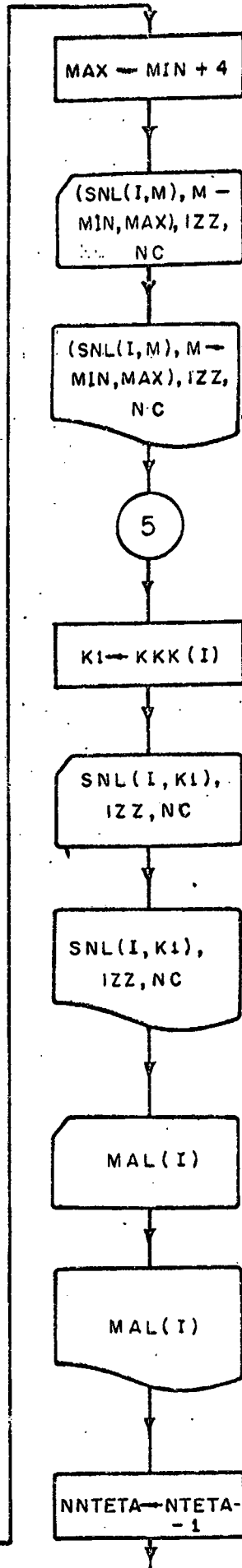
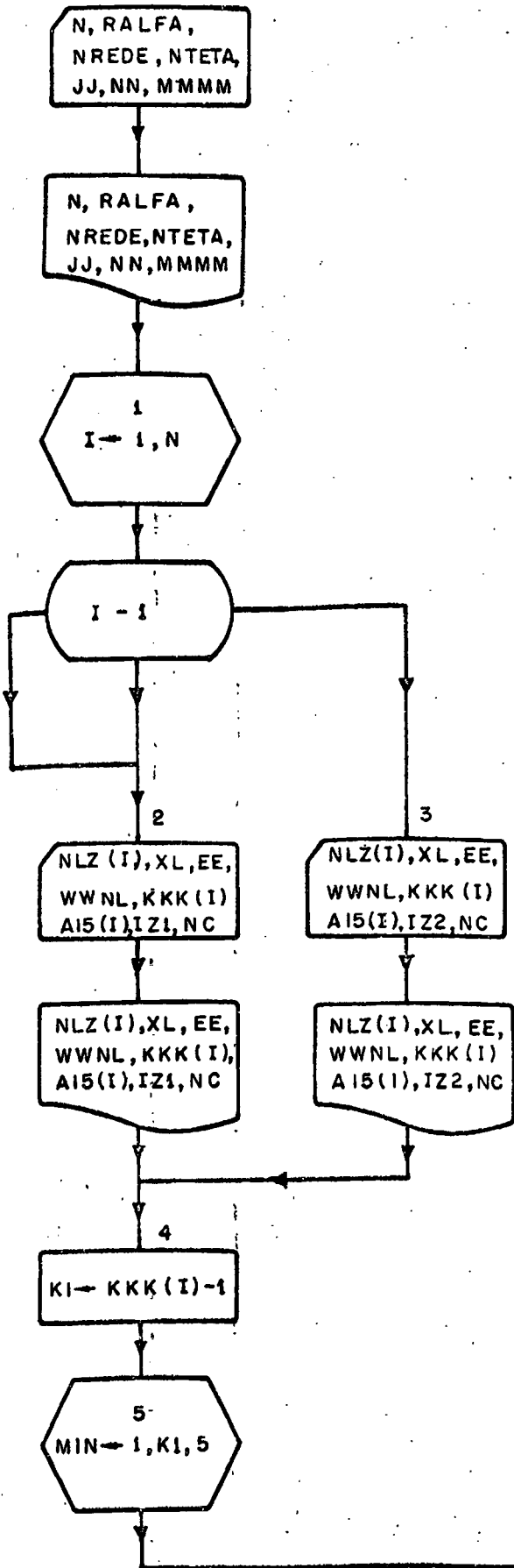
- IZ1 - número atômico do íon central.
- IZ2 - número atômico do íon ligante.
- SNL(I,N) - função radial multiplicada por r (I=1 para o íon central, etc., M=1, ..., KKK(I)).
- AI5(I) - valor de SNL(I,N) dividida por $r^{\ell+1}$, no ponto $r = 0$.
- MAL(I) - valor de m_{ℓ} para a orbital (I=1, corresponde ao íon central, etc.).
- PL(I,K) - polinômio associado de Legendre (I=1 corresponde ao íon central, etc.), K=1, ..., NTETA).
- X(I) - rede radial adimensional (I=1, ..., NREDE).
- CZUM - fator que dá a dimensão da rede radial para o íon central (Ver referência 55).
- CZDOIS - fator que dá a dimensão da rede radial para o íon ligante (Ver referência 55).
- TETA(I) - rede angular em radianos (I = 1, ..., NTETA).
- LM(I) - momento angular da orbital (I=1 corresponde ao íon central, etc.).
- C(I) - coeficiente definidos em (A6.4).
- RPEQ(J) - valor de r (Veja a figura A6.1).
- RPEQA(K) - valor de r_{α} (Veja a figura A6.1).

- PLINT - polinômio associado de Legendre interpolado.
- FRADIA(LL) - função integranda de TETA, para cada RPEQ(J).
- FINTR(JJJ) - integral de FRADIA(LL) em TETA.
- OVERLA(1) - integral de superposição.

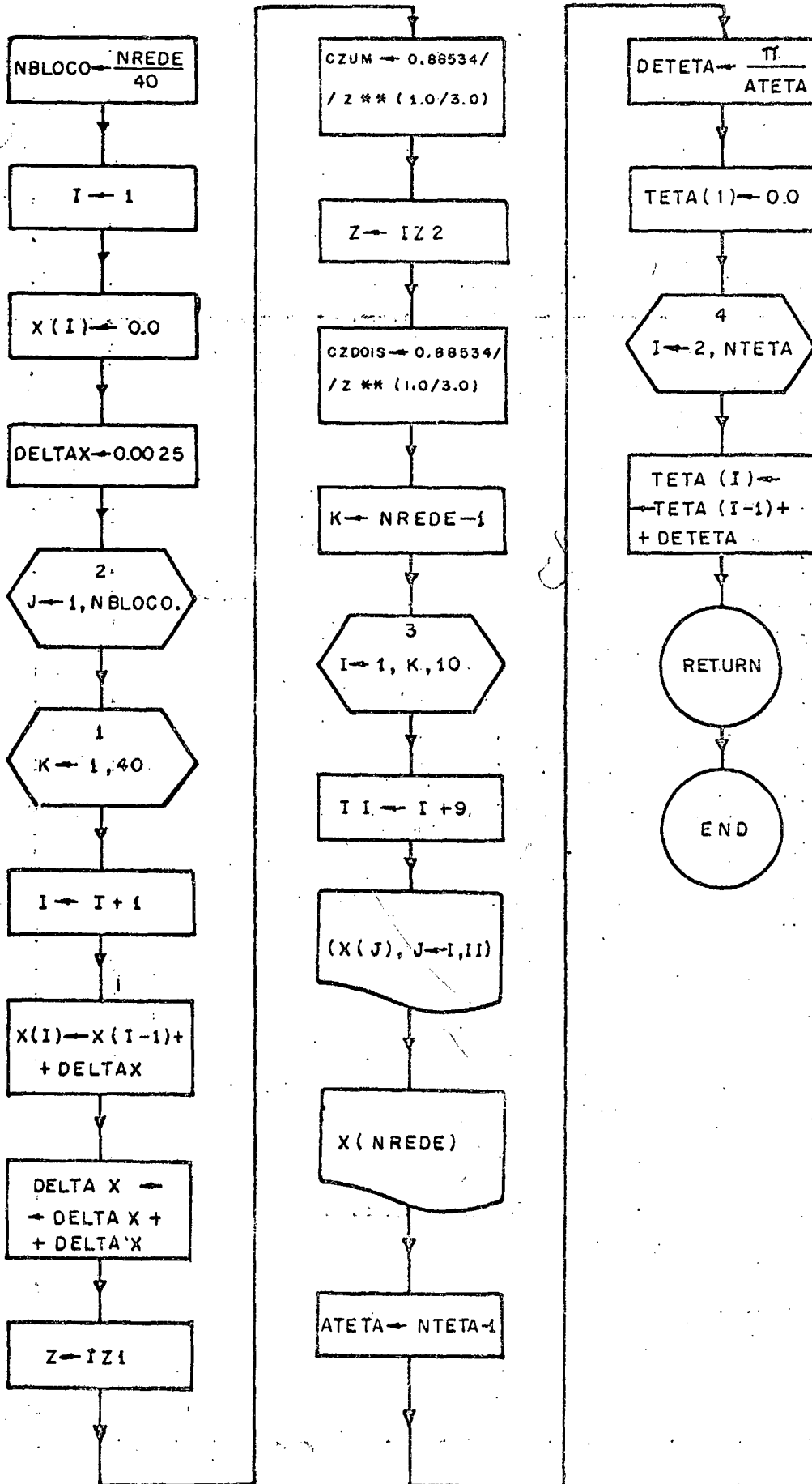
O programa foi testado por cálculo direto para orbitais do hidrogênio por meio do método sugerido por Mulliken⁽³⁵⁾ e ainda por meio de valores por ele tabelados para vários casos.

Utilizando-se JJ = 4, MMM = 2 e NN=1 o tempo de computação para cálculo de uma integral de superposição é cerca de 25 minutos.

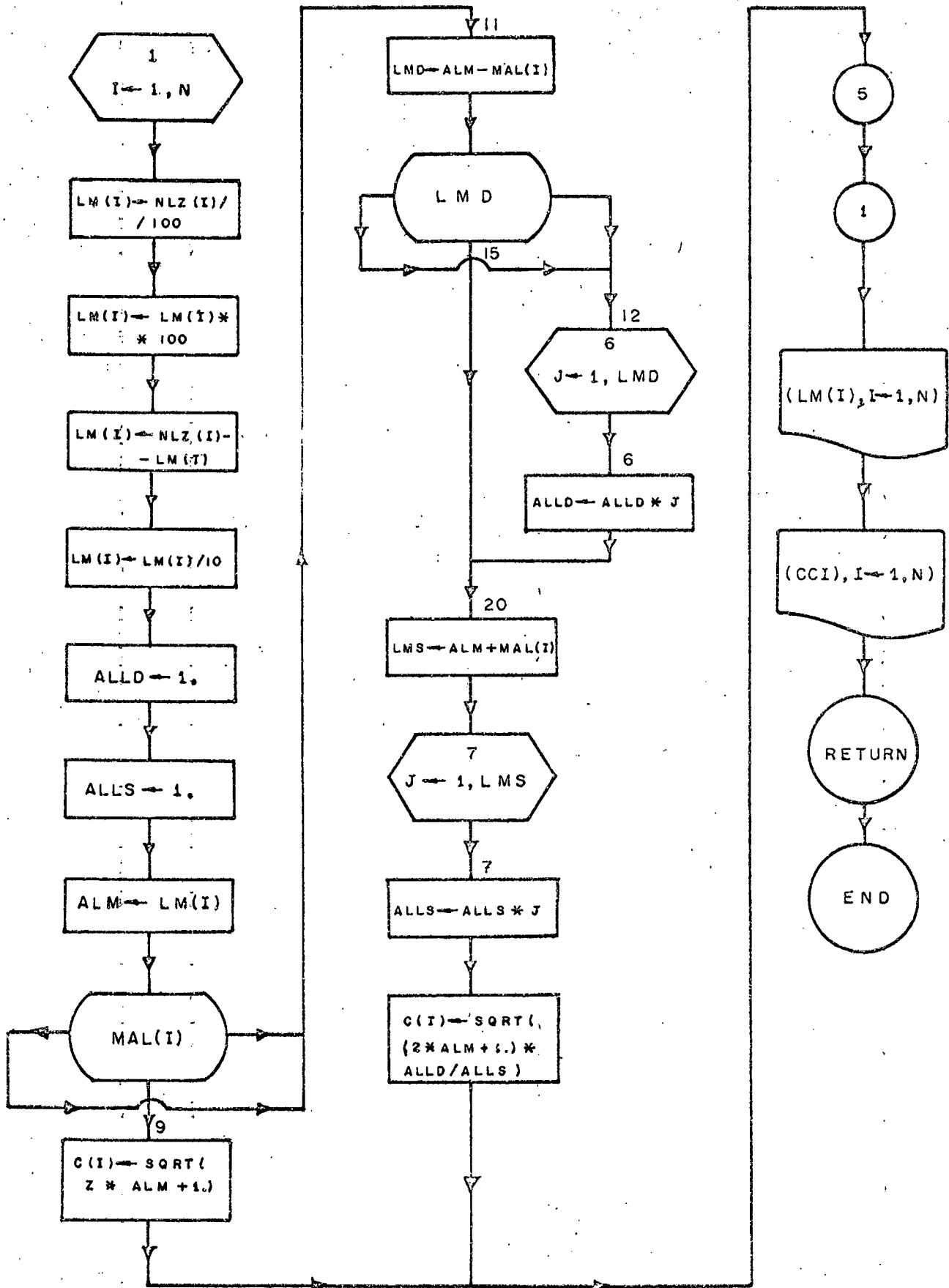
Soubroutine LER



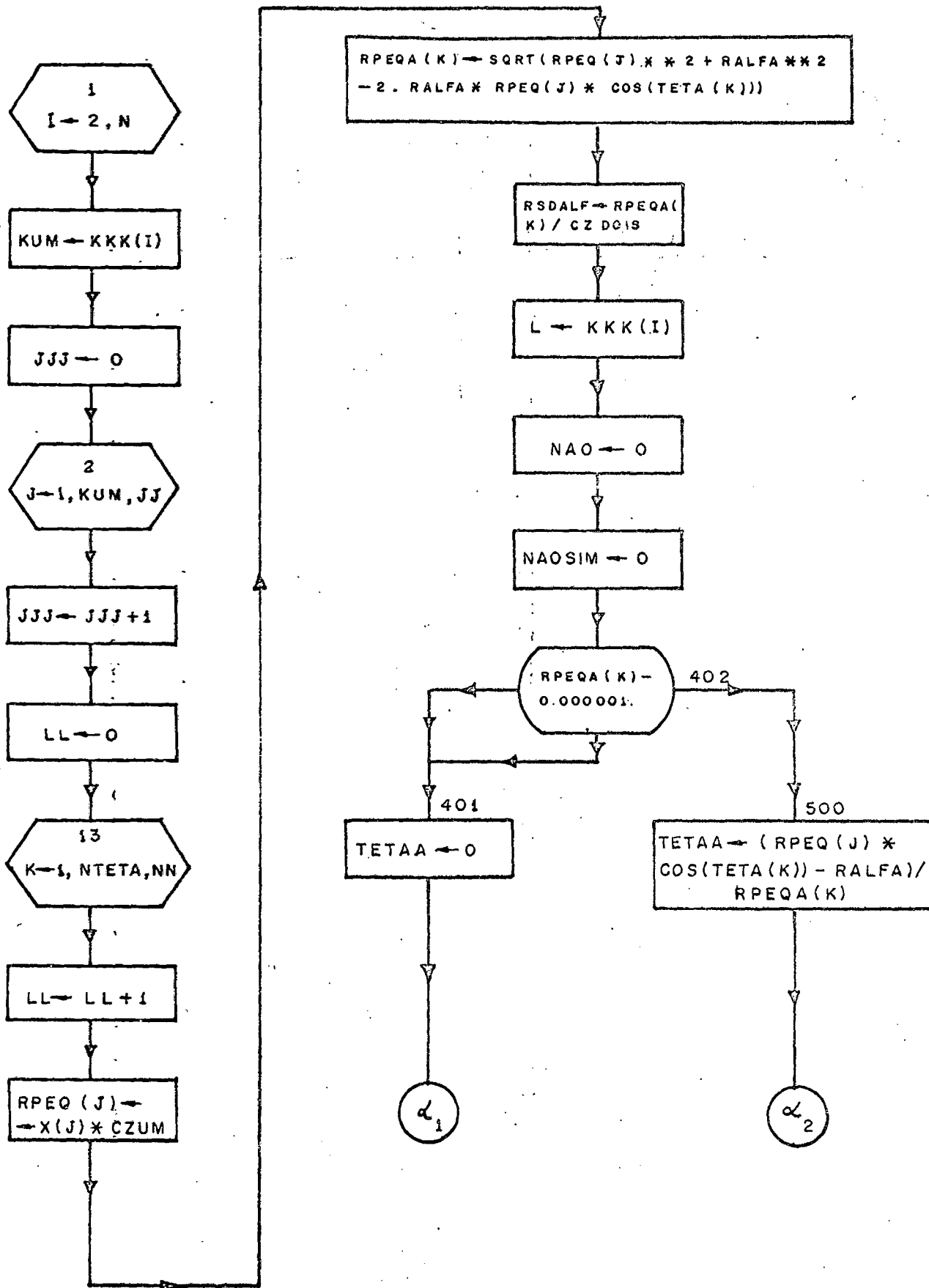
Soubroutine REDE



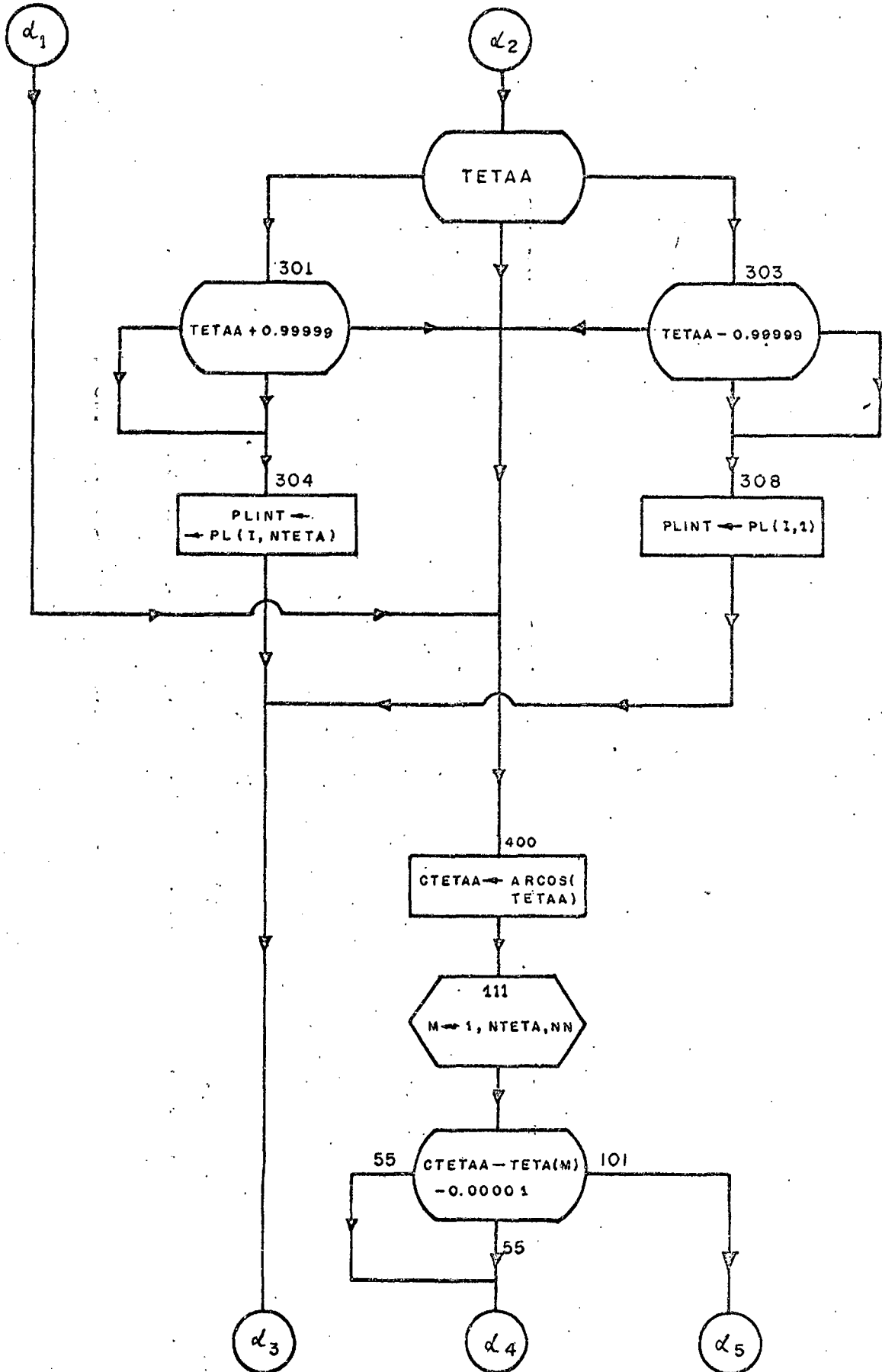
Soubroutine MOMENT



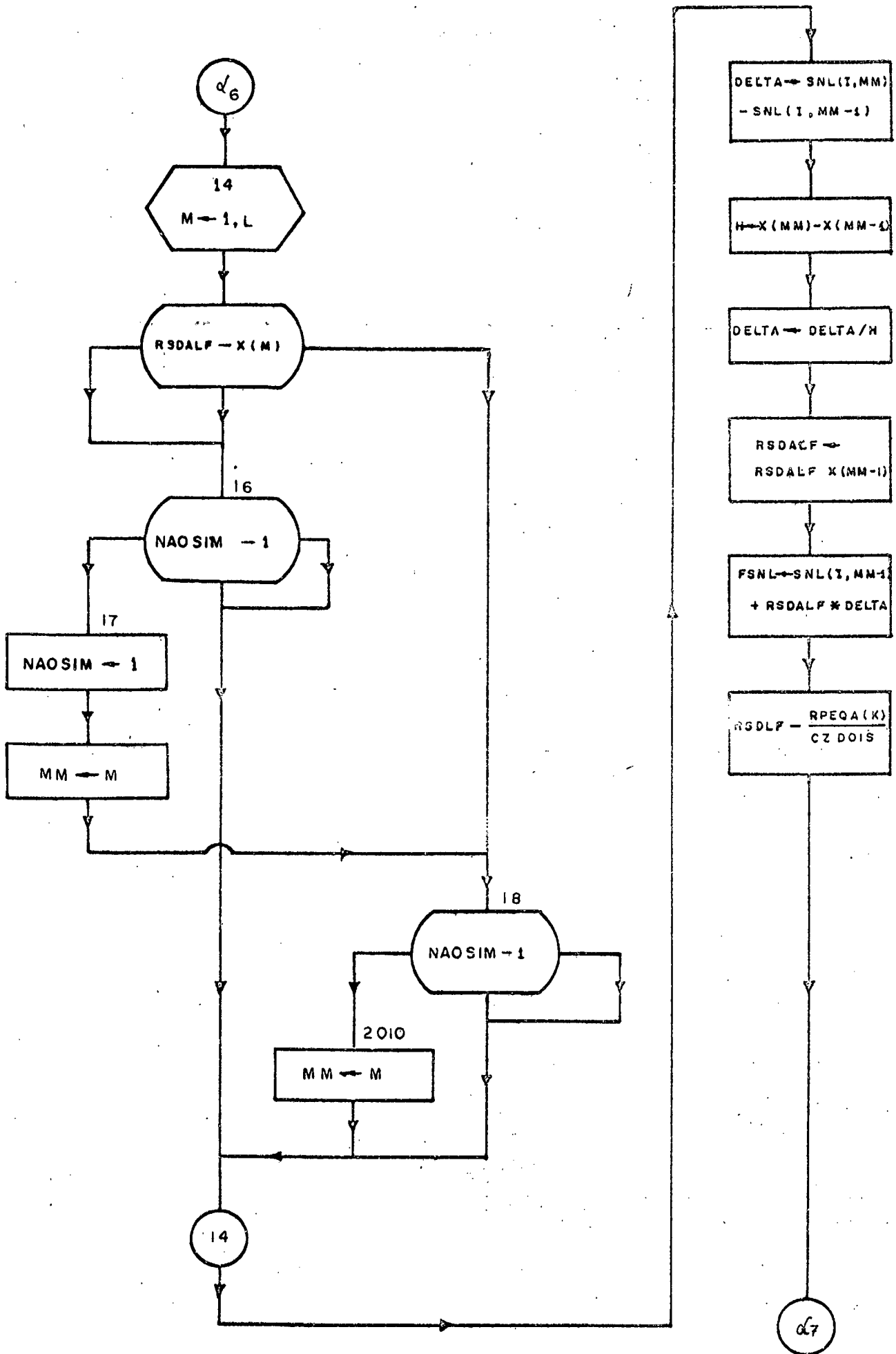
Soubroutine OVERLP

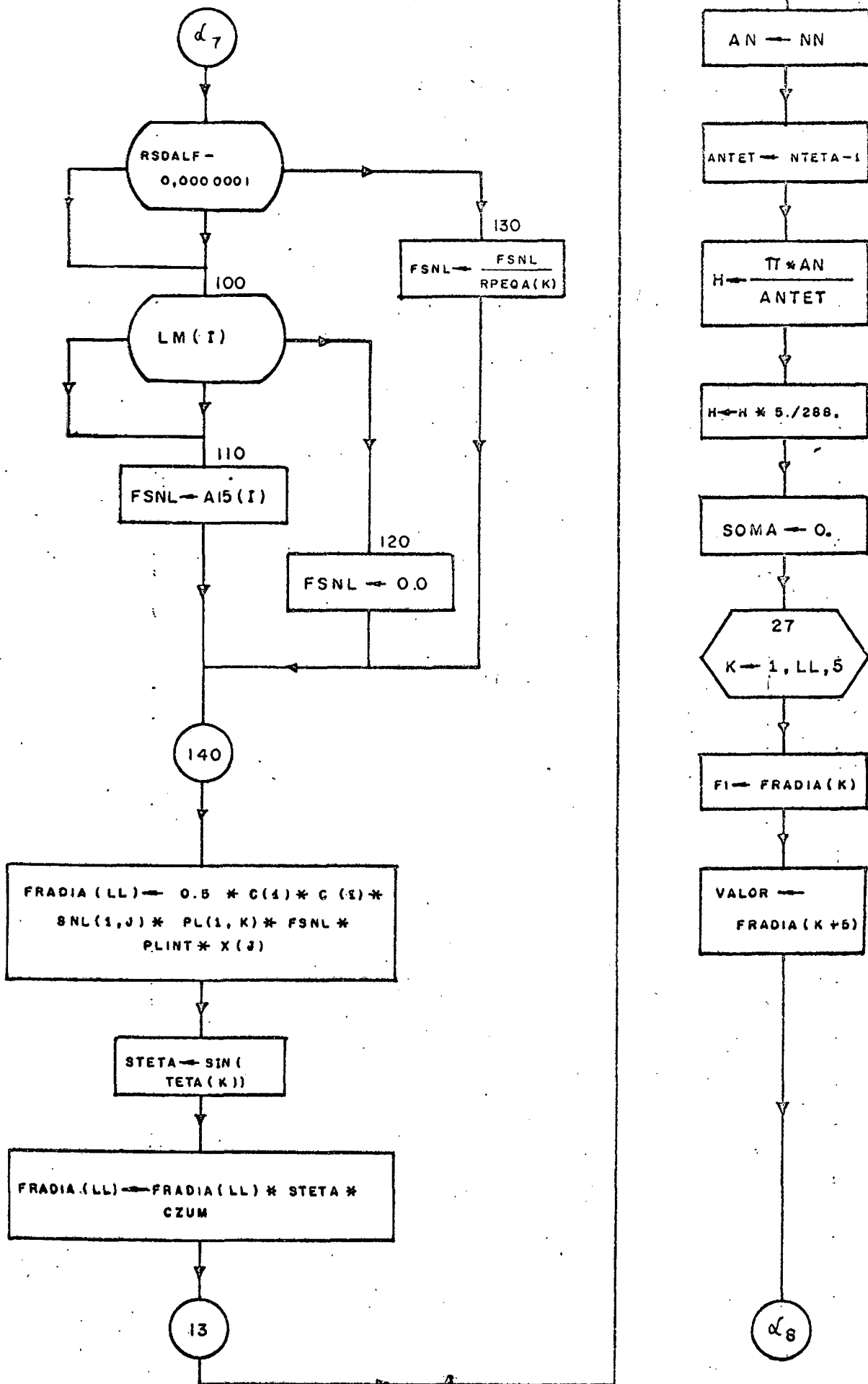


Subroutine OVERLP (Cont.)

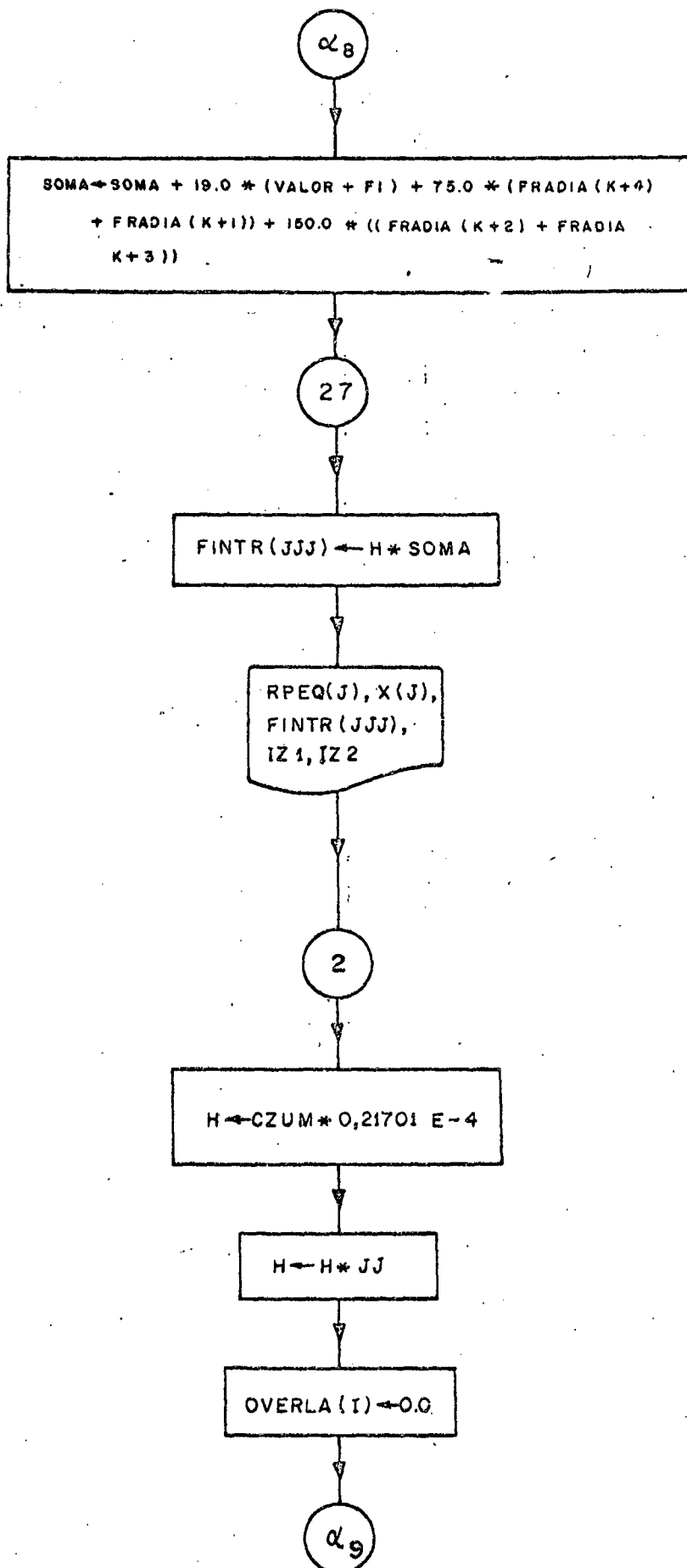


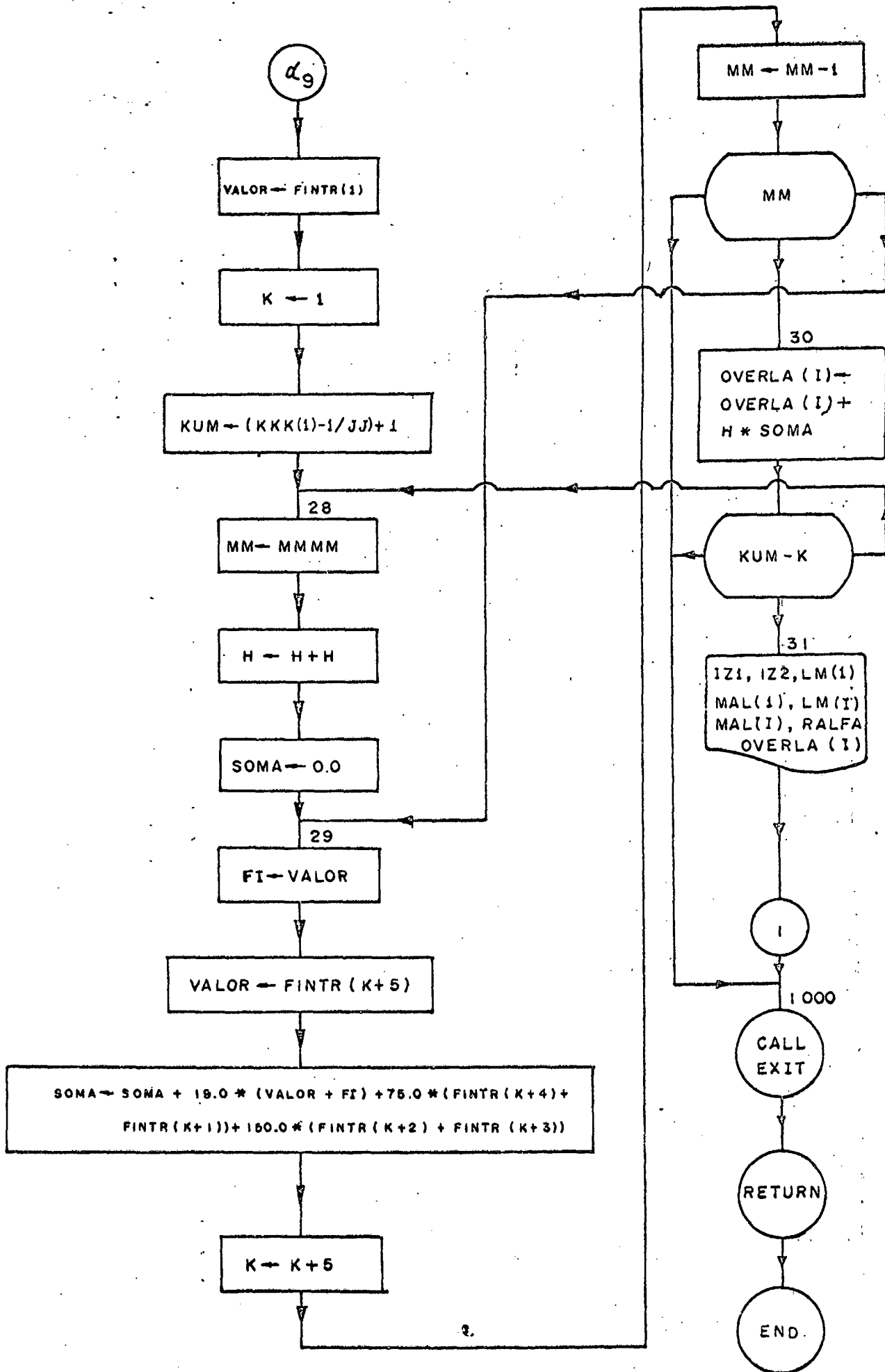
Subroutine OVERLP (Cont.)





Subroutine OVERLP (Cont.)





CALCULO DAS INTEGRAIS DE SUPERPOSICAO
 COMPUTADOR IBM 360/40

JOSE LUIZ ALVES

SUBROUTINE LER

```

COMMON N,RALFA,NLZ(10),KKK(10),IZ1,IZ2,SNL(10,481),NREDE, X(481
1),CZUM,CZDDIS,LM(10),PL(10,481),TETA(481),PLEG(10),C(10),RPEQ(481)
2,RPEQA(481),FRADIA(481),FINTR(481),OVERLA(10),PLEGE(10),NTETA
3,JJ,A15(10),NN,MMM,MAL(10)
  READ(1,1001)N,RALFA,NREDE, NTETA,JJ,NN,MMM
  WRITE(3,1001)N,RALFA,NREDE, NTETA,JJ,NN,MMM
  DO 1 I=1,N
    IF(I-1)2,2,3
  2 READ(1,1002) NLZ(I),XL,EE,WWNL,KKK(I),A15(I),IZ1,NC
    WRITE(3,1002)NLZ(I),XL,EE,WWNL,KKK(I),A15(I),IZ1,NC
    GO TO 4
  3 READ(1,1002) NLZ(I),XL,EE,WWNL,KKK(I),A15(I),IZ2,NC
    WRITE(3,1002)NLZ(I),XL,EE,WWNL,KKK(I),A15(I),IZ2,NC
    K1=KKK(I)-1
    DO 5 MIN=1,K1,5
      MAX=MIN+4
      READ(1,1003)(SNL(I,M),M=MIN,MAX),IZZ,NC
      WRITE(3,1003)(SNL(I,M),M=MIN,MAX),IZZ,NC
  5 CONTINUE
    K1=KKK(I)
    READ(1,1004) SNL(I,K1),IZZ,NC
    WRITE(3,1004) SNL(I,K1),IZZ,NC
    READ(1,1005)MAL(I)
    WRITE(3,1005)MAL(I)
    NNTETA=NTETA-1
    DO 6 MIN=1,NNTETA,5
      MAX=MIN+4
      READ(1,1006)(PL(I,K),K=MIN,MAX)
      WRITE(3,1006)(PL(I,K),K=MIN,MAX)
      READ(1,1007) PL(I,NTETA)
      WRITE(3,1007) PL(I,NTETA)
  1 CONTINUE
1001 FORMAT(I4,1PE15.7,5I4)
1002 FORMAT(I4,1P3E14.7,I4,1PE14.7,8X,1HZ,I3,I4)
1003 FORMAT(1PE15.7,1P4E14.7,1X,1HZ,I3,I4)
1004 FORMAT(1PE15.7,57X,1HZ,I3,I4)
1005 FORMAT(I4)
1006 FORMAT(1PE15.7,1P4E14.7)
1007 FORMAT(1PE15.7)
  RETURN
  END

```

101.

```
SUBROUTINE REDE
COMMON N,RALFA,NLZ(10),KKK(10),IZ1,IZ2,SNL(10,481),NREDE, X(481
1),CZUM,CZDOIS,LM(10),PL(10,481),TETA(481),PLEG(10),C(10),RPEQ(481)
2,RPEQA(481),FRADIA(481),FINTR(481),OVERLA(10),PLEGE(10),NTETA
3,JJ,A15(10),NN,MMMM,MAL(10)
C ESTABELECE REDE EM R
NBLOCO=NREDE/40
I=1
X(I)=0.0
DELTAX=0.0025
DO 2 J=1,NBLOCO
DO 1 K=1,40
I=I+1
1 X(I)=X(I-1)+DELTAX
2 DELTAX=DELTAX+DELTAX
Z=IZ1
CZUM=0.88534138/Z**(1.0/3.0)
Z=IZ2
CZDOIS=0.88534138/Z**(1.0/3.0)
K=NREDE-1
DO 3 I=1,K,10
II=I+9
3 WRITE(3,1001)(X(J),J=I,II)
WRITE(3,1002) X(NREDE)
C ESTABELECE REDE TETA
ATETA=NTETA-1
DETETA=3.14159265/ATETA
TETA(1)=0.0
DO 4 I=2,NTETA
4 TETA(I)=TETA(I-1)+DETETA
1001 FORMAT(10F10.4)
1002 FORMAT(F10.4)
RETURN
END
```

SUBROUTINE MOMENT

```
COMMON N,RALFA,NLZ(10),KKK(10),IZ1,IZ2,SNL(10,481),NREDE, X(481
1),CZUM,CZDOIS,LM(10),PL(10,481),TETA(481),PLEG(10),C(10),RPEQ(481)
2,RPEQA(481),FRADIA(481),FINTR(481),OVERLA(10),PLEGE(10),NTETA
3,JJ,A15(10),NN,MMM,MAL(10)
```

```
DO 1 I=1,N
```

```
LM(I)=NLZ(I)/100
```

```
LM(I)=LM(I)*100
```

```
LM(I)=NLZ(I)-LM(I)
```

```
LM(I)=LM(I)/10
```

```
C CALCULA C(I)=SQRT((2L+1)*(L-M)/(L+M))
```

```
ALLD=1.
```

```
ALLS=1.
```

```
ALM=LM(I)
```

```
IF(MAL(I)) 11,9,11
```

```
9 C(I)=SQRT(2*ALM+1.)
```

```
GO TO 5
```

```
11 LMD=ALM-MAL(I)
```

```
IF(LMD) 12,15,12
```

```
15 GO TO 20
```

```
12 DO 6 J=1,LMD
```

```
6 ALLD=ALLD*J
```

```
20 LMS=ALM+MAL(I)
```

```
DO 7 J=1,LMS
```

```
7 ALLS=ALLS*J
```

```
C(I)=SQRT((2*ALM+1.)*ALLD/ALLS)
```

```
5 CONTINUE
```

```
1 CONTINUE
```

```
WRITE(3,1001)(LM(I),I=1,N)
```

```
1001 FORMAT(10I4)
```

```
WRITE(3,1002)(C(I),I=1,N)
```

```
1002 FORMAT(10F12.8)
```

```
RETURN
```

```
END
```

103.

```
SUBROUTINE OVERLP
COMMON N,RALFA,NLZ(10),KKK(10),IZ1,IZ2,SNL(10,481),NREDE, X(481
1),CZUM,CZDOIS,LM(10),PL(10,481),TETA(481),PLEG(10),C(10),RPEQ(481)
2,RPEQA(481),FRADIA(481),FINTR(481),OVERLA(10),PLEGE(10),NTETA
3,JJ,A15(10),NN,MMM,MAL(10)
C   CALCULO DA FUNCAO DO ION DESLOCADO DE R ALFA E
C   MULTIPLICADA PELA FUNCAO DO ION COLOCADO NA ORIGEM
C   DANDO FRADIA(K) QUE E INTEGRADA EM TETA E
C   COLOCADA EM FINTR(JJJ)
DO 1 I=2,N
KUM=KKK(1)
JJJ=0
DO 2 J=1,KUM,JJ
JJJ=JJJ+1
12 LL=0
DO 13 K=1,NTETA,NN
LL=LL+1
C   CALCULO DE R-PEQUENO ALFA EM FUNCAO DE R-PEQUENO E R-ALFA
RPEQ(J)=X(J)*CZUM
RPEQA(K)=SQRT(RPEQ(J)**2+RALFA**2-2.*RALFA*RPEQ(J)*COS(TETA(K)))
RSDALF=RPEQA(K)/CZDOIS
L=KKK(I)
C   LOCALIZACAO DE R-PEQUENO ALFA ADIMENSIONAL NA REDE
C   SE NAOSIM=1 ESTA ENTRE X(MM-1) E X(MM)
NAO=0
NAOSIM=0
IF(RPEQA(K)-0.000001) 401,401,402
401 TETAA=0.
GO TO 400
402 GO TO 500
500 TETAA=(RPEQ(J)*COS(TETA(K))-RALFA)/RPEQA(K)
IF(TETAA)301,302,303
301 IF(TETAA+0.99999)304,304,306
304 PLINT=PL(I,NTETA)
GO TO 99
306 GO TO 400
302 GO TO 400
303 IF(TETAA-0.99999)307,308,308
308 PLINT=PL(I,1)
GO TO 99
307 GO TO 400
400 CTETAA=ARCOS(TETAA)
C   LOCALIZA CTETAA ENTRE TETA(MM-1) E TETA(MM)
DO 111 M=1,NTETA,NN
IF(CTETAA-TETA(M)-0.00001)55,55,101
55 IF(NAO-1) 66,111,111
66 NAO=1
101 MM=M
111 CONTINUE
C   INTERPOLA O POLINOMIO DE LEGENDRE ENTRE MM-1 E MM
DELTA=PL(I,MM)-PL(I,MM-1)
ATETA=NTETA-1
H=3.14159265/ATETA
DELTA=DELTA/H
```



```

IF(CTETAA-TETA(MM-1)-0.00001)77,77,88
77 PLINT=PL(I,MM-1)
GO TO 99
88 CTETAA=CTETAA-TETA(MM-1)
PLINT=PL(I,MM-1)+CTETAA*DELTA
99 CONTINUE
DO 14 M=1,L
IF(RSDALF-X(M))16,16,18
16 IF(NAOSIM-1) 17,14,14
17 NAOSIM=1
MM=M
18 IF(NAOSIM-1) 2010,2011,2011
2010 MM=M
GO TO 14
2011 CONTINUE
14 CONTINUE
C INTERPOLA A FUNCAO ENTRE MM-1 E MM COM
C Y=YO+(X-XO)*DELTA YO / H
DELTA=SNL(I,MM)-SNL(I,MM-1)
H=X(MM)-X(MM-1)
DELTA=DELTA/H
RSDALF=RSDALF-X(MM-1)
FSNL=SNL(I,MM-1)+RSDALF*DELTA
RSDALF=RPEQA(K)/CZDOIS
: NA DIVISAO DAFUNCAO POR R-PEQUENO ALFA TEM O PROBLEMA DELE SER NUL
IF(RSDALF-0.0000001)100,100,130
100 IF(LM(I)) 110,110,120
: SE MOMENTO ANGULAR LM=0 A DIVISAO NO PONTO ZERO
: POR ZERO E DIFERENTE DE ZERO
110 FSNL=A15(I)
GO TO 140
120 FSNL=0.0
GO TO 140
130 FSNL=FSNL/RPEQA(K)
140 CONTINUE
CONSTRUCAO DA FUNCAO EM TETA PARA CADA RPEQ(J)
26 FRADIA(LL)=0.5*C(1)*C(I)*SNL(1,J)*PL(1,K)*FSNL*PLINT *X(J)
STETA=SIN(TETA(K))
FRADIA(LL)=FRADIA(LL)*STETA*CZUM
13 CONTINUE
INTEGRACAO EM TETA PELO METODO DE NEWTON-COTES
PARA 6 PONTOS OBTENDO A FUNCAO EM RPEQ(J)
AN=NN
ANTET=NTETA-1
H=3.141592650*AN/ANTET
H=H*5./288.
SOMA=0.
DO 27 K=1,LL,5
FI=FRADIA(K)
VALOR=FRADIA(K+5)
SOMA=SOMA+19.0*(VALOR+FI)+75.0*(FRADIA(K+4)+FRADIA(K+1))+
150.0*(FRADIA(K+2)+FRADIA(K+3))
27 CONTINUE
FINTR(JJJ)=H*SOMA

```

105.

```
WRITE(3,1121) RPEQ(J),X(J),FINTR(JJJ),IZ1,IZ2
1121 FORMAT(1P3E15.7,1X,2HZ1,I4,1X,2HZ2,I4)
2 CONTINUE
C INTEGRACAO EM R PELO METODO DE NEWTON-COTES
C PARA 6 PONTOS DA FUNCAO FINTR(JJJ)
H=CZUM*0.21701389E-4
H=H*JJ
OVERLA(I)=0.0
VALOR=FINTR(1)
K=1
KUM=((KKK(1)-1)/JJ)+1
C SE JJ=4,2,1--, MM=2,4,8 RESPECTIVAMENTE
28 MM=MMM
H=H+H
SOMA=0.0
29 FI=VALOR
VALOR=FINTR(K+5)
SOMA=SOMA+19.0*(VALOR+FI)+75.0*(FINTR(K+4)+FINTR(K+1))+
150.0*(FINTR(K+2)+FINTR(K+3))
K=K+5
MM=MM-1
IF(MM)1000,30,29
30 OVERLA(I)=OVERLA(I)+H*SOMA
IF(KUM-K)1000,31,28
31 WRITE(3,1005) IZ1,IZ2,LM(1),MAL(1),LM(I),MAL(I),RALFA,OVERLA(I)
1 CONTINUE
1005 FORMAT(1X,2HZ1,I3,1X,2HZ2,I3,1X,1HL,I3,1HM,I3,2HLL,I3,2HMM,I3,1P2E
115.7)
1000 CALL EXIT
RETURN
END
```

```

C  CALCULO DAS INTEGRAIS DE OVERLAP DA FUNCAO DE ONDA DE UM
C  ION CENTRADO NA ORIGEM COM AS FUNCOES DE ONDA DE UM ION
C  LOCALIZADO EM RALFA EM UNIDADES ATOMICAS
COMMON N,RALFA,NLZ(10),KKK(10),IZ1,IZ2,SNL(10,481),NREDE, X(481
1),CZUM,CZDDIS,LM(10),PL(10,481),TETA(481),PLEG(10),C(10),RPEQ(481)
2,RPEQA(481),FRADIA(481),FINTR(481),OVERLA(10),PLEGE(10),NTETA
3,JJ,A15(10),NN,MMMM,MAL(10)
DO 1 I=1,481
X(I)=0.0
RPEQ(I)=0.0
RPEQA(I)=0.0
FRADIA(I)=0.0
FINTR(I)=0.0
1 CONTINUE
DO 3 I=1,10
NLZ(I)=0
KKK(I)=0
LM(I)=0
PLEG(I)=0.0
PLEGE(I)=0.0
C(I)=0.0
OVERLA(I)=0.0
DO 2 J=1,481
2 SNL(I,J)=0.0
3 CONTINUE
DO 5 J=1,481
TETA(J)=0.0
DO 4 I=1,10
4 PL(I,J)=0.0
5 CONTINUE
CALL LER
CALL REDE
CALL MOMENT
CALL OVERLP
CALL EXIT
END

```

BIBLIOGRAFIA

1. Z.J. Kiss - Phys. Rev., 127, 718 (1962)
2. B. Bleaney - Proc. Roy. Soc. (London), A277, 289 (1964)
3. A.J. Freeman and R.E. Watson - Phys. Rev., 127, 2058 (1962)
4. J.D. Axe and G. Burns - Phys. Rev., 152, 331 (1966)
5. R.E. Watson and A.J. Freeman - Phys. Rev., 156, 251 (1967)
6. M. Tinkham - "Group Theory and Quantum Mechanics". McGraw-Hill (1964)
7. H. Watanabe - "Operator Methods in Ligand Field Theory" Prentice-Hall Inc. (1966)
8. R.S. Knox, A. Gold - "Symmetry in the Solid State". W.A. Benjamin Inc. (1964)
9. M.L. de Siqueira - Tese U.S.P. SÃO PAULO (1968)
10. L. Pauling and E.B. Wilson - "Introduction to Quantum Mechanics". McGraw-Hill (1935)
11. H.A. Bethe - Ann. Physik, 5, 133 (1929); English Translation, Consultants Bureau, N.Y., (1958)
12. J.D. Jackson - "Classical Electrodynamics". John Wiley & Sons (1962).

108.

13. E.U. Condon and G.H. Shortley - "The Theory of Atomic Spectra". University Press, Cambridge (1963)
14. C.J. Ballhausen - "Introduction to Ligand Field Theory" McGraw-Hill (1962)
15. A. Messiah - "Mécanique Quantique". Dunod (1964)
16. J.C. Slater - "Quantum Theory of Atomic Structure" McGraw Hill (1960)
17. M.E. Rose - "Elementary Theory of Angular Momentum" John Wiley & Sons (1957)
18. H. Goldstein - "Classical Mechanics". Addison-Wesley (1950)
19. G.H. Dieke - "Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals". John Wiley & Sons (1968)
20. M. Veysie-Counillon - Thèse Grenoble (1966)
21. M.T. Hutchings - "Solid State Physics" Edits. Seitz and Turnbull. Vol. 16 (1964)
22. A. Beiser - "Concepts of Modern Physics" - McGraw-Hill. International Student Edition (1967)
23. V. Kondratyev - "The Structure of Atoms and Molecules". Foreign Languages Publishing House. Moscow.
24. J.L. Powell and B. Crasemann - "Quantum Mechanics". Addison-Wesley (1962)
25. J.C. Eisenstein and M.H.L. Pryce - Proc. Roy. Soc. (London) A255, 181 (1960).

26. F.A. Cotton and C. Wilkinson - "Advanced Inorganic Chemistry". John Wiley & Sons(1967)
27. J.H. Van Vleck - J.Chem.Phys. 3,803(1935)
28. J.H. Van Vleck - J.Chem.Phys. 3,807(1935)
29. S.F.A. Kettle - J. Chem. Educ. 43,652(1966)
30. S. Sugano and R.G.S. Shulman - Phys.Rev.130,517(1963)
31. R.E. Watson and A.J. Freeman - Phys.Rev.134,A1526(1964)
32. C.K. Jørgensen - "Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes". Pergamon Press Ltd., Oxford (1962)
33. M.Wolfsberg and L. Helmholz - J. Chem. Phys.20,837 (1952)
34. K.Cho et al.-J.Phys.Soc. Japan 21,2244(1966)
35. R.S. Mulliken et al. - J.Chem. Phys. 17,1248 (1949)
36. R.W.G. Wyckoff - "Crystal Structures" John Wiley & Sons (1965).
37. G.Vetri, F. Bassani - Nuovo Cimento 55B,504(1968)
38. J.R.Reitz - "Solid State Physics" Edits.Seitz and Turnbull. Vol.1(1955)
39. J.R.Leite - Tese USP - SÃO PAULO (1970)
40. J.C.Slater, T.M. Wilson, J.H.Wood - Phys.Rev.179,28(1969)
41. J.R.Leite and L.G.Ferreira - Phys.Rev.A3,1224(1971)

110.

42. L. Landau et E. Lifchitz - "Physique Statistique" Editions MIR Moscou (1966).
43. J.C. Slater - Phys. Rev. 81, 385 (1951)
44. W. Khon and U. J. Sham - Phys. Rev. 140, A1133 (1965)
45. R. Gaspar - Acta Phys. Acad. Sci. Hung. 3, 263 (1954)
46. L. Landau et E. Lifchitz - "Mécanique Quantique" - Editions MIR Moscou (1966)
47. R. D. Cowan et al. - Phys. Rev. 144, 5 (1966)
48. J. E. Robinson, F. Basani, R. S. Knox, and J. R. Schrieffer. Phys. Rev. Letters 9, 215 (1962)
49. S. Olzewski - Phys. Rev. 121, 42 (1961)
50. S. Lundquist and C. W. Ufford - Phys. Rev. 139, A1 (1965)
51. E. C. Snow - Phys. Rev. 171, 785 (1968)
52. E. A. Kmetko - Phys. Rev. A1, 37 (1970)
53. K. Schwarz and J. D. Connolly - Phys. Rev. 55, 4710 (1971)
54. M. L. de Siqueira and D. El Laborne e Valle - "Moments of Radial Functions Distributions for the Rare-Earth Ions and Their Dependence on the Calculation Method" (a ser publicado)
55. F. Herman and S. Skillman - "Atomic Structure Calculations" Prentice Hall, N.J. (1962)
56. R. E. Watson - Phys. Rev. 111, 1108 (1958)

57. S.Sugano and V.Tanabe - J.Phys.Soc.Japan 20,1155(1965)
58. J.W.D. Connolly and K.H.Johnson - Chem.Phys.Letters 10,616
(1971)
59. K.W.H. Stevens - Proc.Phys.Soc.A65,209(1952)
60. A.V.de Carvalho - Tese UFMG Belo Horizonte(1969)
61. K.W.H.Stevens - Proc.Phys.Soc.A65,311(1954)
62. W.Low - "Solid State Physics"Edits. Seitz and Turnbull.
suplement 2(1960)
63. P.P.Ewald - Ann.Physik 64,253 (1921)
64. M.P.Tosi - "Solid State Physics" Edits.Seitz and Turnbull.
vol.16 (1964)
65. B.R.A Nijboer and F.W.de Wette - Physica 23,309(1957)
66. M.L.de Siqueira and D.E.Laborne e Valle - Revista Brasilei-
ra de Física 1,129(1971)
67. G.Burns - Physics Letters 25A,15(1967)
68. E.P.Wigner - "Group Theory and its Applications to the Quan-
tum Mechanics of Atomic Spectra" English Translation by
J.J.Griffin,Academic Press,N.Y.(1959)
69. R.W.Hamming - "Numerical Methods for Scientists and Engine-
ers" McGraw-Hill Kōgakusha(1962).