

ESTUDO DE ÍONS DE TERRAS RARAS
EM CAMPO CRISTALINO DE QUAL-
QUER SIMETRIA, PELO MÉTODO DE
RACAH

ALENCASTRO VALLE DE CARVALHO

Tese de Mestrado em Física, apresentada
ao Instituto de Ciências Exatas da Universidade
Federal de Minas Gerais.

BELO HORIZONTE
1969

SUMÁRIO

Apresentamos um programa de computação que permite, através do método de Racah, cálculos do efeito de campos cristalinos sobre os íons das configurações f^n , nas aproximações comuns, ou em modelos mais gerais como os indicados na literatura.

Levando em conta tais aproximações gerais, calculamos elementos de matriz no caso particular de campo cristalino cúbico, para as configurações $4f^1$, $4f^3$ e $4f^{11}$.

Comparamos os valores de energia do nível de Hund do Nd^{3+} em potencial cúbico, calculados segundo nosso modelo, com outros cálculos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço

ao Professor Manoel Lopes de Siqueira, cuja orientação segura, participação ativa e amizade tornaram possível êste trabalho;

aos Professôres Ramayana Gazzinelli e Márcio Quintão Moreno pelos seus ensinamentos e incentivos;

ao Instituto de Ciências Exatas da UFMG, na pessoa de seu Diretor Professor Francisco de Assis Magalhaães Gomes, pelo apóio recebido durante êste trabalho;

ao Centro de Cálculo Eletrônico da Escola de Engenharia da U.F.M.G. pelo processamento de dados;

ao Instituto de Pesquisas Radioativas da UFMG pela colaboração dada a êste trabalho;

a Maria Ignez Cascelli de Carvalho pelas revisões e por seu apóio e dedicação constantes;

a Nilton Penha Silva, pelas discussões e amizade;

a Vladimir Valle de Carvalho, Alcenir Soares dos Reis, Geraldo A. Barbosa e Leonardo M. Costa que, de diversos modos, possibilitaram a impressão dêste trabalho.

Í N D I C E

CAPÍTULO I - Introdução	1
CAPÍTULO II - Modelo Atômico para os Íons Livres de Terras Raras	6
1. Configuração	6
2. Interação Coulombiana	7
3. Interação Spin-Órbita	9
4. Acoplamento Russel-Saunders	10
5. Acoplamento Intermediário	13
CAPÍTULO III - Íon em um Cristal	16
1. Estudo Geral	16
2. Íons de Terras Raras em Campo Cristalino de Simetria Cúbica	17
3. Funções de Onda de Ordem Zero para a In- teração Campo Cristalino	20
4. Hamiltoniano do Campo Cristalino para os Terras Raras	24
CAPÍTULO IV - Elementos de Matriz do Campo Cris- talino	31
1. Operadores Tensoriais	31
2. Teorema de Wigner-Eckart	33
3. Teorema de Wigner-Eckart na Determina- ção dos Elementos de Matriz	
a) Método dos Operadores Equivalentes de Stevens	37
b) Método dos Operadores Tensoriais de Racah	45
CAPÍTULO V - Cálculo de Elementos de Matriz do Campo Cristalino	53

1. Considerações Gerais	53
2. Programa de Computação	54
3. Descrição do Programa de Computação	56
4. Cuidados para a Execução do Programa em Geral	68
CAPÍTULO VI - Resultado e Conclusões	70
1. Discussão de Várias Aproximações para Íons de Terras Raras em Campo Cristalino	70
2. Teste do Programa	72
3. Comparação de Valores Experimentais - de Energia com os Resultados de Vários Modêlos para $Nd^{3+}:CaF_2$	75
4. Conclusões	77
APÊNDICE A-1	79
APÊNDICE A-2.	83
BIBLIOGRAFIA.	90
TABELAS.	92
FIGURAS	95
PROGRAMA DE DIAGONALIZAÇÃO	97

C A P Í T U L O I

I N T R O D U Ç Ã O

Neste trabalho procuramos possibilitar cálculos em modelos gerais, do efeito de campos cristalinos de simetria qualquer sôbre íons das configurações f^n , pelo método de Racah.

Devido ao grande interêsse pelas propriedades dos íons de terras raras situados em um cristal, trabalhos, considerando várias aproximações e modelos, são encontrados amplamente na literatura.

Assim, por exemplo, V. Counillon (8) estudando íons de terras raras em campo cristalino aproximadamente cúbico, considera o acoplamento intermediário para o íon livre, mas não leva em conta mistura de multipletos J , devido à interação campo cristalino, supondo ser êste muito menor que a interação spin-órbita. Siqueira (11) considera misturas de multipletos devido ao campo cristalino, mas usa o acoplamento Russell - Saunders puro para o íon livre. Kiss (3), no estudo do Nd^{3+} em campo cristalino cúbico, considera o modelo mais geral do acoplamento intermediário e misturas de

multipletos, mas leva em conta, nesta mistura, apenas os dois multipletos mais baixos do nível de Hund. Weber (2), Low (16), Wybourne (12), de diversas maneiras indicam que os resultados experimentais para o efeito de campo cristalino nos íons de terras raras, são ~~me-~~ ~~hor~~ explicados considerando-se nos modelos teóricos o acoplamento intermediário para o íon livre e a mistura de diferentes bases das representações irredutíveis do grupo de pontos da simetria correspondente.

Cálculos em esquemas gerais como os sugeridos acima podem ser feitos, atualmente, para a maioria dos íons de terras raras com relativa facilidade. Com efeito, na aproximação do acoplamento intermediário, Wybourne (12) fornece as funções base para os íons livres de diversas configurações. Para se levar em conta a mistura de níveis, da interação campo cristalino, pertencentes a multipletos J diferentes, deve-se usar a técnica dos operadores tensoriais de Racah (1, 4). Cálculos nesta técnica são, atualmente, bastante facilitados pela existência de tabelas de coeficientes 3-J e 6-J (15) e de elementos reduzidos (14).

Levando em conta considerações deste tipo, propomos aqui um programa de computação (para compu-

tador I. B. M. 1130, 16K) que permite facilidade razoável de execução. Para computadores de capacidade de memória menor, o programa é ainda exequível, mas deve ser modificado de modo a perder grande parte de seu automatismo - aliás, fizemos outro programa, nessas condições, mas não o apresentamos aqui, por ser êle menos prático.

O programa proposto foi testado de diversas maneiras e aplicado para alguns casos particulares, cujos resultados são fornecidos.

No capítulo II, o modelo atômico usual para os íons livres de terras raras e a aproximação conveniente sugerida na literatura, são indicados.

No capítulo III, o efeito do campo cristalino sobre o íon livre é resumido e aplicado a um caso particular. Indica-se o tipo de funções de ordem zero, no esquema de Wybourne, para as representações irreduzíveis do grupo de pontos, a serem usadas nas aplicações, neste trabalho. Recorda-se, brevemente, a forma do hamiltoniano do campo cristalino para os íons de terras raras e o caso particular do potencial cúbico é discutido.

No capítulo IV, o operador hamiltoniano do

campo cristalino é apresentado em termos ^(1, 2) do operador tensorial U_{q}^k , e discutem-se os parâmetros do campo cristalino, em face de fatores de normalização ⁽²⁾ que devem ser introduzidos. É apresentado, sucintamente, o método de determinação de elementos de matriz através dos operadores equivalentes de Stevens ⁽⁶⁾ e o método geral de Racah ^(1, 4). Tendo em vista este método e a aproximação de Wybourne ⁽¹²⁾, do acoplamento intermediário, a expressão geral para o cálculo dos elementos de matriz dos íons de terras raras, em campos cristalinos, é apresentada. Tal expressão é desenvolvida para o caso particular de potencial cúbico, pois, nos cálculos aqui feitos esta é a simetria de interesse.

No capítulo V descreve-se o programa de computação, dando-se ênfase aos casos para os quais o aplicamos. Assim, são descritas as entradas e as saídas importantes. Após esta descrição chama-se a atenção para as modificações que devem ser introduzidas para outros cálculos.

No capítulo VI, as várias aproximações que aparecem na literatura, para o estudo das terras raras, são apresentadas. São discutidos os testes do programa e os resultados obtidos.

Os níveis de energia obtidos para o Nd^{3+} , em campo cristalino cúbico e na aproximação geral citada, usando os parâmetros ajustados por Kiss ⁽³⁾ para os dois multipletos $^4I_{11/2}$ e $^4I_{9/2}$ (do nível de Hund), parecem confirmar a necessidade de cálculos nestes esquemas gerais, antes de se poder culpar o modelo iônico por resultados não satisfatórios. Nossos resultados explicam melhor os níveis experimentais, do que os resultados de Kiss, mas poderiam ser, evidentemente, melhorados com o uso de parâmetros do campo cristalino ajustados para nossos dados, isto é, considerando-se também os multipletos mais altos $^4I_{15/2}$ e $^4I_{13/2}$.

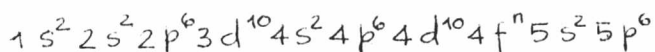
Procuramos, através de um programa de computação, sistematizar o uso da poderosa técnica de Racah, de modo a facilitar cálculos, em aproximações gerais, e comparações com resultados experimentais, de propriedades de íons de terras raras sob ação de campos cristalinos.

C A P Í T U L O II

MODÉLO ATÔMICO PARA OS ÍONS LIVRES DE TERRAS -
RARAS

1 - Configuração

Para os íons de terras raras a configuração de mais baixa energia é:



onde na camada $4f^n$, dos elétrons magnéticos (ou ópticos), tem-se $n = 1, 2, \dots, 13$. A série dos terras raras é limitada pelos íons La^{3+} e Lu^{3+} com $n = 0$ e 14 respectivamente, sendo pois, íons diamagnéticos.

Durante este trabalho consideraremos a aproximação de não misturas de configurações⁽⁸⁾, pois a configuração seguinte à $4f^n$ e a $4f^{n-1} 5d$ que possui uma energia de 10^5cm^{-1} acima.

Para os íons de terras raras sabe-se que a interação coulombiana (\hat{H}_e) entre os elétrons da camada in

completa abre o nível de energia de configuração (\hat{H}_0) em termos caracterizados por \underline{L} , \underline{S} .

No modelo mais simples para explicar o comportamento dos elétrons magnéticos, a interação spin-órbita ($\hat{H}_{S.O.}$) é considerada muito menor que a interação coulombiana, resultando no acoplamento Russell - Saunders puro (11, 17, 18).

2 - Interação Coulombiana

O efeito da interação coulombiana, que existe desde que haja mais de um elétron na camada incompleta, é de acoplar os momentos angulares individuais (\hat{l}_i , \hat{s}_i) dos elétrons em momentos angulares totais orbital e intrínseco (\hat{L} , \hat{S}), tal que-

$$\hat{L} = \sum_i \hat{l}_i, \quad \hat{S} = \sum_i \hat{s}_i$$

de modo a levantar parcialmente a degenerescência da configuração em termos caracterizados pelos números quânticos \underline{L} e \underline{S} , isto é,

$$[\hat{H}_e, \hat{L}] = 0, \quad [\hat{H}_e, \hat{S}] = 0$$

Portanto o hamiltoniano total $\hat{H}_t = \hat{H}_0 + \hat{H}_e$ comuta com \hat{L} e \hat{S} :

$$[\hat{H}_t, \hat{L}] = 0, \quad [\hat{H}_t, \hat{S}] = 0$$

Os termos L, S são ainda $(2S+1)(2L+1)$ vêzes degenerados e têm funções de onda do tipo:

$$|\underline{0} L S M_L M_S\rangle = \hat{A} \prod_i^N |n_i l_i s_i m_{l_i} m_{s_i}\rangle \quad (\text{II-1})$$

onde no 2º membro estão indicados os produtos anti-simétricos das funções de onda dos elétrons individuais i , e onde $\underline{0}$ engloba os outros números quânticos necessários à especificação do termo.

As transformações de um átomo isolado, em qualquer aproximação, pertencem ao grupo duplo de rotações mais inversão. Assim, na aproximação da interação coulombiana, as representações irredutíveis de tal grupo são dadas por L, S e as funções II-1 são

as funções base das representações irredutíveis.

Os termos para os íons de terras raras estão tabelados, por exemplo, nas tabelas de elementos reduzidos por Nielson e Koster (14) e por Elliott et al. (1).

A ordem (posição) dos valores de energia dos termos de uma configuração f^n é a mesma da configuração conjugada f^{14-n} .

O termo de mais baixa energia, dado pela regra empírica de Hund, será o termo que tiver maior S possível e maior L compatível com este valor de S.

3 - Interação Spin-Órbita

Esta é a mais importante interação decorrente de tratamento relativístico do átomo.

O operador hamiltoniano que dá conta da interação spin-órbita, ($\hat{H}_{S.o.}$) não comuta com \hat{L} e \hat{S} separadamente e sim com o operador momento angular total \hat{J} , onde

$$|L-S| \leq J \leq L+S$$

assim, para o hamiltoniano total incluindo $\hat{H}_{S.o.}$, on-

de

$$\hat{H}_t = \hat{H}_o + \hat{H}_e + \hat{H}_{s.o.}$$

temos:

$$[\hat{H}_t, \hat{J}] = 0 \quad (\text{II-2})$$

Isto é, \hat{H}_t é invariante sob rotações do sistema como um todo.

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

A degenerescência dos termos é parcialmente levantada e cada multipletto será $2J+1$ vezes degenerado, segundo os valores possíveis das componentes M_J de J .

4 - Acoplamento Russell-Saunders

(11, 17, 18)

Vários autores, por exemplo, consideram para os íons de terras raras $\hat{H}_e \gg \hat{H}_{s.o.}$, neste caso pode-se considerar $\hat{H}_{s.o.}$ como uma perturbação sobre cada termo e deste modo os números quânticos L e S , ain-

da se conservam, o mesmo não acontecendo com M_L e M_S . Esta é a aproximação do acoplamento Russell-Saunders puro, ou acoplamento L, S, onde

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

Neste caso usam-se combinações lineares das funções II-1, como as funções de ordem zero para $\hat{H}_{S.O.}$, de maneira que J e M_J são os números quânticos bons, porque $\hat{H}_{S.O.}$ satisfaz a equação II-2. Neste esquema $\hat{H}_{S.O.}$ será diagonal e podemos definir um operador equivalente a este operador.

Para achar estas funções, que diagonalizam a interação spin-órbita, devemos usar os coeficientes de Wigner ou Clebsch-Gordan, de adição de dois momentos angulares, que dão exatamente⁽¹⁰⁾ as combinações lineares de M_L e M_S que formam as auto-funções $|J, M_J\rangle$. Estas funções são:

$$| \bar{0} L S J M_J \rangle = \sum_{M_L, M_S} \langle L S M_L M_S | L S J M_J \rangle | \bar{0} L S M_L M_S \rangle \quad (\text{II-3})$$

onde o coeficiente é o coeficiente de Clebsch-Gordan - que é nulo a não ser que $|L - S| \leq J \leq L + S$ e $M_J = M_L + M_S$.

A expressão II-3 pode ser escrita também com o uso dos coeficientes 3-J (usados neste trabalho), mais simples de serem tabelados por causa de suas propriedades de simetria⁽¹⁵⁾, e cuja relação com os coeficientes de Clebsch-Gordan é:

$$\langle LSM_L M_S | L S J M_J \rangle = (-1)^{S-L+M_J} (2J+1)^{-\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} L & S & J \\ M_L & M_S & M_J \end{pmatrix}$$

Em termos destes coeficientes II-3 torna-se:

$$| \zeta L S J M_J \rangle = (-1)^{S-L+M_J} (2J+1)^{\frac{1}{2}} \sum_{M_L, M_S} \begin{pmatrix} L & S & J \\ M_L & M_S & M_J \end{pmatrix} | \zeta L S M_L M_S \rangle \quad (\text{II-4})$$

Na aproximação do acoplamento Russell-Saunders, a diferença de energia de multipletos adjacentes é dada pela regra "Regra do intervalo de Landé":

$$E(J) - E(J-1) = AJ$$

isto é, a diferença de energia é proporcional ao maior J em jogo.

Tem-se também a seguinte regra empírica:

a) Para configuração com número de elétrons menor que a metade do número máximo possível, o multiplo de mais baixa energia é o de $J = |\hat{L} - \hat{S}|$.

b) Para configuração mais da metade cheia, o multiplo de mais baixa energia será o de $J = L + S$.

5 - Acoplamento Intermediário

Para os íons de terras raras a aproximação do acoplamento Russell-Saunders puro não é boa, (12, 16, 19) especialmente para os termos excitados.

De acordo com necessidades experimentais o mais certo é considerar $\hat{H}_e > \hat{H}_{S.O.}$ (16).

Esta é a aproximação que será usada neste trabalho. Desta maneira o hamiltoniano de perturbação será

$$\hat{H}_e + \hat{H}_{S.O.}$$

e os multipletos serão caracterizados por J obtido a

partir de multipletos de mesmo número \underline{J} pertencentes a diferentes termos $\underline{L}, \underline{S}$ do modo seguinte:

$$\hat{\underline{J}} = \sum_k a_k (\hat{\underline{L}} + \hat{\underline{S}})_k$$

logo L e S não são mais números quânticos bons.

No cálculo com acoplamento intermediário no esquema em que $\hat{\underline{J}} = \hat{\underline{L}} + \hat{\underline{S}}$, \hat{H}_e é diagonal e $\hat{H}_{s.o.}$ não será diagonal em J . Nesta aproximação temos de levar em conta os elementos de matriz entre representações irredutíveis de mesmo \underline{J} , do grupo duplo esférico, mas pertencentes a termos com diferentes L, S , de acordo com o teorema de fatoração da teoria de grupos. Assim na base $|L S J M_J\rangle$, os elementos de matriz diferentes de zero serão do tipo:

$$\langle L' S' J M_J | \hat{H}_e + \hat{H}_{s.o.} | L S J M_J \rangle$$

Se desprezarmos os elementos de matriz fora da diagonal em L, S teremos o acoplamento Russell - Saunders.

Nos cálculos de elementos de matriz, na aproximação do acoplamento intermediário, usa-se a técnica dos operadores tensoriais ^(1, 4) :

As funções que diagonalizam $\hat{H}_{S.O.}$, e portanto \hat{H}_t e que serão as funções próprias do íon livre são combinações lineares do tipo

$$\sum_k c_k |L_k S_k J M_J\rangle$$

Para aplicações neste trabalho usaremos as funções calculadas por B. G. Wybourne ⁽¹²⁾ no acoplamento intermediário.

Para o nível de Hund (4_I) do Nd^{3+} (configuração $4f^3$) e do Er^{3+} (configuração $4f^{11}$), as funções de Wybourne, (que usaremos), são dadas na Tabela II-1.

C A P Í T U L O III

ÍON EM UM CRISTAL

1 - Estudo Geral

Para o íon livre, como estudamos até agora, o grupo de simetria é o grupo duplo de rotações com representações irredutíveis J , de dimensão $2J+1$, cujas funções base são as de momento angular.

Quando se tem o íon num campo eletrostático cristalino, a simetria original desaparece e o grupo anterior é reduzido para o grupo correspondente à simetria da vizinhança cristalina do íon. Tal redução de simetria faz com que as representações de momento angular, antes irredutíveis, se reduzam às novas representações do grupo de pontos e isto significa que a degenerescência associada à simetria de rotações é levantada (parcialmente) pelo campo cristalino. Os novos níveis são numerados pelas representações de tal grupo de pontos.

A cisão de níveis, acarretada por campo cristala

lino pode ter valores no intervalo⁽¹⁰⁾ de $0,01 \text{ cm}^{-1}$ a 50.000 cm^{-1} , dependendo do íon e do campo cristalino. Tal alcance de valores faz com que cada problema seja estudado em aproximação conveniente. Por exemplo, no caso dos íons de terras raras a interação campo cristalino é menor que a interação spin-órbita.

2 - Íons de Terras Raras em Campo Cristalino de Simetria Cúbica.

Neste caso, como a interação spin-órbita é maior que a interação campo cristalino, J é número quântico bom e cada multiplete será aberto segundo as representações do grupo de pontos da simetria cúbica.

Os grupos de simetria cúbica são T_d, O, O_h . Como eles conduzem às mesmas equações seculares para o potencial campo cristalino, em nossa aplicação escolhemos o grupo duplo do tetraedro, T_d , cuja tabela de caracteres é dada à pagina 3.2, na notação de⁽¹⁰⁾ Bethe.

TABELA III - 1

	E	R	8C ₃	8RC ₃	3C ₂ ,3RC ₂	6IC ₄	6RIC ₄	6m,6Rm
Γ ₁	1	1	1	1	1	1	1	1
Γ ₂	1	1	1	1	1	-1	-1	-1
Γ ₃	2	2	-1	-1	2	0	0	0
Γ ₄	3	3	0	0	-1	-1	-1	1
Γ ₅	3	3	0	0	-1	1	1	-1
Γ ₆	2	-2	1	-1	0	√2	-√2	0
Γ ₇	2	-2	1	-1	0	-√2	√2	0
Γ ₈	4	-4	-1	1	0	0	0	0

A decomposição de uma representação redutível D_J em representações irredutíveis Γ_k , do grupo de pontos é dada (10) por:

$$D_J = \sum_k a_k \Gamma_k \quad (\text{III-1})$$

onde

$$a_k = \frac{1}{h} \sum_{\alpha} \chi_k(\alpha) \chi_J(\alpha)$$

e h - dimensão do grupo de pontos.

χ_k - caráter das representações Γ_k do grupo de pontos segundo as transformações α .

χ_J - caráter das representações D_J do grupo de rotações segundo as transformações α .

Como o caráter de uma representação D_J qualquer, sob uma rotação arbitrária α é (10) :

$$\chi_J(\alpha) = \frac{\text{sen}(J + \frac{1}{2})\alpha}{\text{sen} \frac{\alpha}{2}} \quad (\text{III-2})$$

pode-se, com o uso de III-2, III-1 e da tabela III-1, calcular como cada multipletto (representação D_J) se decompõe segundo as representações irredutíveis do grupo de pontos T_d .

Representações com J inteiro se decompõem segundo as representações Γ_k ($k = 1, 2, 3, 4, 5$) e representações com J semi-inteiro (configurações com números ímpares de elétrons), segundo Γ_k ($k = 6, 7, 8$), chamadas representações duplas.

Assim, por exemplo, os multipletos correspondentes ao nível de Hund (4I) das configurações $4f^3$ e $4f^{11}$, levando-se em conta a paridade das funções base

das representações, serão abertas segundo as representações irreduzíveis Γ_k do grupo T_d da seguinte maneira:

$$D_{15/2} = \Gamma_6 + \Gamma_7 + 3\Gamma_8$$

$$D_{13/2} = 2\Gamma_6 + \Gamma_7 + 2\Gamma_8$$

$$D_{11/2} = \Gamma_6 + \Gamma_7 + 2\Gamma_8$$

$$D_{9/2} = \Gamma_6 + \Gamma_7 + \Gamma_8$$

Na figura 1 a abertura de níveis até a aproximação campo cristalino (cúbico) está indicada para o termo de Hund das configurações $4f^3$ e $4f^{11}$.

3 - Funções de Onda de Ordem Zero para a Interação Campo Cristalino.

As funções base das representações Γ_k do grupo de pontos em que se abre cada multiplete serão combinações lineares das funções $|J, M_J\rangle$ deste multiplete.

A obtenção destas combinações lineares se dá, formalmente, como se segue. O comportamento das funções base de uma representação qualquer J do grupo du

plo esférico, segundo as operações \hat{R} do grupo de pontos, é dado ⁽¹¹⁾ pelas matrizes $D_J(\hat{R})$. Sabendo-se tal comportamento, as combinações lineares, que serão bases das representações irredutíveis Γ_k , são obtidas através do operador de projeção:

$$\hat{P}_{ij}^k \equiv \frac{l_k}{h} \sum_R \Gamma_k(R)_{ij}^* \hat{R} ,$$

onde

l_k é a dimensão da representação Γ_k
 h o número de elementos R do grupo
 i, j definem linha e coluna de Γ_k

Aplicando-se este operador a uma função $|J, M_J\rangle$ de J ela se transformará, sob as operações do grupo, como a i -ésima função de uma das bases j da representação irredutível Γ_k :

$$\hat{P}_{ij}^k |J, M_J\rangle = |J, k, i, j\rangle$$

ou

$$|J, k, i, j\rangle = \sum_{M_J} C(J, M_J, i, j) |J, M_J\rangle$$

Os coeficientes são obtidos do operador de projeção levando-se em conta que se conhecem as matrizes $D_J(\hat{R})$:

$$C(J, M_J, i, j) = \frac{1}{h} \sum_R \Gamma_k(R)_{ij}^* D_{M_J M_J'}^J$$

Para grupos de pontos do cubo as funções

$$|J, k, i, j\rangle = \sum_{M_J} A_{M_J} |J, M_J\rangle \quad (\text{III-3})$$

foram calculadas, desta maneira, por vários autores (11, 13)

Usando-se a aproximação do acoplamento intermediário, no esquema de Wybourne⁽¹²⁾, as funções $|J, M_J\rangle$ são do tipo:

$$|J, M_J\rangle = \sum_{L, S, U, v} Y(f^n v U S L J M_J) |f^n v U S L J M_J\rangle \quad (\text{III-4})$$

onde \underline{v} e \underline{U} são números quânticos introduzidos por Racah (4) para especificar termos diferentes com mesmos L, S. O número \underline{v} é chamado número de senioridade.

Logo de III-3 e III-4, teremos:

$$|J, K, i, j\rangle = \sum_{L, S, U, v} \sum_{M_J} A(M_J) Y(f^n v USLJM_J) |f^n v USLJM_J\rangle \quad (\text{III-5})$$

Estas são as funções usadas, neste trabalho, para o cálculo de elementos de matriz do campo cristalino.

Exemplo

Usando-se os coeficientes $A(M_J)$ de M. L. Siqueira (11) e os coeficientes $Y(f^n v USLJM_J)$ de Wybourne (12) uma das funções ($i = 1$) III-5 da representação irredutível Γ_6 do multipletto $I_{15/2}^4$ será:

$$\begin{aligned} |15/2, 6, 1, 1\rangle = & -0,98 \left(0,19 |15/2, 9/2, 3^4 I_{20}\rangle + 0,72 |15/2, 1/2, 3^4 I_{20}\rangle + \right. \\ & \left. + 0,33 |15/2, -7/2, 3^4 I_{20}\rangle + 0,58 |15/2, -15/2, 3^4 I_{20}\rangle \right) + \\ & + 0,18 \left(0,19 |15/2, 9/2, 3^2 K_{21}\rangle + 0,72 |15/2, 1/2, 3^2 K_{21}\rangle + \right. \\ & \left. + 0,33 |15/2, -7/2, 3^2 K_{21}\rangle + 0,58 |15/2, -15/2, 3^2 K_{21}\rangle \right) + \end{aligned}$$

$$+ 0,02 \left(0,19 \left| 15/2, 9/2, 3^2 L_{21} \right\rangle + 0,72 \left| 15/2, 7/2, 3^2 L_{21} \right\rangle + \right. \\ \left. + 0,33 \left| 15/2, -7/2, 3^2 L_{21} \right\rangle + 0,58 \left| 15/2, -15/2, 3^2 L_{21} \right\rangle \right)$$

Como as funções III-5, que usaremos nas aplicações -
neste trabalho, são obtidas facilmente de tabelas ^(11, 12) s ,
elas não serão dadas aqui.

4 - Hamiltoniano do Campo Cristalino para os Terras Raras.

Íons em um cristal sofrem a ação de um campo elétrico não uniforme devido aos outros íons da vizinhança, pertencentes à rede cristalina. Para se calcular o potencial sentido pelos elétrons da camada incompleta - do íon de terra rara, toma-se o campo médio devido a vizinhança cristalina, no local do íon e na ausência - do mesmo. Para simplificar considera-se que as cargas criadoras do potencial estão em repouso e que criam potencial estático ⁽⁸⁾ .

Dêste modo este potencial satisfaz à equação de Laplace -

$$\nabla^2 V_c = 0$$

e então V_c , pode ser expresso pelo desenvolvimento em série de harmônicos esféricos:

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

onde a origem do sistema de coordenadas é tomada no íon.

O hamiltoniano do campo cristalino será:

$$\hat{H}_c = e \sum_i V_c(r_i, \theta_i, \phi_i)$$

onde e é a carga do elétron e a soma se faz sobre todos os elétrons magnéticos da configuração $4f^n$ do terra rara.

Podemos determinar os termos que interessam nesta expansão, através de algumas considerações sobre o cálculo de elementos de matriz de tal hamiltoniano.

Os estados base do íon livre que servirão no cálculo do hamiltoniano são combinações lineares de funções de um elétron, conforme II-1, nas quais age o

térmo

$$V(r_i, \theta_i, \phi_i) \text{ de } V_c$$

(9)
Aparecerão no cálculo de elementos de matriz, integrais do tipo:

$$\langle n l m_e | r^l Y_l^m | n l m_e \rangle \quad (\text{III-6})$$

A parte radial, que é tomada como parâmetro, para cada l e m será

$$\langle r^l \rangle = \int_0^\infty f_{n_3}^l(r) r^l f_{n_3}^l(r) r^2 dr \quad (\text{III-7})$$

onde $f_{n_3}^l(r)$ é a parte radial da função de onda.
Podemos (11) escrever então

$$V(r) = \sum_{l,m} c_l^m \langle r^l \rangle Y_l^m(\theta, \phi) \quad (\text{III-8})$$

e este operador só age sobre a parte angular das funções de onda.

A parte angular será do tipo:

$$\langle Y(3, m_1) | Y(l, m_2) | Y(3, m_3) \rangle \quad (\text{III-9})$$

Observamos que as integrais III-9 são nulas para l ímpar (não mistura de configurações) e apenas termos com $l \leq 6$ existem. Logo, a soma III-8 se reduz aos termos:

$$V_c = V_0 + V_2 + V_4 + V_6 \quad (\text{III-10})$$

onde

$$V_l = c_l^m \langle r^l \rangle Y_l^m(\theta, \phi) \quad (\text{III-11})$$

O potencial tem a simetria da vizinhança cristalina do íon, e, como é escalar, deverá ser base da representação escalar do grupo de pontos a que pertence a vizinhança do íon.

Assim, por exemplo, no caso de simetria cúbica têm-se que III-10 se torna (11) :

$$V_c = C_4^0 \langle r^4 \rangle \left(Y_4^0 + \sqrt{\frac{5}{14}} (Y_4^4 + Y_4^{-4}) \right) + C_6^0 \langle r^6 \rangle \left(Y_6^0 - \sqrt{\frac{7}{2}} (Y_6^4 + Y_6^{-4}) \right) \quad (\text{III-12})$$

O hamiltoniano do campo cristalino cúbico, eV_c , está assim obtido a menos de dois parâmetros, $C_4^0 \langle r^4 \rangle$ e $C_6^0 \langle r^6 \rangle$, ajustáveis em função de resultados experimentais. No entanto, os coeficientes mais usados na literatura não são estes, mas sim $A_4^0 \langle r^4 \rangle$ e $A_6^0 \langle r^6 \rangle$ que surgem quando se expressa o hamiltoniano cristalino em termos dos operadores equivalentes de Stevens (6). Usando tal formalismo o hamiltoniano correspondente será (6, 9) :

$$H_c = A_4^0 \langle r^4 \rangle \beta_J (O_4^0 + 5 O_4^4) + A_6^0 \langle r^6 \rangle \gamma_J (O_6^0 - 21 O_6^4) \quad (\text{III-13})$$

ou

$$H_c = A_4^{\circ} \langle r^4 \rangle \beta_J O_4 + A_6^{\circ} \langle r^6 \rangle \gamma_J O_6 \quad (\text{III-14})$$

E as relações entre os parâmetros de III-12 e III-13 -
(8, 11)
são ::

$$e C_4^{\circ} = 8 \sqrt{\frac{4\pi}{9}} A_4^{\circ} \quad (\text{III-15})$$

$$e C_6^{\circ} = 16 \sqrt{\frac{4\pi}{13}} A_6^{\circ} \quad (\text{III-16})$$

Os operadores equivalentes do campo cristalino resultam na aproximação de 1^a ordem da matriz energia. Eles são obtidos quando na matriz energia do campo cristalino desprezamos os elementos de matriz que ligam bases diferentes de uma mesma representação irreduzível Γ_k do grupo de pontos pertencentes a multipletos J diferentes.

O uso dos operadores equivalentes nos permite apenas cálculos de elementos de matriz diagonais em J . Expressões de operadores equivalentes do campo cristalino de elementos de matriz com o

uso de operadores equivalentes e os coeficientes α_T , β_T , γ_T , estão amplamente tabelados (6, 9, 16).

O cálculo teórico dos parâmetros do campo cristalino $A_1^m \langle r^l \rangle$ é muito complexo. O coeficiente A_1^m depende do modelo que se faz da distribuição de cargas, (pontuais, dipolares, etc), na vizinhança do íon. O coeficiente A_1^m só é obtido facilmente em modelos simples (8, 9, 11) que dão no máximo uma idéia de seu sinal. O coeficiente $\langle r^l \rangle$ é de cálculo muito aproximado porque depende das funções radiais $f_{nl}(r)$ que em geral são pouco conhecidas (9).

Devido a estas dificuldades o mais comum é considerarem-se os parâmetros do campo cristalino como ajustáveis a partir de resultados experimentais.

C A P Í T U L O I V

ELEMENTOS DE MATRIZ DO CAMPO CRIS- TALINO

Trata-se de calcular os elementos de matriz do hamiltoniano do campo cristalino entre as auto-funções das representações irredutíveis do grupo de pontos. Neste cálculo usam-se os operadores tensoriais irredutíveis, aplicando-se o teorema de Wigner-Eckart. Isto porque o hamiltoniano do campo cristalino é uma função de operadores tensoriais irredutíveis, na sua forma mais geral.

1 - Operadores Tensoriais

O operador tensorial irredutível de ordem k , é definido como um conjunto de operadores T_q^k , onde $q = k, k-1, \dots, -k$, que se transformam da mesma maneira que os operadores harmônicos esféricos Y_k^q nas rotações ⁽⁵⁾. Tal operador pode também ser definido ⁽⁷⁾ pelas regras de comutação com as componentes

do momento angular total \vec{J} . Assim, tem-se que os harmônicos esféricos Y_k^q , auto-funções de um sistema de momento angular k , constituem um operador tensorial irredutível particular.

Aqui estamos interessados particularmente nestes operadores tensoriais Y_k^q , que não estão normalizados, pois:

$$\int Y_k^q * Y_k^q d\tau = \frac{2k+1}{4\pi} .$$

Logo, normalizando-se o operador Y_k^q teremos um operador tensorial irredutível:

$$u_q^k = \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} Y_k^q \quad (\text{IV-1})$$

O operador tensorial irredutível U_q^k combinação linear dos u_q^k que mais nos interessam é:

$$U_q^k = \sum_i u_q^k(i) \quad (\text{IV-2})$$

logo,

$$U_q^k = \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} \sum_i Y_k^q(i) \quad (\text{IV-3})$$

Para os \underline{n} elétrons da camada incompleta $4f^n$ dos íons de terras raras, o potencial campo cristalino, como vimos no capítulo anterior, será:

$$H_c = e \sum_{i=1}^n V(i)$$

ou

$$H_c = \sum_{i=1}^n H_c(i)$$

onde a soma corre sôbre os elétrons da camada incompleta do íon sob ação do potencial campo cristalino, e

$$H_c(i) = \sum_{k,q} A_k^q \langle r_i^k \rangle Y_k^q(\theta_i, \phi_i) \quad (\text{IV-4})$$

Como se trata de elétrons da mesma camada,

$$\langle r_c^k \rangle = \langle r^k \rangle$$

que juntamente com IV-1, levados em IV-8, resultam

$$H_c = \sum_{k,q} A_{k,q}^q \langle r^k \rangle \sqrt{\frac{2k+1}{4\pi}} \sum_{i=1}^n u_{q,q}^k(i)$$

e finalmente, com o uso de IV-2, teremos:

$$H_c = \sum_{k,q} A_{k,q}^q \langle r^k \rangle U_{q,q}^k \quad (\text{IV-5})$$

2 - Teorema de Wigner-Eckart

Este teorema fundamental estabelece que os elementos de matriz de um operador tensorial $T_{q,q}^k$, usando como base as funções de momento angular total \underline{J} e \underline{J}' , estão relacionados aos coeficientes de Clebsch-Gordan correspondentes, através de quantidades, elemen-

tos de matriz reduzidos, que dependem de J, J', k e de outros números quânticos $\underline{C}, \underline{C}'$ necessários para a especificação dos estados base, mas independem de J_z e J'_z , componentes de J e J' .

Ou, algèbricamente:

$$\langle \underline{C} J J_z | T_q^k | \underline{C}' J' J'_z \rangle = (2J+1)^{-\frac{1}{2}} \langle J' k J'_z q | J' k J J_z \rangle \langle \underline{C} J || T^k || \underline{C}' J' \rangle \quad (\text{IV-6})$$

O 1º termo do 2º membro de IV-6 é o coeficiente de Clebsch-Gordan já definido anteriormente e que é um fator geométrico, puramente, e o 2º termo é o elemento de matriz reduzido que caracteriza as propriedades físicas do operador tensorial.

Pode-se escrever o teorema de Wigner em termos do coeficiente 3-J apropriado, cuja relação com o coeficiente de Clebsch-Gordan é

$$\langle J' k J'_z q | J' k J J_z \rangle = \begin{pmatrix} J' & k & J \\ J'_z & q & -J_z \end{pmatrix} (-1)^{J'+k-J_z} (2J+1)^{\frac{1}{2}}$$

que com o uso de uma propriedade de simetria dos (15)

3-J, torna-se

$$\langle J' k J'_z q | J' k J J_z \rangle = (-1)^{J-J_z} (2J+1)^{1/2} \begin{pmatrix} J & k & J' \\ -J_z & q & J'_z \end{pmatrix}$$

Assim, o teorema de Wigner-Eckart pode ser escrito:

$$\langle J J_z | T_q^k | J' J'_z \rangle = (-1)^{J-J_z} \begin{pmatrix} J & k & J' \\ -J_z & q & J'_z \end{pmatrix} \langle J || T^k || J' \rangle \quad (\text{IV-7})$$

De IV-5 vemos que nos interessam aqui os operadores U_q^k , que são combinações lineares dos operadores u_q^k , definidos por IV-1, e portanto temos:

$$\langle l m | u_q^k | l m' \rangle = (-1)^{l-m} \begin{pmatrix} l & k & l \\ -m & q & m' \end{pmatrix} \quad (\text{IV-8})$$

isto é, o elemento de matriz ligando dois estados de mesmo l , correspondentes a sistema de uma partícula, é igual, exceto por um fator de fase, a um coeficiente 3-J, implicando a condição:

$$\langle \ell \| u^k \| \ell \rangle = 1 \quad (\text{IV-9})$$

Aplicaremos o teorema de Wigner-Eckart à fórmula - IV-5, para cálculo de elementos de matriz do campo cristalino.

3 - Teorema de Wigner-Eckart na Determinação dos Elementos de Matriz.

a) Método dos Operadores Equivalentes de Stevens (6, 9)

Este método consiste em se usar um operador combinação de operadores momento angular \hat{J} , equivalentes a

$$\hat{H}_c = e \sum_i \hat{V}(x_i, y_i, z_i)$$

A maneira de se encontrar tal operador equivalente - (6, 9) consiste no seguinte : sendo $f(x, y, z)$ uma função'

cartesiana de dado grau, o operador equivalente a termos do tipo $\sum_x f(x_i, y_i, z_i)$ que ocorrem em \hat{H}_c , é encontrado quando se substitui x, y, z por J_x, J_y, J_z , tendo em conta a não comutatividade desses operadores. Isto porque a função f , em nosso caso, é base da representação irredutível escalar do grupo de pontos em questão e assim o novo operador, obtido como combinação J_x, J_y, J_z deverá também ser base da mesma representação irredutível de modo a ter o mesmo comportamento geométrico (traduzido pelo coeficiente de Clebsch-Gordan) nas transformações do grupo de pontos. O teorema de Wigner-Eckart garante a equivalência dos dois operadores na aproximação diagonal em J . Constroem-se assim operadores O_1^m , equivalentes a

$$T_m^l = \langle r \rangle^l Y_l^m(\theta, \phi)$$

e que são funções de J_x, J_y, J_z .

Tais operadores têm as mesmas propriedades sob rotação, que o potencial. Como exemplo⁽⁹⁾, o operador equivalente a $\sum_i 3(z_i^2 - r_i^2)$ é:

$$\alpha_J \langle r^2 \rangle [3 J_z^2 - J(J+1)] = \alpha_J \langle r^2 \rangle O_2^0$$

onde α_J é proporcional à relação dos elementos reduzidos dos dois operadores.

O método dos operadores equivalentes é o mais simples e cômodo mas limita as possibilidades de cálculo a apenas elementos de matriz diagonais em \underline{J} , como se pode ver claramente a partir do emprêgo do teorema de Wigner aos operadores de \underline{J} , equivalentes a T_m^1 .

Pode-se assim dizer que os elementos de matriz dos operadores O_1^m são proporcionais aos dos operadores T_m^1 , dentro da restrição de mesma multiplicidade J .

As constantes de proporcionalidade do tipo α_J têm o mesmo papel do elemento reduzido, englobando as propriedades físicas do multipletto correspondente. O cálculo destes coeficientes pode ser feito por integração direta (6, 8), no entanto, o mais simples é se utilizar o método de Racah, calculando-se estes coeficientes através das relações (1):

k=2

$$\alpha_J = \langle \psi_J \| \alpha \| \psi_J' \rangle = -8 \sqrt{\frac{7(2J-2)!}{15(2J+3)!}} \langle \psi_J \| U^2 \| \psi_J' \rangle$$

k=4

$$\beta_J = \langle \psi_J \| \beta \| \psi_J' \rangle = 16 \sqrt{\frac{14(2J-4)!}{11(2J+5)!}} \langle \psi_J \| U^4 \| \psi_J' \rangle$$

k=6

$$\gamma_J = \langle \psi_J \| \gamma \| \psi_J' \rangle = -640 \sqrt{\frac{7(2J-6)!}{429(2J+7)!}} \langle \psi_J \| U^6 \| \psi_J' \rangle$$

Para cálculos de elementos de matriz dos terras raras este método dá resultados razoáveis para os multipletos do termo de Hund. Quando se deseja, no entanto, cálculos em melhor aproximação, principalmente para níveis excitados, em que misturas de múltiplos J diferentes devem ser consideradas, o método de Racah deve ser usado.

Como observam Weber e Bierig⁽³⁾, quando se quer comparar cálculos, de elementos de matriz do potencial, feitos usando-se o formalismo dos operadores tensoriais U_q^k , expressão IV-5, com cálculos feitos usando-se o formalismo dos operadores equivalentes, fatores de normalização N_k^q devem ser in

introduzidos nas parcelas de IV-5, que se tornam

$$H_c = \sum_{k,q} N_k^q A_k^q \langle r^k \rangle U_q^k \quad (\text{IV-10})$$

Assim, por exemplo, para potencial cúbico onde nos interessam comparações, entre os dois formalismos, em termos dos parâmetros $A_k^0 \langle r^k \rangle$ dos operadores-equivalentes, podemos definir:

$$U_k \hat{=} \sum_q N_k^q \frac{A_k^q}{A_k^0} U_q^k \quad (\text{IV-11})$$

ou se definimos também:

$$Q_k^q \hat{=} N_k^q \frac{A_k^q}{A_k^0} \quad (\text{IV-12})$$

$$V_k = \sum_q Q_k^q U_q^k \quad (\text{IV-13})$$

logo, de IV-10

$$H_c = \sum_k A_k^o \langle r^k \rangle V_k \quad (\text{IV-14})$$

Desta maneira o cálculo de Q_k^q , no caso de campo cristalino cúbico, vem de comparação com o potencial em operadores equivalentes, ou seja:

$$Q_4^o A_4^o \langle r^4 \rangle U_4^o = A_4^o \langle r^4 \rangle \beta_J O_4^o$$

e

$$Q_4^4 A_4^o \langle r^4 \rangle (U_4^4 + U_4^{-4}) = 5 A_4^o \langle r^4 \rangle \beta_J O_4^4$$

e calculando, conclui-se que :

$$Q_4^o = 8 \sqrt{\frac{14}{11}}$$
$$Q_4^4 = Q_4^{-4} = 8 \sqrt{\frac{14}{11}} \sqrt{\frac{5}{14}}$$

Analogamente tem-se:

$$Q_6^0 = -160 \sqrt{\frac{7}{3 \times 11 \times 13}}$$

$$Q_6^4 = Q_6^{-4} = 160 \sqrt{\frac{7}{3 \times 11 \times 13}} \sqrt{\frac{7}{2}}$$

Os cálculos acima foram feitos com o uso das tabelas de operadores equivalentes de Hutchings (9) e com a tabela de coeficientes 3-J e 6-J (15), para configuração f^1 .

Coefficientes análogos aos Q_k^q (3) calculados acima foram tabelados por Weber e Bierig. Se se usarem estas tabelas, no entanto, certos cuidados devem ser tomados. Desta maneira, para o caso de potencial cúbico, seus coeficientes de normalização devem ser multiplicados pelos fatores, dos operadores equivalentes, 5 e -21 respectivamente.

Com as considerações acima e levando-se em III-12 e III-13 em III-10 e lembrando-se que

$$Y_k^q = \sqrt{\frac{2k+1}{4\pi}} U_k^q$$

a expressão do hamiltoniano para campo cristalino cúbico, em termos dos operadores tensoriais e dos parâmetros $A_k^0 \langle r^k \rangle$ de Stevens ⁽⁶⁾, será:

$$H_c = 8 \sqrt{\frac{14}{11}} A_4^0 \langle r^4 \rangle U_0^4 + 8 \sqrt{\frac{5}{14}} A_4^0 \langle r^4 \rangle (U_4^4 + U_{-4}^4) - 160 \sqrt{\frac{7}{3 \times 11 \times 13}} A_6^0 \langle r^6 \rangle U_0^6 + \frac{160 \times 7}{\sqrt{2 \times 3 \times 11 \times 13}} A_6^0 \langle r^6 \rangle (U_4^6 + U_{-4}^6) \quad (\text{IV-15})$$

Na notação de IV-14,

$$H_c = A_4^0 \langle r^4 \rangle V_4 + A_6^0 \langle r^6 \rangle V_6 \quad (\text{IV-16})$$

onde

$$V_4 = 8 \sqrt{\frac{14}{11}} U_0^4 + 8 \sqrt{\frac{5}{14}} (U_4^4 + U_{-4}^4) \quad (\text{IV-17})$$

$$V_6 = -160 \sqrt{\frac{7}{3 \times 11 \times 13}} + \frac{160 \times 7}{\sqrt{2 \times 3 \times 11 \times 13}} (U_4^6 + U_{-4}^6) \quad (\text{IV-18})$$

b - Método dos Operadores Tensoriais, de
(1, 4, 5)
Racah

(4)

Racah introduziu métodos gerais de cálculo de elementos de matriz, pela aplicação direta do teorema de Wigner-Eckart nos operadores tensoriais. Pelo desenvolvimento da teoria de grupos na classificação dos estados de uma configuração l^n , introduziu novos números quânticos que são necessários para especificar os estados que de outra forma seriam indistinguíveis. Para introduzir tais números quânticos Racah definiu grupos matemáticos maiores cujas representações são redutíveis às representações do grupo de rotações R_3 . Dêste modo, as funções base das representações irreduzíveis de tais grupos carregam seus números quânticos (que designam as representações irreduzíveis do grupo maior) quando reduzimos as representações do grupo maior às representações irreduzíveis do grupo de rotações. Aliás isto sempre acontece na redução de grupos. Por exemplo, as funções base das representações irreduzíveis do grupo de pontos são marcadas também pelas representações do grupo de rotações.

Para o caso de nosso interesse, configurações f^n , Racah introduziu dois conjuntos de números quânticos \underline{W} e \underline{U} , correspondentes a dois grupos criados. O n.º \underline{W} é equivalente ⁽¹⁾ ao n.º de "senhoridade" \underline{y} usado antes por Racah. Na ausência desses números, vários termos L, S das configurações f^n são indistinguíveis. Usando estes números quânticos \underline{W} e \underline{U} , a maioria dos estados de f^n é especificada. Há exceções para as quais se acrescenta \underline{z} ⁽⁵⁾.

Assim, as auto funções dos termos das configurações f^n são do tipo (ver II-1):

$$|f^n \underline{z} W U S L S_z L_z \rangle$$

e as funções dos multipletos desta configuração são combinações de:

$$|f^n \underline{z} W U S L J J_z \rangle$$

(IV-19)

(1,14)

Existem tabelas dos termos de configurações f^n , neste esquema de números quânticos (f^n, W, U, S, L) (1)

Elliott et al. explicitam, para configuração f^n , o método de Racah para o cálculo de elementos de matriz dos operadores tensoriais U_q^k . Assim usando o teorema de Wigner em um elemento de matriz de U_q^k , tem-se para configurações f^n

$$\langle f^n W U S L J J_z | U_q^k | f^n W' U' S' L' J' J'_z \rangle = \delta(SS') (-1)^{J+J_z+K+q} \frac{-1}{(2K+1)^{\frac{1}{2}}} \times$$

$$\times \langle J J' -J_z J'_z | J J' K -q \rangle \langle f^n W U S L J || U^k || f^n W' U' S' L' J' \rangle \quad (\text{IV-20})$$

já que U_q^k não atua sobre as funções de spin.

O elemento reduzido de IV-20 será (1) :

$$\langle f^n W U S L J || U^k || f^n W' U' S' L' J' \rangle = (-1)^{S+K-L-J'} [(2J+1)(2J'+1)]^{\frac{1}{2}} \times$$

$$\times W(L J L' J'; S K) \langle f^n W U S L || U^k || f^n W' U' S' L' \rangle \quad (\text{IV-21})$$

Exceto fatores numéricos, o primeiro coeficiente que aparece na expressão IV-20 é o coeficiente de Clebsch-Gordan que podemos relacionar com o 3-J:

$$\langle JJ' - J_z J'_z | JJ' k - q \rangle \hat{=} (2k+1)^{\frac{1}{2}} (-1)^{k+q} \begin{pmatrix} J & k & J' \\ -J_z & q & J'_z \end{pmatrix} \quad (\text{IV-22})$$

onde usamos a propriedade de simetria vista em IV-3.

Por outro lado, na expressão IV-21 aparece o coeficiente $W(LJ L'J'; Sk)$ de Racah e o elemento de matriz reduzido. De maneira análoga aos coeficientes de Clebsch-Gordan que aparecem na adição de dois momentos angulares, os coeficientes de Racah ^(1, 5, 10) a parecem na adição de três momentos angulares. Neste caso há três maneiras de acoplar os momentos dois a dois e a transformação entre cada par de esquemas resultantes é proporcional ao coeficiente de Racah. ^(7, 15) Tais coeficientes são relacionados aos coeficientes 6-J, da seguinte maneira:

$$W(LJ L'J'; sk) \hat{=} (-1)^{-L-J-J'-L'} \begin{Bmatrix} L & J & S \\ J' & L' & K \end{Bmatrix} \quad (\text{IV-23})$$

Os coeficientes 3-J e 6-J mostram mais explicitamente as propriedades de simetria o que facilita grandemente sua tabulação. Usamos em nossas aplicações a tabela de 3-J e 6-J de Rotemberg et al. (15)

Resta analisar o elemento reduzido. Para seu cálculo Racah introduziu os conceitos de "estados parentes" e dos "coeficientes de paternidade" (coefficients of fractional parentage). Resumidamente o conceito (8) consiste em se encontrar um estado antissimétrico da configuração f^n , a partir de combinação linear de produtos de um estado antissimétrico da configuração f^{n-1} por um estado monoelétrônico. Assim, podem se calcular os elementos de matriz de \underline{U}^k , que é, como já vimos, soma de tensores \underline{u}^k de um elétron. (1) Elliott et al. fornecem a expressão geral do elemento reduzido em tal esquema.

Como os elementos reduzidos estão tabelados (14) para as configurações p^n, d^n, f^n , não nos preocupamos em entrar em detalhes sobre seu cálculo. A tabela citada (14) foi a usada em nossas aplicações.

Depois de discutidos seus termos, podemos escrever a expressão geral IV-11 do elemento de ma

triz de U_q^k para a configuração f^n , em termos dos coeficientes 3-J e 6-J levando IV-22 e IV-23 em IV-21 e IV-20. Assim temos:

$$\langle f^n WUSLJJ_z | U_q^k | f^n W'U'S'L'J'J'_z \rangle = (-1)^{J_z+S+L'} \frac{1}{[(2J+1)(2J'+1)]^{1/2}} \times$$

$$\times \begin{pmatrix} J & K & J' \\ -J_z & q & J'_z \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} L & J & S \\ J' & L' & K \end{Bmatrix} \langle f^n WUSL || U^k || f^n W'U'S'L' \rangle \quad (\text{IV-24})$$

Devemos calcular os elementos de matriz do hamiltoniano campo cristalino entre funções base das representações irredutíveis do grupo de pontos correspondente à simetria cristalina vista pelo íon de terra rara.

Já conhecemos a expressão geral de tais funções base, expressão III-3, que em notação mais usada é:

$$|J \Gamma \mu_j\rangle = \sum_{LSWUJ_z} A(J_z) Y(f^n WUSLJJ_z) |f^n WUSLJJ_z\rangle \quad (\text{IV-25})$$

Desta maneira, o elemento de matriz geral que nos interessa é:

$$\langle J, \Gamma_e, i, j | H_c | J', \Gamma_{e'}, i', j' \rangle$$

e tendo em vista IV-10, tem-se:

$$\langle J, \Gamma_e, i, j | H_c | J', \Gamma_{e'}, i', j' \rangle = \sum_{k, q} N_k^q A_k^q \langle r^k \rangle \langle J, \Gamma_e, i, j | U_q^k | J', \Gamma_{e'}, i', j' \rangle \quad (\text{IV-26})$$

Para o caso de potencial cúbico, conclui-se a partir de IV-14, que:

$$\langle J, \Gamma_e, i, j | H_c | J', \Gamma_{e'}, i', j' \rangle = \sum_k A_k^0 \langle r^k \rangle \langle J, \Gamma_e, i, j | V_k | J', \Gamma_{e'}, i', j' \rangle \quad (\text{IV-27})$$

Mas de IV-13 e IV-25, tem-se:

$$\begin{aligned} \langle J T_e L_j | V_k | J' T_e' L_j' \rangle &= \sum_q Q_k^q \langle J T_e L_j | U_q^k | J' T_e' L_j' \rangle = \\ &= \sum_q Q_k^q \sum_{\substack{LSWUJ_z \\ L'S'W'U'J'_z}} AA'YY' \langle f^n WUSL J J_z | U_q^k | f^n W'U'S'L' J'_z \rangle \end{aligned}$$

E da IV-24 tem-se finalmente:

$$\begin{aligned} \langle J T_e L_j | V_k | J' T_e' L_j' \rangle &= \sum_q Q_k^q \sum_{\substack{LSWUJ_z \\ L'S'W'U'J'_z}} AA'YY' \left[(-1)^{J_z+S+L'} \frac{1}{[(2J+1)(2J'+1)]^{\frac{1}{2}}} \times \right. \\ &\times \left. \begin{pmatrix} J & K & J' \\ -J_z & q & J'_z \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} L & J & S \\ J' & L' & K \end{Bmatrix} \right] \langle f^n WUSL || U^k || f^n W'U'S'L' \rangle \quad (IV-28) \end{aligned}$$

Levando-se IV-28 em IV-27, obtém-se a expressão geral dos elementos de matriz do hamiltoniano no campo cristalino cúbico na aproximação do acoplamento intermediário com funções de Wybourne. No entanto, como os $A_k^0 \langle r^k \rangle$ são parâmetros ajustáveis a expressão IV-28 é a que será calculada pelo uso do programa de computação (capítulo V).

De maneira análoga ao caso cúbico, desenvolve-se a expressão IV-26 para outras simetrias.

C A P Í T U L O V

CÁLCULO DE ELEMENTOS DE MATRIZ DO CAMPO CRIS

TALINO

PROGRAMA DE COMPUTAÇÃO

1 - Considerações Gerais

Da análise dos espectros de estado sólido dos íons de terras raras e actinídeos, conclui-se que um bom modelo teórico para tais íons deve levar em conta a mistura de níveis da interação cristalina, (representações do grupo de pontos), pertencentes tanto ao mesmo multipletto quanto a multipletos diferentes (3,12).

O "teorema de fatoração da matriz hamiltoniana" da teoria de grupos estabelece importantes regras de seleção que usaremos. Tal teorema pode ser expresso da maneira seguinte:

Se

$$|\Gamma_e, i, j\rangle \text{ e } |\Gamma_{e'}, i', j'\rangle$$

são autofunções parceiras das representações irredutíveis Γ_e e $\Gamma_{e'}$ do grupo de \hat{H} , então:

$$1 - \langle \Gamma_e, i, j | H | \Gamma_{e'}, i', j' \rangle = 0 \quad \text{se } \Gamma_e \neq \Gamma_{e'}$$

2 - $\langle \Gamma_{e'ij} | H | \Gamma_{e'ij} \rangle = 0$ se i e i' se referem a funções parceiras diferentes.

3 - $\langle \Gamma_{e'ij} | H | \Gamma_{e'ij} \rangle$ independe de i

Lembramos que: i numera as funções parceiras da mesma representação - por exemplo para Γ_8 , $i=1,2,3,4$, i serve para especificar bases diferentes de uma mesma representação.

Aqui consideramos, devido ao teorema de fatoração, a possibilidade de mistura de mesmas representações pertencentes tanto ao mesmo multipletos como a multipletos diferentes. Desta maneira, não levamos em consideração a hipótese de que o campo cristalino preserva a estrutura de níveis do íon livre, isto é, J deixará de ser bom número quântico para os níveis resultantes da interação cristalina, que deverão ser numerados simplesmente pelas representações do grupo de pontos.

2 - Programa de Computação

Levando em conta as observações feitas, cons-

truímos um programa de computação para a execução da expressão IV-28. Tal programa é geral, podendo ser empregado para cálculo de elementos de matriz de campo cristalino de qualquer simetria, para íons de terras raras e actinídeos em esquemas gerais, como acoplamento intermediário e mistura de multipletos, ou em esquemas mais simples.

O programa calcula de cada vez apenas um valor K do potencial, como está indicado por IV-27 ou IV-28. Assim, por exemplo, para o potencial cúbico, $K = 4, 6$, o programa deverá ser rodado duas vezes (pelo menos). Para outras simetrias ⁽¹⁶⁾, o trabalho será tanto maior quanto mais valores de K existirem.

No apêndice A-2 apresentamos a listagem e o diagrama de blocos do programa.

Executamos o programa para os níveis de Hund das configurações $4f^1$ e $4f^3$, $4f^3, 4f^{11}$ (Ce^{3+} , Yb^{3+} , Nd^{3+} , Er^{3+}), em campo cristalino cúbico, considerando o acoplamento intermediário de Wybourne.

Então devemos calcular, segundo IV-27, apenas:

$$\langle J \Gamma_l \lambda_j | H_4 + H_6 | J' \Gamma'_l \lambda'_j \rangle =$$

$$= A_4^0 \langle r^4 \rangle \langle J \Gamma_2 l_j | V_4 | J' \Gamma_2 l_j' \rangle + A_6^0 \langle r^6 \rangle \langle J \Gamma_2 l_j | V_6 | J' \Gamma_2 l_j' \rangle \quad (\text{V-1})$$

onde V_4 e V_6 são dados por IV-17 e IV-18.

Para êstes cálculos consideramos, dentro do nível de Hund, misturas de mesmas representações pertencentes ao mesmo multipletto e aos multipletos vizinhos apenas, pois pode-se concluir de Kiss ⁽³⁾ por exemplo, que perturbações de segunda ordem, dadas por:

$$\frac{\langle \Gamma_2(J) | V | \Gamma_2(J'') \rangle^2}{E(J) - E(J'')} \quad (\text{V-2})$$

são muito pequenas, se \underline{J} e \underline{J}'' não são multipletos vizinhos.

As matrizes dos resultados dos cálculos feitos estão no apêndice A-1.

3 - Descrição do Programa de Computação

Descreveremos aqui, o programa de computação para íons de terras raras das configurações já referidas, na aproximação de acoplamento intermediário, em campo cristalino com simetria cúbica por ser mais ex-

plicito.

a) Entradas importantes no programa

De modo geral tôdas as entradas importantes - são em forma de matrizes.

1º) Matriz E(I,k) - (I, k são índices)

Nesta matriz colocamos o número quântico $\frac{L}{J_z + S + L'}$ ou L' , e, sua importância vem da expressão (-1) que aparece no elemento de matriz IV-28. Do lado de cima da diagonal desta matriz colocam-se os valores de L' e do lado de baixo colocam-se os valores de L ou L' . Com efeito, temos para o conjugado hermitiano de

$$\langle \gamma | U_q^k | \gamma' \rangle$$

(onde γ engloba os números quânticos da expressão geral do elemento de matriz de U_q^k), é:

$$\langle \gamma' | (-1)^q U_{-q}^k | \gamma \rangle$$

(Y-3)

Como U_q^A é operador hermitiano, vem:

$$\langle \gamma | U_q^k | \gamma' \rangle = (-1)^q \langle \gamma' | U_q^k | \gamma \rangle \quad (\text{V-4})$$

Por outro lado temos:

$$\begin{aligned} (-1)^q \langle \gamma' | U_q^k | \gamma \rangle &= (-1)^q (-1)^{J'_z + S + L} [(2J'+1)(2J+1)] \times \\ &\times \begin{pmatrix} J' & k & J \\ -J'_z - q & J_z \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} L' & J' & S \\ J & L & K \end{Bmatrix} \langle f^n W' U' S L' || U^k || f^n W U S L \rangle \quad (\text{V-5}) \end{aligned}$$

Temos também as seguintes propriedades de simetria -
 indicadas nas tabelas (14, 15) :

$$J_z = J'_z + q$$

$$\begin{pmatrix} J' & k & J \\ -J'_z - q & J_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} J & k & J' \\ -J_z & q & J'_z \end{pmatrix} (-1)^{2J+2J'+2K}$$

$$\begin{Bmatrix} L' & J' & S \\ J & L & K \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} L & J & S \\ J' & L' & K \end{Bmatrix}$$

Donde, de (V-4), (V-5) e das três propriedades acima -
 citadas, vem:

$$\langle f^n W' U' S L' \| U^k \| f^n W U S L \rangle = (-1)^{L-L} \langle f^n W U S L \| U^k \| f^n W' U' S L' \rangle \quad (V-6)$$

Temos, então, dois caminhos para construir a parte abaixo da diagonal de E :

a) Considerar o fator $(-1)^{L'-L}$ de V-6 na própria matriz do elemento reduzido. Neste caso o fator (-1) de V-5 terá o expoente $J_z + S + L$ e então a matriz $E(I, k)$ deverá registrar L' acima da diagonal e L abaixo.

b) Não se considerar o fator $(-1)^{L'-L}$ de V-6 absorvido pela matriz reduzida e então o fator (-1) de V-5 será igual ao da expressão IV - 24 , ou seja, $J_z + S + L'$. Neste caso a matriz $E(I, k)$ deverá ter L' acima e abaixo da diagonal,

Nos nossos cálculos usamos o primeiro procedimento.

2º) Matriz SPIN (I, k)

Esta matriz dá os valores de S do expoente de $J_z + S + L'$ (14) (-1) . Na própria tabela que dá os elementos reduzidos, aparecem os valores de spin, ou então a multiplicidade, correspondentes a cada termo.

Observação - As matrizes E e $SPIN$ têm, evi -

dentemente, a forma da matriz de elementos reduzidos, são independentes do valor k do potencial e dos valores J, J' envolvidos, mas dependem da configuração.

3º) São lidos o valor k do potencial (chamado - KK no programa) e os fatores dos coeficientes do potencial. No caso presente, potencial cúbico, os coeficientes são QZ , correspondente a Q_4^0 e Q_6^0 e QQ , correspondente a Q_4^4 e Q_6^4 (Ver IV-15).

4º) Matriz ER(I, k)

Esta matriz corresponde aos elementos de matriz reduzidos $\langle f^n W U S L || U^k || f^n W' U' S L' \rangle$. Independente do par J, J' envolvido e depende de K do potencial. O tamanho desta matriz é função do número de termos envolvidos. Por exemplo, para o nosso cálculo do nível de Hund de $4f^3$ e $4f^{11}$, a matriz ER é 10×10 , isto é, existem dez termos diferentes devido ao acoplamento intermediário, e está registrada na Tabela 2.

(14)

A tabela fornece a parte acima da diagonal da matriz ER, mas com a propriedade V-6 a outra metade é facilmente encontrada.

Neste programa toda a matriz ER deve ser fornecida ao computador. No entanto, pode-se modificá-lo, sem maiores dificuldades, de modo que forne-

cida a metade acima da diagonal o computador construa a outra metade obedecendo V-6.

Os valores de cada elemento da matriz são lidos pelo computador na maneira que estão na tabela (14), em produto de potências de números primos. Uma sub-rotina é chamada para construir os valores.

5º) São lidos: o par $\underline{J}, \underline{J}'$, o número (NNA) de representações irredutíveis do grupo de pontos correspondente ao multipletto \underline{J} e o número (NNB) de representações corresponde ao multipletto \underline{J}' . É lido também o número (LL) de coeficientes δ -J não nulos envolvidos.

6º) Matriz SJ(I, k)

Esta é a matriz que contém os coeficientes δ -J. É do mesmo tipo e forma da matriz ER (ver tabela 2), mas, é evidente, depende $\underline{J}, \underline{J}'$. Assim fixado o par $\underline{J}, \underline{J}'$, podemos escolher dois caminhos: fornecer todos os elementos δ -J correspondentes à tabela 2 (no caso do exemplo-configuração $4f^3$ e $4f^{11}$), ou apenas os diferentes de zero. O primeiro procedimento seria exaustivo.

Para fornecer apenas os valores diferentes de zero, correspondentes a cada par $\underline{J}, \underline{J}'$, devemos observar quais as combinações dos têrmos existem pa

ra o par de multipletos J, J' . Por exemplo, para o caso das funções de Wybourne de $4f^3$ e $4f^{11}$, os termos para o par de multipletos $J = 15/2$ e $J' = 13/2$ são:

$$J = 15/2 \longrightarrow {}^4I, {}^2K, {}^2L$$

$$J' = 13/2 \longrightarrow {}^4I, {}^2I, {}^2K$$

e os δ -J não nulos resultantes são:

$$\left\{ \begin{array}{c} I \ 15/2 \ 3/2 \\ 13/2 \ I \ K \end{array} \right\}, \left\{ \begin{array}{c} K \ 15/2 \ 1/2 \\ 13/2 \ I \ K \end{array} \right\}, \left\{ \begin{array}{c} K \ 15/2 \ 1/2 \\ 13/2 \ K \ K \end{array} \right\}, \left\{ \begin{array}{c} L \ 15/2 \ 1/2 \\ 13/2 \ I \ K \end{array} \right\}, \left\{ \begin{array}{c} L \ 15/2 \ 1/2 \\ 13/2 \ K \ K \end{array} \right\}$$

Para este programa apenas os coeficientes não nulos são lidos e para que eles entrem na posição certa na matriz, o programa lê os índices i, k de cada elemento δ -J fornecido. Os valores destes coeficientes são os da tabela de Rotemberg et al. ⁽¹⁵⁾ e o código numérico usado nesta tabela é praticamente o mesmo da tabela de elementos reduzidos já citada. Desta maneira, os valores dos coeficientes δ -J são fornecidos ao computador na forma que estão na tabela e a

mesma subrotina usada anteriormente constroi os coeficientes.

7º) Matriz C(M, N)

A matriz dos coeficientes 3-J é a que contém a simetria do potencial, pois o valor de \underline{k} já está fixado e esta matriz contém os valores q de U_q^k .

Desta maneira, fixado o par $J, J', J \geq J'$, o programa manda ler uma matriz de dimensão $2J+1$. No entanto, observando-se que um coeficiente 3-J é nulo a não ser que $J_Z - J'_Z = q$, o programa só se interessa por coeficientes 3-J que satisfaçam a esta condição. Para se obter este resultado a matriz $C(M, N)$ é numerada por J_Z e J'_Z já J e J' estão prefixados. Assim, por exemplo, para potencial cúbico, apenas as três diagonais seguintes conterão elementos não nulos:

1) A diagonal principal $J_Z = J'_Z$, correspondendo a $q=0$. O 1º elemento da diagonal principal corresponde a $C(J_Z, J_Z)$ sendo $J_Z = J'_Z = J = J'$ no caso de $J = J'$ e a $C(J'_Z, J'_Z)$ no caso de $J > J'$.

2) A diagonal paralela à principal onde $J_Z = J'_Z + 4$, correspondente a $q=4$. O primeiro elemento desta diagonal é $C(1, 5)$.

3) A diagonal paralela à principal onde

$J_Z - J_Z^i = -4$, correspondente a $q = -4$. O primeiro elemento desta diagonal é $C(5,1)$.

A matriz $C(M,N)$ para caso cúbico e para as configurações f^n ímpares está indicada na tabela 3. Como se pode ver do diagrama de blocos, (Apêndice A-2), apenas os dados correspondentes à metade da diagonal principal e à diagonal onde $q = 4$ precisam ser fornecidos ao computador, pois o programa monta o resto da matriz já que relações de simetria ⁽¹⁵⁾ o permitem.

Os coeficientes da diagonal principal e das secundárias já saem multiplicados pelos coeficientes do potencial, QZ e QQ respectivamente, para o caso cúbico.

89) É lido o conjunto de coeficientes de Wybourne $W(I)$, correspondentes à combinação do acoplamento intermediário, pertencentes ao multipletto J. Tais coeficientes são colocados em forma de uma matriz linha, numerada pelos números quânticos L da mesma forma que estes numeram as linhas da matriz ER.

Da mesma maneira é lido o conjunto de coeficientes de Wybourne $Y(k)$, em forma de matriz linha,

numerada pelos números quânticos L' .

99) É lido o conjunto de representações $NAG(I)$ do grupo de pontos, pertencentes ao multipletto J . Para cada representação são lidas, a sua identificação (kij) e os $2J+1$ coeficientes $AZ(M, I)$ da combinação linear das funções $|J, J_z\rangle$ correspondentes à simetria do grupo.

No mesmo esquema é lido o conjunto de representações $NBG(K)$ do grupo de pontos pertencentes a J' .

Tais leituras são feitas dentro de uma série de comandos que simplificam o fornecimento de dados (ver diagrama de blocos).

A maneira escolhida para o computador ler e escrever a identificação de cada representação NAG ou NBG foi um número de três algarismos, k, i, j , onde k numera a representação, j numera a linha da função base dentro da matriz da representação, i numera a base a que corresponde a representação.

b) Saídas Importantes do Programa

19) Matriz $U(I, M, N)$

Já prefixados o par J, J' e o respectivo par de

representações irredutíveis do grupo de pontos, o programa faz o cálculo de (IV-28) obedecendo às regras do teorema de fatoração da teoria de grupos, considerando misturas de múltiplos diferentes. Cada matriz U corresponde assim, à execução de IV-28 para cada par de representações do grupo de pontos, sem, no entanto, levar em conta as combinações de Wybourne do acoplamento intermediário, mas considerando separadamente cada termo da função de Wybourne. Como tais funções são numeradas, como foi a matriz SJ, cada termo da matriz U será colocado na posição correspondente aos números quânticos de Wybourne, da mesma maneira que na matriz SJ. Assim, a matriz U terá a mesma dimensão que SJ, por exemplo, para as aplicações feitas neste trabalho, U será 10 x 10.

Podemos dizer, então, que cada elemento de matriz U representa IV-28 no acoplamento Russell-Saunders. Desta maneira, foi possível comparar um elemento de cada matriz U calculada aqui, com cálculos feitos, no acoplamento Russell-Saunders, por M. L. Siqueira (11).

No Apêndice A-2 está indicada a maneira como saem as matrizes U. Observando o exemplo dado,

pode-se ver que cada matriz U tem um título que indica o par J, J', o valor K do potencial e as identificações do par de representações a que a matriz pertence. Em tal exemplo pode-se notar que dado o par J, J', o programa permite o cálculo de todas as matrizes U possíveis, apenas as de interesse aparecem, e não há repetição de matrizes. Isto foi conseguido com uma série de comandos de filtragem e facilita bastante a análise dos resultados.

2º) Matriz VKK

Cada matriz VKK é a combinação, segundo os coeficientes de Wybourne, dos elementos de cada matriz U. Assim cada matriz VKK (constituída de um elemento) é a execução completa de IV-28, considerando o acoplamento intermediário de Wybourne, para um par de representações do grupo de pontos.

No Apêndice A-2 estas matrizes aparecem, para um par J, J'', como uma coluna de números, no fim da série de matrizes U, sob um título que consta do valor K do potencial e do par J, J'.

Para facilitar a comparação entre cada matriz U e a matriz VKK correspondente, todas as matrizes-

já saem numeradas, como se pode ver no Apêndice A-2.

4 - Cuidados para a Execução do Programa, em Geral

a) Cálculos em Outras Simetrias

Em primeiro lugar, o cálculo de elementos de matriz deve ser baseado em desenvolvimento da expressão (IV-26) em vez de (IV-27) como foi feito no caso cúbico. Assim, quando os parâmetros $A_k^q \langle r^k \rangle$ não puderem ser colocados em função de $A_k^0 \langle r^k \rangle$, ou então não puderem ser relacionados a um parâmetro comum, cada valor q (dos parâmetros independentes) deverá ser rodado separadamente no computador. Deve-se observar também que com a modificação dos parâmetros e, logo, dos coeficientes (análogos a QZ, QQ) do potencial, a matriz 3-J sofrerá modificações baseadas nos valores de q .

Expressões de potenciais em diversas simetrias, bem como discussões sobre os parâmetros, são dados por Low (16).

Outra modificação, aliás evidente é que para cada simetria deve-se ter o cuidado de introduzir no

programa as representações do grupo de pontos correspondente.

- b) Para cálculos da configuração f^1 como ela se abre diretamente nos multipletos J , apenas um valor de coeficiente de Wybourne (igual a um) deve ser introduzido, para cada multipletto, em posição escolhida, e os outros coeficientes são colocados nulos. O único elemento reduzido não nulo e cujo valor é 1, para tal configuração deve ser introduzido na matriz ER na posição correspondente à escolhida para o coeficiente de Wybourne.

Assim, cada matriz U para esta configuração terá apenas um elemento não nulo e a matriz VKK correspondente terá, evidentemente, este valor.

- c) No cálculo dos íons de terras raras, no acoplamento Russell-Saunders, os elementos de matriz do campo cristalino são dados simplesmente pela matriz U .

C A P Í T U L O VI

RESULTADOS E CONCLUSÕES

1 - Discussão das várias Aproximações para Íons de Terras Raras em Campo Cristalino

Cálculos da interação campo cristalino para os íons de terras raras são encontrados largamente na literatura em várias aproximações e modelos.

(8)
Veyssie Counillon, na análise de espectros de alguns íons de terras raras em cristais de granadas, considera a interação campo cristalino muito pequena em relação à interação spin-órbita, de modo a desprezar elementos de matriz, do campo cristalino, não diagonais em J . As funções usadas para o íon livre são as do acoplamento intermediário de Wybourne (12)

(11)
M. L. Siqueira calculou os elementos de matriz das configurações $4f^n$, em campo cristalino com simetria cúbica, considerando as interações campo cristalino e spin-órbita competitivos de modo a não desprezar elementos de matriz, do campo cristalino, não dia

gonais em J. O modelo usado para o íon livre é o do acoplamento Russell-Saunders.

(3)

Z. Kiss ⁽³⁾, na interpretação do espectro dos multipletos mais baixos do Nd^{3+} em campo cúbico de CaF_2 , considera o modelo do acoplamento intermediário e misturas de apenas os dois multipletos mais baixos $^4I_{9/2}$ e $^4I_{11/2}$, desprezando a mistura com os multipletos mais altos. Determina, assim, os parâmetros do campo cristalino que possibilitam boa comparação entre os níveis de energia calculados e os experimentais para o multipletto mais baixo $^4I_{9/2}$, mas já mostram discrepância razoável para $^4I_{11/2}$.

(2)

Weber e Bierig ⁽²⁾, na determinação de parâmetros de campo cristalino cúbico para vários íons trivalentes de terras raras, indicam que para se conseguirem bons parâmetros não se pode desprezar a mistura de J e o acoplamento intermediário.

(16)

(12)

Low ⁽¹⁶⁾, Wybourne ⁽¹²⁾, similarmente, observam que para se ter um bom modelo teórico para os terras raras deve-se considerar o acoplamento intermediário para o íon livre e mistura de multipletos devido ao campo cristalino, principalmente para níveis excitados. Low indica a quebra da regra do interva-

lo de Landé, para os terras raras, devido a não validade do acoplamento Russell-Saunders.

(19)

Carlson e Dieke, no estudo do espectro de Nd^{3+} em simetria C_{3h} , usando cálculos no acoplamento intermediário, mas usando a técnica dos operadores equivalentes, isto é, desprezando mistura de \underline{J} , concluem que para resultados melhores não se pode desprezar tal mistura. Wong em trabalho semelhante não entra em considerações sobre os méritos do modelo usado.

(20)

Erath estuda o íon Er^{3+} em simetria D_{3h} , usando as funções de Wybourne e desprezando misturas de multipletos \underline{J} , pelo uso dos operadores equivalentes de Stevens.

2 - Teste do Programa

Com o objetivo de possibilitar cálculos em esquemas gerais, como os exigidos para se ter um bom modelo teórico para os terras raras, foi feito o programa de computação descrito no capítulo V.

Este programa foi testado de diversas maneiras de acordo com as regras do teorema de fatoração da

teoria de grupos, e através de várias aplicações. Assim, usamos o programa para calcular a interação campo - cristalino cúbico para o nível de Hund das configurações $4f^1$, $4f^3$ e $4f^{11}$, considerando o acoplamento intermediário e a mistura de multipletos vizinhos.

Configuração $4f^1$ (Ce^{3+})

Evidentemente não existe acoplamento intermediário para esta configuração. Os resultados nossos são os mesmos de M. L. Siqueira ⁽¹¹⁾. A configuração conjugada $4f^{13}$ terá os mesmos elementos de matriz com os sinais opostos, devido ao fato de que para configurações conjugadas os elementos reduzidos têm sinais opostos ⁽¹⁴⁾.

Configurações $4f^3$ (Nd^{3+}) e $4f^{11}$ (Er^{3+})

A comparação entre os resultados aqui obtidos e os obtidos no acoplamento Russell-Saunders por M. L. Siqueira ⁽¹¹⁾ mostram às vezes diferenças apreciáveis. A matriz U, cujos elementos são resultado do acoplamento R. Saunders, das configurações conjugadas f^3 e f^{11} ,

são as mesmas com os sinais contrários, devido à propriedade citada acima de que seus elementos reduzidos são opostos. No entanto, as matrizes finais VKK, para as duas configurações não têm nenhuma semelhança, já que os coeficientes de Wybourne dependem da configuração.

No Apêndice A-1 estão registrados os resultados obtidos para os elementos de matriz VKK, para as configurações acima, no modelo de cálculo já referido.

Para a configuração $4f^1$ as matrizes U e VKK, coincidem, naturalmente.

Para se avaliar a importância do uso do acoplamento intermediário em lugar do acoplamento Russell-Saunders, nossos resultados podem ser facilmente comparados com os correspondentes, de Siqueira ⁽¹¹⁾, pois eles foram dispostos de maneira análoga. Observamos, aliás, que existe uma troca da matriz V_4 pela V_6 da configuração f^3 , da citação ⁽¹¹⁾ acima.

O programa tem automatismo razoável que facilita bastante o fornecimento de dados. Por outro lado, suas saídas são filtradas de modo que apenas os resultados de interesse aparecem.

3 - Comparação de Valores Experimentais de Energia com os Resultados de Vários Modelos para $\text{Nd}^{3+} : \text{CaF}_2$

Considerando os resultados do Apêndice-A-1, para o nível de Hund do Nd^{3+} , diagonalizamos a matriz do operador hamiltoniano

$$\hat{H} = \hat{H}_w + \hat{H}_c$$

onde

$$\hat{H}_w = \hat{H}_e + \hat{H}_{s.o.}, \quad (12)$$

na aproximação de Wybourne, para obter os níveis de energia de tal íon na aproximação já citada.

Para esta configuração, menos da metade cheia, o multipletto mais baixo é $J = 9/2$.

Kiss⁽³⁾ apresenta uma comparação entre os níveis de energia experimentais e calculados para os multipletos mais baixos $^4I_{9/2}$ e $^4I_{11/2}$, do nível de Hund do Nd^{3+} em campo cúbico de CaF_2 (ver fig. 2). Para os cálculos considera o acoplamento intermediário, mas mistura apenas os dois multipletos citados. Desta maneira determina para os parâmetros do campo cristalino, os valores:

$$\begin{aligned} A_4^0 \langle r^4 \rangle &= -414 \text{ cm}^{-1} \\ A_6^0 \langle r^6 \rangle &= 32,2 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

Assim, a matriz geral do hamiltoniano, que devemos diagonalizar, tem a forma:

$$H(I,K) = \delta_{IK} HW(I,K) + V_4(I,K) A_4^0 \langle r^4 \rangle + V_6(I,K) A_6^0 \langle r^6 \rangle \quad (\text{VI-1})$$

onde: a) HW são os valores de energia do íon livre, calculados por Wybourne e cujos valores, para o nível de Hund do Nd³⁺ são:

$$\begin{aligned} HW_{9/2} &= 0 \text{ cm}^{-1} \\ HW_{11/2} &= 1928 \text{ cm}^{-1} \\ HW_{13/2} &= 3976 \text{ cm}^{-1} \\ HW_{15/2} &= 6099 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

Diagonalizamos três matrizes da forma VI-1, correspondentes a Γ_6 , Γ_7 e Γ_8 , que, para o nível de Hund, têm as dimensões 4, 4 e 9 respectivamente. Estas matrizes são numeradas pelos multipletos, da mesma forma que as matrizes VKK do apêndice A-1. Evidentemente, os HW só entram na diagonal das matrizes.

b) VKK4 e VKK6 são os valores da matriz VKK para as parcelas V_4 e V_6 do potencial.

c) $A_4^0 \langle r^4 \rangle$ e $A_6^0 \langle r^6 \rangle$ são os parâmetros do (3) campo cristalino dados por Kiss .

As diagonalizações foram feitas com a adaptação (11) de um programa usando o método de Cauchy .

Os autovalores obtidos, para os quatro múltiplos, estão indicados na Figura 2, juntamente com os de Kiss e outros resultados. Como usamos parâmetros - que não levam em conta os multipletos $13/2$ e $15/2$, os resultados podem ser melhorados com a procura de parâmetros que se ajustem melhor com as medidas experimentais. No entanto, mesmo com os parâmetros usados, podemos ver da Figura 2 que considerar os elementos de matriz dos multipletos mais altos, melhora a comparação com a experiência. Por exemplo, a diferença experimental, entre os dois níveis do meio, Γ_6 e Γ_8 , de ${}^4I_{11/2}$ é de 220 cm⁻¹. A diferença calculada por Kiss, para os mesmos níveis é 43 cm⁻¹ e em nosso cálculo tal diferença é de 132 cm⁻¹.

4 - Conclusões

Temos, assim, um programa de computação , que permite cálculos, com relativa rapidez e facilidade.

de da interação campo cristalino para íons f^n , em modelos gerais como os sugeridos na literatura, pelo método de Racah.

Conforme vimos, a aproximação mais geral permite resultados mais concordantes com a experiência.

Desta forma, esperamos facilitar os trabalhos experimentais referentes a íons de terras raras e actinídeos, em campo cristalino de qualquer simetria e envolvendo qualquer aproximação de cálculo.

APÊNDICE A-1

Tabelas dos elementos de matriz,

$$(J \bar{\Gamma} i j | V_4 | J' \bar{\Gamma}' i' j')$$

$$(J \bar{\Gamma} i j | V_6 | J' \bar{\Gamma}' i' j')$$

de potencial cúbico, para o nível de Hund das configurações $4f^1$, $4f^3$ e $4f^{11}$, levando em conta o acoplamento intermediário de Wybourne.

A configuração $4f^{13}$ é idêntica à $4f^1$, a menos do sinal.

C o n f i g u r a ç ã o f1

	<u>I6</u>	<u>V4</u>	<u>V6</u>	<u>V4</u>	<u>V6</u>	<u>I8</u>	<u>V4</u>	<u>V6</u>
J = 7/2	-1,8701	2,2378	7,7518	1,4545	3,7296	0,2078	0,9293	-2,9837
J = 5/2	-1,5238	0,0000				0,7619		5,0040
								0,0000

C o n f i g u r a ç ã o f3

<u>I6</u>	<u>V4</u>	<u>V6</u>	<u>V4</u>	<u>V6</u>	<u>V4</u>	<u>V6</u>
J = 15/2	0,0696	0,5793	0,1812	8,8208	-1,0491	-4,3246
J = 13/2		-0,4067	0,1003	-0,1282	-2,4328	-2,4086
J = 13/2			0,1693	0,6851		2,2467
J = 11/2			-0,2518			-1,9321

<u>I7</u>	<u>V4</u>	<u>V6</u>	<u>V4</u>	<u>V6</u>	<u>V4</u>	<u>V6</u>
J = 15/2	-0,7866	-0,0832	0,1844	1,1309	4,4121	-0,4230
J = 13/2		0,5494	0,4808		-0,3102	-0,1756
J = 11/2						4,4262
J = 9/2						5,8597

<u>I8</u>	<u>V4</u>	<u>V6</u>	<u>V4</u>	<u>V6</u>	<u>V4</u>	<u>V6</u>
J = 15/2	0,6230	-0,2292	-0,1065	0,2564	0,1146	-0,1855
J = 15/2		-0,6660	-0,0716	0,0801	0,0447	0,1399
J = 15/2			0,4015	0,0372	0,4300	
J = 13/2			0,3561	0,1092	0,4584	-0,1805
J = 13/2			-0,5121	-0,0316	-0,0316	0,3205
J = 11/2				-0,4350	-0,0724	0,5708
J = 11/2						-0,2806
J = 9/2						0,6079

Γ_8	v_6										
J = 15/2	0,6335	3,3911	1,5759	-1,7006	-0,2836						
J = 15/2		-4,2119	4,2615	-5,6514	-3,0536						
J = 15/2			-1,3975	-2,6263	4,7313						
J = 13/2			0,0708	-1,3398	4,2680	2,3270					
J = 13/2				0,1774	2,6630	-5,9292					
J = 11/2					0,5269	0,9720	-6,4793	-4,2417			
J = 11/2						0,5269	2,0489	0,8942			
J = 9/2							-4,3948	1,6783			
J = 9/2								1,4649			

C o n f i g u r a ç ã o f l l

Γ_6	v_4										
J = 15/2	-0,0705	-0,5752	-0,1799	-8,6280	1,0412	4,2920					
J = 13/2		+0,4069	-0,1004	0,1453	2,4120	2,3883	-4,7785				
J = 13/2			-0,1694	-0,7762		-2,2275	0,6566				
J = 11/2				0,1282			1,1568				

Γ_7	v_4										
J = 15/2	-0,7972	+0,0826		-1,1062	-4,3789						
J = 13/2		-0,5496	-0,2090		+0,3076	+0,3928					
J = 11/2			-0,2448	+0,1992		+0,1052	+1,1265				
J = 9/2				+0,4212			-6,0984				

Γ₈

v₄

J = 15/2	-0,6314	0,2323	0,1080	-0,2546	-0,1137	-0,5193	0,2102	0,1317	0,0891
J = 15/2		0,6750	0,0726	-0,0800	-0,0444	0,3508	-0,1585	0,4303	-0,0704
J = 15/2			-0,4069	-0,0370	-0,4270	0,2215	0,0369	0,1805	0,0394
J = 13/2				-0,3563	-0,1092			-0,1632	
J = 13/2					0,5124				-0,3911
J = 11/2									
J = 11/2									
J = 9 /2									
J = 9 /2									

v₆

Γ₈

J = 15/2	-0,6197	-3,3169	-1,5414	1,6878	0,2815	-3,9635	-2,1609	-1,6490	-1,0795
J = 15/2		4,1198	-4,1683	5,6089	3,0306	-2,4730	5,5061	0,5215	0,2276
J = 15/2			1,3669	2,6065	-4,6956	-0,3155	-0,5820	4,5738	-1,7467
J = 13/2				-0,0702	1,3284			-0,3155	-1,5246
J = 13/2					-0,1758				
J = 11/2									
J = 11/2									
J = 9/2									
J = 9/2									

APÊNDICE A-2

- Programa de computação
- Diagrama de blocos do programa de computação
- Um exemplo de como o computador fornece os resultados. Tal exemplo corresponde aos elementos de matriz de V_4 , para $J=J' = 9/2$ da configuração $4f^3$.

Programa Para Cálculos De Elementos De Matriz De
Potencial Cristalino, em Computador IBM 1130.

```
ALENCASTRO VALLE DE CARVALHO  
CALCULO DE ELEMENTOS DE MATRIZ DE POTENCIAL PARA IONS DE TERRAS  
PARAS EM CAMPO CRISTALINO COM QUALQUER SIMETRIA, PELO METODO DE BACHA  
DIMENSION NAG(5),NRG(5),AZ(16,5),BZ(16,5),U(10,10,11),VKK(11)  
DIMENSION EP(10,10),SJ(10,10),E(10,10),C(16,16),X(10),Y(10)  
DIMENSION MQU(11),MGD(11),SPIN(10,10)  
COMMON AP(11),R(11)  
READ(2,10)(AP(I),I=1,11)  
WRITE(3,10)(AP(I),I=1,11)  
10 FORMAT(11F5.0)  
READ(2,1001)((E(I,K),K=1,10),I=1,10)  
WRITE(3,1001)((E(I,K),K=1,10),I=1,10)  
1001 FORMAT(10F5.0)  
READ(2,2000)((SPIN(I,K),K=1,10),I=1,10)  
WRITE(3,2000)((SPIN(I,K),K=1,10),I=1,10)  
2000 FORMAT(10F5.1)
```

```

      READ(2,1001) KK,01,02,03,04
      WRITE(3,1002) KK,01,02,03,04
1001  FORMAT(15,4F8.1)
      OZ=01*SORT(02/02)
      OO=-01*SORT(04/02)
      WRITE(3,13)OZ,OO
13    FORMAT(2X,2F8.1)
      DO 19 J=1,10
      DO 20 K=1,10
      CALL REV(D)
      20 ER(J,K)=D
      WRITE(3,11)((ER(J,K),K=1,10),J=1,10)
11    FORMAT(1X,10E11.4)
      90 READ(2,1000) ICH
      WRITE(3,1000) ICH
      READ(2,1003) UJ,DJ,LL,NNA,NNB
      WRITE(3,1003) UJ,DJ,LL,NNA,NNB
1003  FORMAT(2F4.1,3I5)
      DO 28 I=1,10
      DO 28 J=1,10
      28 SJ(I,J)=0.
      DO 30 L=1,LL
      READ(2,1004) I,J
1004  FORMAT(2I5)
      CALL REV(D)
      30 SJ(I,J)=D
      WRITE(3,11)((SJ(I,J),J=1,10),I=1,10)
      MY=2*UJ+1
      MJ=UJ-DJ+1
      WRITE(3,32)MJ
32    FORMAT(I5)
      H=UJ+DJ+KK
      WRITE(3,14)H
14    FORMAT(F12.8)
      II=MM/2
      DO 40 I=1,MM
      DO 40 J=1,MM
      40 C(I,J)=0.
      DO 50 I=1,II
      CALL REV(D)
      C(I,I)=D
      C(I,I)=OZ*C(I,I)
      MK=MM-I+1
      50 C(MK,MK)=C(I,I)*((-1)**IFIX(H))
      DO 70 I=1,MM
      DO 70 J=1,MM
      IF(J-I-4) 70,60,70
      60 CALL REV(D)
      C(I,J)=D
      C(I,J)=OO*C(I,J)
      IA=MM-I+1
      JA=MM-J+1
      C(IA,JA)=C(I,J)*((-1)**IFIX(H))
      70 CONTINUE
      WRITE(3,12)((C(I,J),J=1,MM),I=1,MM)
12    FORMAT(1X,8F12.5)
      READ(2,1005) (X(I),I=1,10)
      READ(2,1005) (Y(I),I=1,10)
      WRITE(3,1005) (Z(I),I=1,10)

```

```

WRITE (2,1005) (Y(I), I=1,10)
1005 FORMAT (10F5.2)
1006 READ (13)
DO 100 J=1, NNA
READ (2,1006) NAG(J)
1006 FORMAT (15)
DO 100 J=1, NNA
100 READ (2,1007) AZ(M,J)
1007 FORMAT (3X,F11.8)
IF (IJ-DJ) 102,102,108
102 NN=NY-IJ+1
DO 106 J=1, NNA
DO 106 L=1, NNB
IF (J-L) 106,104,106
104 MBG(L)=NAG(J)
DO 105 M=1, NN
BZ(M,J)=AZ(M,J)
105 CONTINUE
106 CONTINUE
GO TO 112
109 NN=NY-IJ+1
DO 110 L=1, NNB
READ (2,1006) MBG(L)
DO 110 M=1, NN
110 READ (2,1007) BZ(M,L)
112 LA=0
DO 122 J=1, NNA
DO 122 L=1, NNB
NX=NAG(J)/100
NY=MBG(L)/100
IF (NX-NY) 122,115,122
115 LA=LA+1
DO 120 I=1,10
DO 120 K=1,10
120 U(I,K,LA)=0
122 CONTINUE
LA=0
DO 215 J=1, NNA
IF (UJ-DJ) 125,123,125
123 DO 214 L=J, NNB
GO TO 127
125 DO 214 L=1, NNB
127 NX=NAG(J)/100
NY=MBG(L)/100
IF (NX-NY) 214,123,214
129 LA=LA+1
MGU(LA)=NAG(J)
MGD(LA)=MBG(L)
DO 210 I=1,10
DO 210 K=1,10
AR=E(I,K)
IF (X(I)) 130,210,130
130 IF (Y(K)) 140,210,140
140 IF (SU(I,K)) 160,210,160
160 S=SPI(I,K)
DO 200 M=1, NN
DO 200 N=1, NN
AJ=II-M+1/2
AE=AJ+S+AR

```

```

      DEX=(I-1)**IFIX(AE))
200  U(I,K,LA)=U(I,K,LA)+A7(I,J)*BZ(N,L)*C(M,N)*SJ(I,K)*ER(I,K)*NEX
      NZ=2*NDJ+1
      GUE=V**47
      U(I,K,LA)=U(I,K,LA)*SORT(GUE)
210  CONTINUE
214  CONTINUE
218  CONTINUE
      DO 216 J=1,LA
216  VKK(J)=0.
      DO 220 J=1,LA
      DO 220 I=1,10
      DO 220 K=1,10
220  VKK(J)=VKK(J)+U(I,K,J)*W(I)*Y(K)
      WRITE(3,1008) KK,UJ,DJ
1008  FORMAT(I4,2F4.1)
      DO 231 J=1,LA
      WRITE (3,1020) MGU(J),MGD(J)
1020  FORMAT (2I5)
      DO 230 I=1,10
230  WRITE(3,1009)(U(I,K,J),K=1,10),I,J
1009  FORMAT(10F9.5,2I5)
231  WRITE(3,232)
232  FORMAT(//)
      WRITE(3,1008) KK,UJ,DJ
      DO 235 J=1,LA
235  WRITE (3,1010) J,MGU(J),MGD(J),VKK(J)
1010  FORMAT(3I5,F9.5)
      IF(ICH)90,240,90
240  CALL EXIT
      END

```

```

SUBROUTINE REV(D)
COMMON AP(11),B(11)
READ(2,1) FR,S,(B(I),I=1,11)
1  FORMAT(F8.0,12F4.0)
D=1.
DO 3I=1,11
3  D=D*(AP(I)**B(I))
D=D*(FR**2)
D=SORT(D)
D=S*D
RETURN
END

```


B I B L I O G R A F I A

- 1 - Elliott J. P. Judd B. R.
Proc. Roy. Soc. (London) A240, 509(1957)
- 2 - Weber M. J. e Bierig R. W.
Phys. Rev. 134, A 1492 (1964)
- 3 - Kiss Z. J.
J. Chem. Phys. 38, 1476 (1963)
- 4 - Racah G.
Phys. Rev. 62, 638 (1942)
Phys. Rev. 63, 367 (1943)
Phys. Rev. 76, 1352 (1949)
- 5 - Judd B. R.
Proc. Roy. Soc. (London) A250, 562 (1959)
- 6 - Stevens K. W. H.
Proc. Phys. Soc. (London) A65, 209(1952)
- 7 - Messiah A.
"Mécanique Quantique" - Tome 2, Chaps. 13, 14
Dunod, Paris - 1964.
- 8 - Veyssie Counillon M.
Thèse Grenoble, (1966)
- 9 - Hutchings M. T.
"Solid State Physics" (Editors Seitz and Turnbull)
-1964
- 10 - Tinkhan M.
"Group Theory and Quantum Mechanics"
Mc Graw-Hill - 1964
- 11 - Siqueira, M. L.
Tese U. S. P. São Paulo - (1968)
- 12 - Wybourne G. B.
J. Chem. Phys. 32, 639 (1960)
J. Chem. Phys. 34, 279 (1961)
J. Chem. Phys. 36, 2295 e 2301-(1962)

- 13 - Pappalardo R.
J. Chem. Phys. 34 , 1380 (1961)
- 14 - Nielson C.W. e Koster G.F.
"Spectroscopic Coefficients for the p^n, d^n and f^n - Configurations"
The M.I.T. Press, Massachusetts-Institute of Technology - Cambridge - 1963
- 15 - Rotemberg M., Bivins R., Metropolis N. e Wooten J.K.
"The 3-J and 6-J Symbols"
Technology Press, Massachusetts-Institute of Technology - Cambridge - 1959
- 16 - Low W.
"Solid State Physics"
(Editors Seitz and Turnbull), supplement 2.
- 17 - Ebina Y. e Tsuya N.
Rep.Res.Inst.Elect.Comm.- Tohoku Univ. B-12, ppl 167-183 (1960) and B-13, ppl 25-43(1961)
- 18 - Lea K.R., Leask M.J.M. e Wolf W.P.
Phys. Chem.Solids 23, 1381 (1962)
- 19 - Carlson E.H. e Dieke G.H.
J.Chem.Phys. 34, 1602 (1960)
- 20 - Erath E.H.
J. Chem. Phys. 34, 1985 (1960)
- 21 - Wong E.Y.
J.Chem.Phys. 34, 1989(1960)
- 22 - Landau L. e Lifchitz E.
"Mécanique Quantique" Chap.10 - Editions Mir, Moscou - 1966.
- 23 - Slichter C.P.
"Principles of Magnetic Resonance" Chap.6
Harper and Row - 1963.
- 24 - Kiss Z.J.
Phys.Rev. 137, A1749(1965)
- 25 - Organick E.I.
"A Fortram IV Primer" - A. Wesley - 1966.

T A B E L A 1

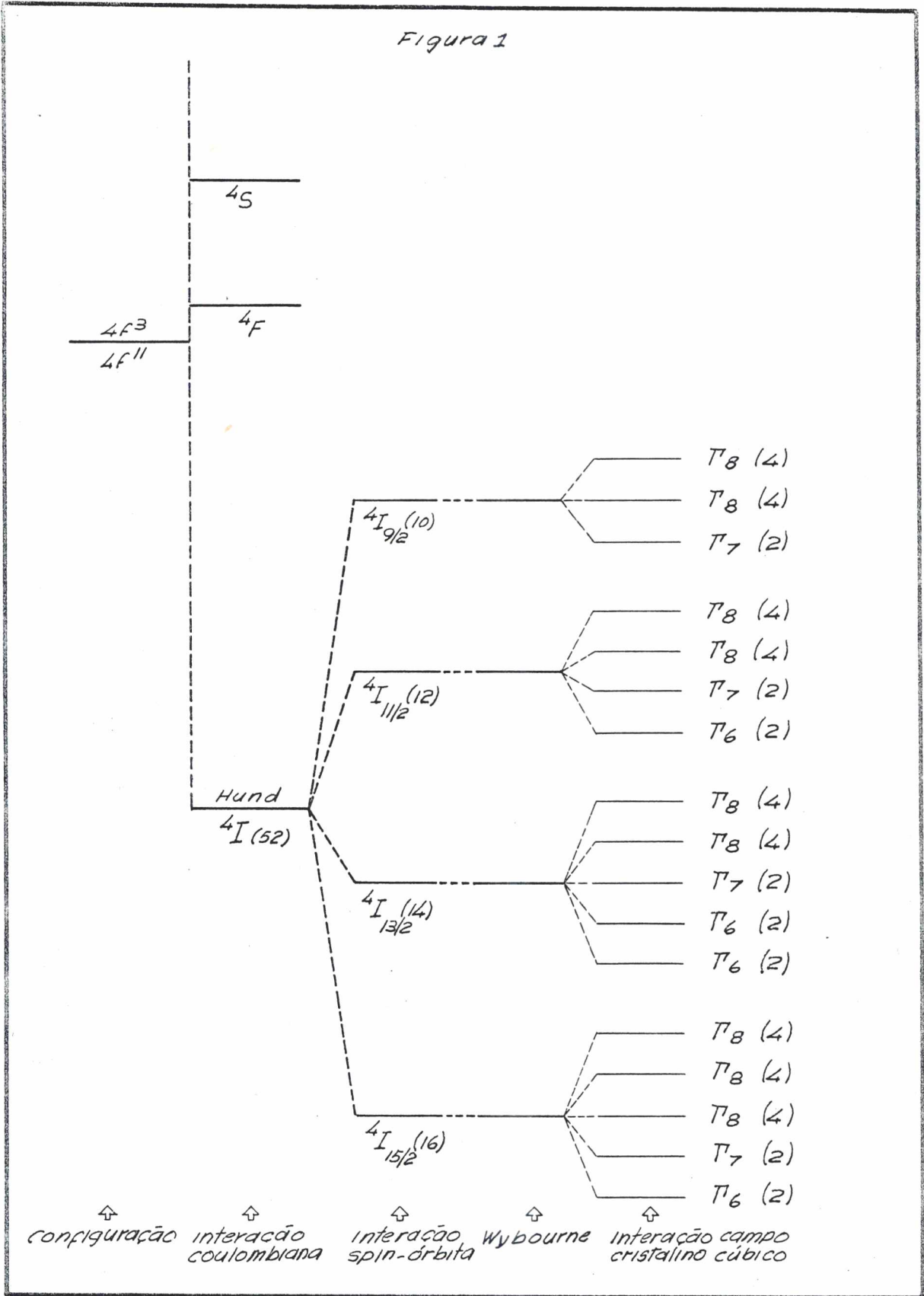
		Nd ³⁺	Er ³⁺
J = 15/2	4 3I ₂₀	<u>0,9927</u>	<u>0,9838</u>
	2 3K ₂₁	0,1201	-0,1783
	2 3L ₂₁	-0,0095	-0,0191
	4 3I ₂₀	<u>0,9975</u>	<u>0,9951</u>
J = 13/2	2 3I ₂₀	-0,0238	0,0332
	2 3K ₂₁	0,0660	-0,0935
	4 3G ₂₀	0,0074	0,1253
J = 11/2	2 3H ₁₁	0,0369	-0,1119
	2 3H ₂₁	-0,0964	0,4055
	4 3I ₂₀	<u>0,9945</u>	<u>0,8959</u>
	2 3I ₂₀	-0,0153	0,0685
	4 3F ₁₀	0,0032	0,4162
J = 9/2	4 3G ₂₀	0,0079	0,0189
	2 3G ₂₀	-0,0175	0,3124
	2 3G ₂₁	0,0156	0,2466
	2 3H ₁₁	0,0580	0,2018
	2 3H ₂₁	-0,1672	-0,4192
	4 3I ₂₀	<u>0,9839</u>	<u>-0,6720</u>

Combinções lineares do acoplamento intermediário de Wybourne(12), para cada multiplete J do nível de Hund das configurações 4f³ e 4f¹¹. As parcelas das combinações são dadas na notação ²S+¹LU, onde L - n° quântico orbital. Na notação espectroscópica: L = $\begin{matrix} \overline{0} & \overline{1} & \overline{2} & \overline{3} & \overline{4} & \overline{5} & \overline{6} & \overline{7} & \overline{8} \\ \text{S} & \text{P} & \text{D} & \text{F} & \text{G} & \text{H} & \text{I} & \text{K} & \text{L} \end{matrix}$ S n° quântico de spin - v n° quântico de senioridade - U n° quântico de Racah.

TABELA 2

4F, 4F	4F, 4G	4F, 4I										
4G, 4F	4G, 4G	4G, 4I										
4I, 4F	4I, 4G	4I, 4I										
			2G1, 2G1	2G1, 2G2	2G1, 2H1	2G1, 2H2	2G1, 2I	2G1, 2K	2G1, 2L			
			2G2, 2G1	2G2, 2G2	2G2, 2H1	2G2, 2H2	2G2, 2I	2G2, 2K	2G2, 2L			
			2H1, 2G1	2H1, 2G2	2H1, 2H1	2H1, 2H2	2H1, 2I	2H1, 2K	2H1, 2L			
			2H2, 2G1	2H2, 2G2	2H2, 2H1	2H2, 2H2	2H2, 2I	2H2, 2K	2H2, 2L			
			2I, 2G1	2I, 2G2	2I, 2H1	2I, 2H2	2I, 2I	2I, 2K	2I, 2L			
			2K, 2G1	2K, 2G2	2K, 2H1	2K, 2H2	2K, 2I	2K, 2K	2K, 2L			
			2L, 2G1	2L, 2G2	2L, 2H1	2L, 2H2	2L, 2I	2L, 2K	2L, 2L			

Figura 1



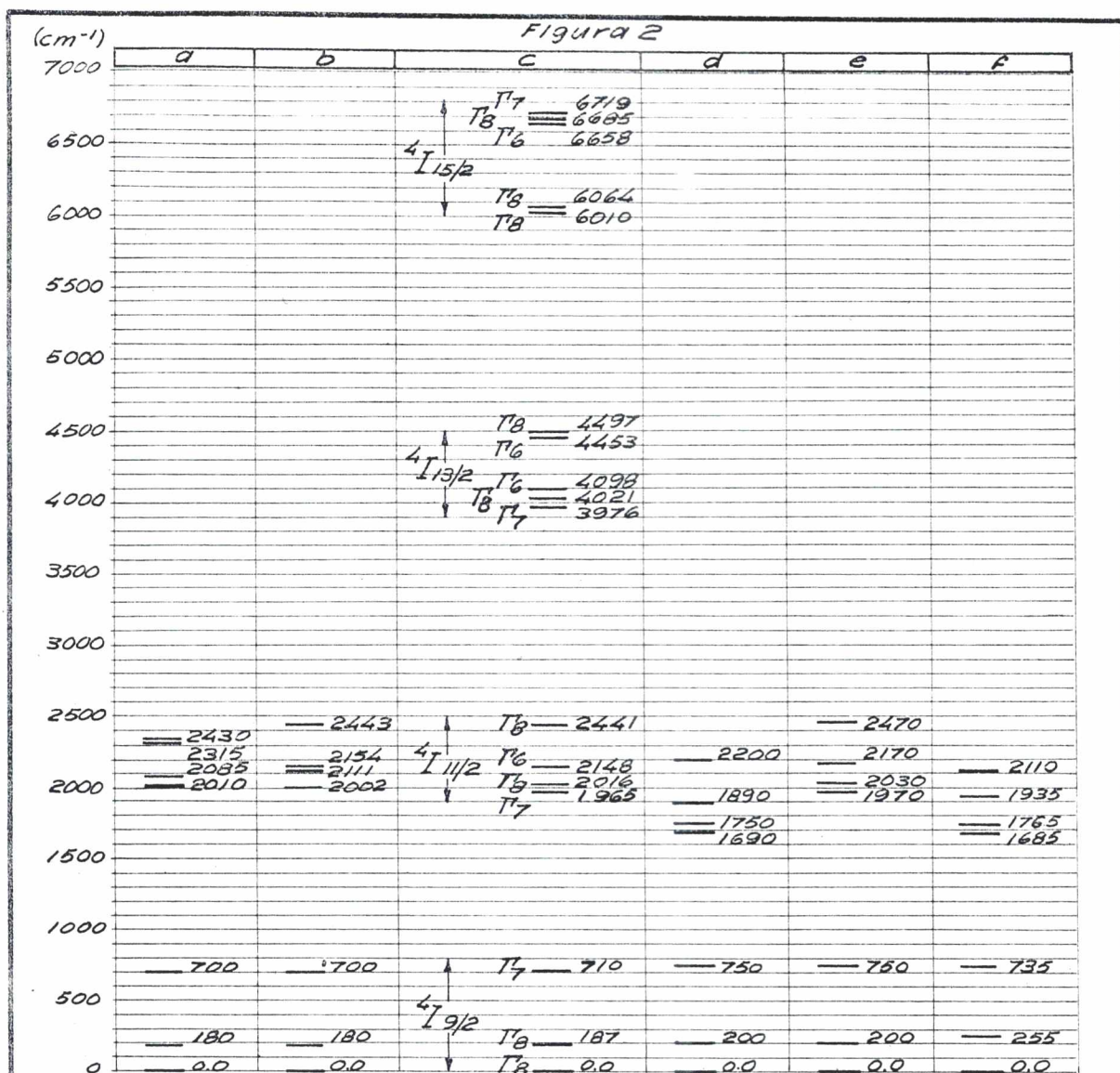


Diagrama de energia do Nd³⁺: CaF₂: a) espectro de absorção e fluorescência óptica; b) valores teóricos ajustados por Kiss⁽³⁾ no modelo mais geral; c) nossos cálculos, no modelo mais geral, usando os parâmetros de Kiss; d) cálculos de Siqueira⁽¹¹⁾ em modelo mais simples usando parâmetros de Kiss; e) níveis também calculados por Siqueira com mesmo modelo e parâmetros de Kiss, considerando os valores de Wybourne para os níveis de energia do íon livre, e não a regra de Landé; f) níveis de energia calculados por Siqueira, no modelo de Lea, Leask e Wolf⁽¹⁸⁾, com parâmetros de Kiss.

Programa de Diagonalizaçã-
Computador IBM-1130

```
C      ALENCASTRO VALLE DE CARVALHO
C      DIAGONALIZACAO DA MATRIZ HAMILTONIANO, H(I,J), DAS
C      REPRESENTACOES GAMA K, K=6,7,8
C      H(I,J)=DELTA(I,J)*EW(I,J)+VKK4(I,J)*A4+VKK6(I,J)*A6
C      DIMENSION EW(10,10),VKK4(10,10),VKK6(10,10),H(10,10)
      READ(2,2000) A4,A6
      WRITE(3,2000) A4,A6
2000  FORMAT (2F10.1)
      READ (2,2100) CRIT
      WRITE(3,2100) CRIT
2100  FORMAT(F16.8)
      3 READ (2,2200) LM,NGAMA
      WRITE(3,2200)LM,NGAMA
2200  FORMAT (2I5)
      DO 5 I=1,LM
      DO 5 J=I,LM
      5 READ(2,2300) EW(I,J),VKK4(I,J),VKK6(I,J)
2300  FORMAT(F10.0,2F10.5)
      DO 7 I=1,LM
      DO 7 J=1,LM
      7 H(I,J)=0.
      DO 13 I=1,LM
      DO 13 J=I,LM
      H(I,J)=EW(I,J)+A4*VKK4(I,J)+A6*VKK6(I,J)
13   H(J,I)=H(I,J)
      IF (LM=4) 17,17,15
      15 WRITE(3,2500) ((H(I,J),J=1,LM),I=1,LM)
2500  FORMAT (9F10.3)
```

```
GOTO22
17 WRITE (3,2600) ((H(I,J),J=1,LM),I=1,LM)
2600 FORMAT(4F10.3)
22 X = 0.
   LA = 1.
   LB = 2.
   KLM = LM - 1
   DO 40 I = 1,KLM
   LVK = I + 1
   DO 40 J = LVK, LM
   Y = ABS(H(I,J))
   IF (Y-X) 40,40,30
30 X = Y
   LA = I
   LB = J
40 CONTINUE
   IF(X - CRIT) 100,50,50
50 S = H(LA,LA) - H(LB,LB)
   S = S * S
   X = H(LA,LB) * 2.
   X = X * X
   C = S + X
   C = S / C
   C = SQRT(C)
   C = 0.5 * (C + 1.)
   S = 1. - C
   C = SQRT(C)
   SIGNAL = 1.
   IF (H(LA,LB) * (H(LB,LB) - H(LA,LA))) 70, 70, 60
70 SIGNAL = -1.
80 S = SQRT(S)
   S = S * SIGNAL
   S00A = H(LA,LA) + H(LB,LB)
   SIGNAL = C * C * H(LA,LA) + S * S * H(LB,LB)
   SIGNAL = SIGNAL - 2. * C * S * H(LA,LB)
   DO 90 I = 1, LM
   X = H(I,LA) * C - H(I,LB) * S
   H(I,LP) = H(I,LR) * C + H(I,LA) * S
   H(I,LA) = X
   H(LA,I) = H(I,LA)
90 H(LB,I) = H(I,LR)
   H(LA,LR) = 0.
   H(LB,LA) = 0.
   H(LA,LA) = SIGNAL
   H(LB,LR) = S00A - SIGNAL
   GO TO 22
100 WRITE (3,2700) A4,A6,LM,NGAMA
2700 FORMAT (2F10.1,2I5)
   WRITE(3,2800) (I,H(I,I),I=1,LM)
2800 FORMAT (9(I3,F10.3))
   WRITE (3,2900)
2900 FORMAT (////)
   GO TO 3
   END
```