GERALDO ALVES FERREIRA

**Estrutura Fina do Espectro de Ressonância
Paramagnética de Eletrons de Impurezas
Iônicas em Matrizes Sólidas**

*Dissertação apresentada ao Instituto de
Física e Química de São Carlos - USP,
para obtenção do título de Mestre em
Física.*

ORIENTADOR:

Dr. Edson Rodrigues

IFQSC - USP
Departamento de Física e Ciência dos Materiais
São Carlos - SP

— 1977 —

GERALDO ALVES FERREIRA

Estrutura Fina do Espectro de Ressonância Paramagnética de Eletrons de Impurezas Iônicas em Matrizes Sólidas

*Dissertação apresentada ao Instituto de
Física e Química de São Carlos - USP,
para obtenção do título de Mestre em
Física.*

ORIENTADOR :

Dr. Edson Rodrigues

IFQSC - USP
Departamento de Física e Ciência dos Materiais
São Carlos - SP

— 1977 —

A minha esposa

Anlette

e minhas filhas

Marcia

Denise

Adriane

Aline

ÍNDICE

Agradecimentos	1
Patrocinadores	11
Resumo	111
CAPÍTULO 1 HAMILTONIANA DE SP^1	1
CAPÍTULO 2 O CAMPO CRISTALINO	
2.1 - Introdução	3
2.2 - O Potencial Eletrostático	4
2.2.1 - O Potencial Eletrostático em termos dos Harmônicos Tesserais	6
2.2.2 - O Potencial Eletrostático em termos dos Operadores Equivalentes de Stevens	7
2.2.3 - Os Polinômios $T_{2\lambda,q}^x$	9
CAPÍTULO 3 AÇÃO DO CAMPO CRISTALINO	
3.1 - Introdução	11
3.2 - Efeito Stark	12
3.3 - Teorema de Kramers	15
3.4 - Íons no Estado S	16
3.5 - Teoria dos Grupos e o Desdobramento dos Níveis Degenerados de um Íon	16
CAPÍTULO 4 AÇÃO DO CAMPO MAGNÉTICO - INTERAÇÃO DE ZEEMAN ELETRÔNICA	18
CAPÍTULO 5 RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA DE Eu^{++} EM CRISTAL DE KCl	22
APÊNDICE A - Correções de 2 ^a ordem nas Transições	29
APÊNDICE B - Elementos de Matriz da Matriz Energia em termos dos $T_{2\lambda,q}^{2s}$	33
TABELA I - ELEMENTOS DE MATRIZ $d(l,m',m,o)$	34
TABELA II - TRANSFORMAÇÃO DE OPERADORES EQUIVALENTES O_L^m	44
TABELA III - POLINÔMIOS $T_{2\lambda,q}^{2s}$	49
ESPECTRO DO Eu^{++} EM KCl	52
BIBLIOGRAFIA	53

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Prof. Dr. Edson Rodrigues, pela sua assistência direta neste trabalho.

Ao Instituto de Física e Química de São Carlos - USP, por ter propiciado condições para a realização deste trabalho.

A Universidade Federal de Goiás, na pessoa do seu Reitor, Prof. Paulo de Bastos Pirilo, pela minha permanência em São Carlos.

Aos colegas Professores do INF-UFGo., pelo apoio e incentivo.

A todos os amigos que, de uma maneira ou outra, me encorajaram durante a realização deste trabalho.

Aos Professores Heitor G. de Souza, Antônio Neri e Silvio G. Rosas que participaram decisivamente para que este trabalho se tornasse realidade.

E, finalmente, a minha esposa, pelo apoio e incentivo constantes.

II

PATROCINADORES

Trabalho realizado sob os auspícios do CNPq, T.C. 17.352/74

e

Universidade Federal de Goiás

RESUMO

No presente trabalho, após considerações gerais sobre a influência do campo cristalino sobre os níveis de energia de íons localizados no retículo, é feito um estudo da Hamiltoniana de Spin e determinados os níveis de energia do sistema pelo uso da teoria de perturbação até 2ª ordem. A Hamiltoniana dada em função dos operadores equivalentes de Stevens é transformada em função dos ângulos de Euler por uma operação de rotação e expressa em função dos polinômios $T_{n,q}^m$ de Rodrigues. A Tabela III é uma relação destes polinômios para n e m pares.

É feita aplicação para o caso do Eu^{++} em KCl, caso de simetria ortorrômbica, sendo obtidos os níveis de energia e o espectro de ressonância paramagnética e sua variação angular. Mostra-se que as transições podem ser expressas em função de parâmetros Λ_n^q obtidos a partir de medidas experimentais, que aparecem num sistema de equações lineares envolvendo os polinômios $T_{n,q}^m$ onde os parâmetros originais da Hamiltoniana não transformada ocorrem como incógnitas.

1 - HAMILTONIANA DE SPIN

Quando um íon paramagnético é colocado em um cristal, o resultado é o desdobramento dos níveis de energia, permanecendo grupos de degenerescência, dependendo da simetria do campo cristalino. Nos estudos em EPR dos níveis de energia do íon paramagnético, examinamos suas propriedades através de excitação de transições dipolares magnéticas a frequências de até 10^{11} Hz, entre níveis desdobrados pelo efeito Zeeman de, no máximo, alguns poucos cm^{-1} . Medidas do espectro obtidas sob as mais variadas condições e orientação resulta em uma grande massa de dados que temos que interpretar para obter informações acerca do comportamento dos níveis do íon em consideração. Para analisarmos o comportamento dos níveis de energia de um íon em um campo cristalino, que inclua as interações spin-órbita, spin-spin, hiperfina, quadrupolar e também a interação de Zeeman, é conveniente que tenhamos, à disposição, expressões analíticas de tais interações, formuladas de maneira a permitir uma descrição correta e completa para esse comportamento. Na Hamiltoniana $\mathcal{H}(\vec{L}, \vec{S}) = \lambda \vec{L} \cdot \vec{S} + \mu_B (\vec{L} + 2\vec{S}) \cdot \vec{H}$ o efeito do campo cristalino de simetria favorável pode remover todas as contribuições de primeira ordem de $\vec{L}$, permitindo contribuições apenas através dos termos de segunda ordem. Pryce (1950)¹ mostrou que quando isso é levado em conta podemos formar uma Hamiltoniana das citadas interações de caráter bastante geral. O resultado é uma Hamiltoniana efetiva que é um polinômio com termos função dos operadores de spin eletrônico e do momento angular nuclear. Os coeficientes dos termos deste polinômio são determinados experimentalmente nas experiências de ressonância paramagnética de elétrons. Este método - o da Hamiltoniana de Spin - introduz um "spin efetivo" $\vec{S}$, um momento angular fictício tal que a degenerescência do grupo de níveis envolvidos seja igual a $2\vec{S}+1$. Este operador de spin $\vec{S}$, tem relação com um número quântico m que é a mesma que existe entre o operador de spin real S e seu número quântico magnético.

Em alguns casos, uma justificativa teórica da Hamiltoniana de Spin pode ser dada, dependendo das informações cristalográficas de que dispomos acerca do íon e de suas adjacências cristalinas; em outros casos, admitimos ser ela constituída de um número plausível de termos e tentamos, empiricamente, ajustá-los ao espectro de RPE observado.

Uma expressão razoavelmente geral de uma Hamiltoniana de Spin é

$$\mathcal{H} = \beta \vec{H} \cdot \vec{g} \cdot \vec{S} + \sum_{l=0}^n \sum_{m=0}^l B_{2l}^m O_{2l}^m + \vec{S} \cdot \vec{A} \cdot \vec{I} + \vec{I} \cdot \vec{Q} \cdot \vec{I} - g_n \beta_n \vec{H} \cdot \vec{I} \quad (1.1)$$

onde β e β_n são os magnetons de Bohr eletrônico e nuclear, respectivamente; $\vec{g}$, $\vec{A}$ e $\vec{Q}$ são os tensores² giromagnético, de estrutura hiperfina e quadrupolar, respec-

¹-Estritamente $\vec{g}$ e $\vec{A}$ não são tensores sob o ponto de vista matemático, enquanto $\vec{g}^2$ e $\vec{A}^2$ são verdadeiros tensores. Entretanto sob o ponto de vista operacional,...

tivamente. O tensor $\tilde{g}$ expressa os efeitos do acoplamento spin-órbita sobre o spin verdadeiro; $\vec{S}$ e $\vec{I}$ são os vetores spin eletrônico e spin nuclear respectivamente. $\vec{S}$ pode ser o spin real do sistema, ou o fictício. O_{λ}^m são operadores de spin equivalentes; B_{λ}^m são fatores empíricos calculados de dados experimentais; g_n e H , respectivamente, fator-g nuclear e campo magnético externo.

O primeiro termo de (1.1) é chamado de termo de Zeeman eletrônico, descreve o efeito do campo magnético externo H produzindo o desdobramento dos níveis eletrônicos entre os quais as transições são observadas; é da ordem de poucos cm^{-1} . O segundo termo descreve a ação do campo cristalino através de efeitos de segunda ordem; seu valor varia de 10^{-2} cm^{-1} a 10^4 cm^{-1} . O terceiro termo representa a estrutura hiperfina e descreve o efeito da interação entre o spin eletrônico e o nuclear. É responsável pelo desdobramento hiperfino das raías observadas e é da ordem de 10^{-1} cm^{-1} . O quarto termo descreve a interação entre o momento quadrupolar elétrico nuclear e o gradiente do campo cristalino e é chamado, por esta razão, de termo de interação quadrupolar. É da ordem de 10^{-1} cm^{-1} . O último, termo de Zeeman nuclear, descreve o efeito direto do campo magnético externo H sobre o momento magnético nuclear; é da ordem de 10^{-3} cm^{-1} . Tanto o quarto quanto o quinto termos são responsáveis pelo espaçamento desigual das linhas do desdobramento hiperfino.

podemos trata-los como tensores. Ver Abragam, A. and Bleaney, A., "Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions", pp. 651 ff. - Clarendon Press, Oxford, England.

2 - O CAMPO CRISTALINO

2.1 - Introdução

Ha dois meios principais de acesso à compreensão do desdobramento dos níveis de energia de um íon paramagnético quando colocado em uma rede cristalina:

i) Teoria do Campo Cristalino - TCC, e ii) Teoria do Campo Ligante - TCL.

O método utilizado na TCC consiste em considerar a ação do ligante sobre o íon como uma interação puramente eletrostática. Os ligantes são considerados como cargas pontuais localizadas no retículo da rede cristalina e dando origem a um potencial eletrostático que reflete a simetria do ambiente cristalino no sítio do íon. Nos cristais iônicos os elétrons são altamente localizados em torno do íon de tal maneira que qualquer elétron pode, com certa segurança, ser associado a um particular íon. Cada elétron sente a influência dos elétrons vizinhos e os dos outros íons (repulsão) e dos núcleos pertencentes aos outros íons (atração). Podemos levar em conta esta influência admitindo que os elétrons dos íons individuais estão sujeitos à ação de um campo cristalino eletrostático. Esta maneira de "ver" a ação dos ligantes sobre o íon paramagnético recebe o nome de "aproximação de carga pontual". Os efeitos da penetração do ligante pelo orbital metálico e os efeitos resultantes da troca de elétrons são totalmente ignorados neste modelo. Para os cristais iônicos esta aproximação, também chamada de "iônica", é razoável, oferecendo resultados satisfatórios na interpretação do desdobramento dos níveis observados. Entretanto, tentativas de calcular o campo cristalino a partir deste modelo simples, tem levado a resultados com pobre concordância experimental. Ha necessidade de uma representação mais realista.

O método na TCL consiste em considerar o íon em consideração e os íons ligantes como um sistema complexo que inclua as ligações π e σ entre eles, através do uso dos orbitais moleculares - OM. Alguns resultados interessantes conseguidos através da TCL com relação a transferência de elétrons do íon central para os ligantes são: a) redução do momento angular efetivo do íon central; b) redução da constante efetiva de acoplamento spin-órbita; c) redução do valor efetivo de $\langle r^{-3} \rangle$ na interação hiperfina com o núcleo do íon central e d) "estrutura hiperfina de ligante" adicional quando o ligante também tem spin.

Admite-se uma popularidade maior da TCC na introdução ao estudo do campo ligante à níveis elementares. Isto resulta, em parte, da concordância entre as duas teorias com relação à natureza qualitativa do desdobramento dos níveis do íon central. A atração pelo modelo eletrostático resulta da simplicidade nos cálculos detalhados de quantidades espectrais ou magnéticas e, também, pela simplicidade na concepção. As objeções ao modelo dos OM são a grande complexidade nos cálculos e a

necessidade de dados como estado de valência, potencial de ionização, integrais de overlap etc. Além disso, pelo menos até o presente momento, resultados de cálculos obtidos para um sistema não são transferíveis para outros sistemas de uma maneira óbvia como aqueles obtidos através do modelo eletrostático. Conceitualmente o método dos OMs é mais realístico.

Para nós, no que concerne às nossas necessidades no presente trabalho, o modelo eletrostático é suficientemente satisfatório.

O resto deste capítulo será dedicado à busca de uma Hamiltoniana de spin que represente a ação do campo cristalino, qualquer que seja sua simetria, usando o modelo eletrostático ou da aproximação de carga pontual.

2.2 - Expressão do Potencial Eletrostático

Admitamos que o sistema de ligantes seja representado por s cargas q_j colocadas nos pontos $P_j \equiv (R_j, \theta_j, \phi_j)$, conforme figura 2.2.1. O íon paramagnético colocado na origem do sistema de coordenadas. De acordo com a teoria clássica da eletricidade cada carga q_j produz no ponto $P_i \equiv (R_i, \theta_i, \phi_i)$ do sítio do íon central o potencial²

$$V_j(\vec{R}_i) = V_j(R_i, \theta_i, \phi_i) = q_j \cdot \frac{1}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (2.2.1)$$

fig. 2.2.1

onde $|\vec{R}_i - \vec{R}_j|$ é a distância entre os pontos P_i e P_j . Usando o teorema da adição de harmônicos esféricos² podemos expandir $1/|\vec{R}_i - \vec{R}_j|$ em harmônicos esféricos²

$$\frac{1}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} = \sum_{\lambda=0}^{\infty} \sum_{x=-\lambda}^{\lambda} \frac{4\pi}{2\lambda+1} \cdot \frac{r_i^{\lambda}}{r_j^{\lambda+1}} \cdot Y_{\lambda,x}^*(\theta_i, \phi_i) \cdot Y_{\lambda,x}(\theta_j, \phi_j) \quad (2.2.2)$$

Podemos escrever para $V_j(R_i, \theta_i, \phi_i)$

$$V_j(R_i, \theta_i, \phi_i) = \sum_{\lambda=0}^{\infty} \sum_{x=-\lambda}^{\lambda} \left[\frac{4\pi}{2\lambda+1} \cdot \frac{q_j}{r_j^{\lambda+1}} \cdot Y_{\lambda,x}^*(\theta_j, \phi_j) \right] r_i^{\lambda} Y_{\lambda,x}(\theta_i, \phi_i) \quad (2.2.3)$$

Se há s cargas q_j formando o sistema de ligantes o potencial total no ponto P_i será

$$V(\vec{R}_i) = \sum_{\lambda=0}^{\infty} \sum_{x=-\lambda}^{\lambda} \sum_{j=1}^s \left[\frac{4\pi}{2\lambda+1} \cdot \frac{q_j}{r_j^{\lambda+1}} \cdot Y_{\lambda,x}^*(\theta_j, \phi_j) \right] r_i^{\lambda} Y_{\lambda,x}(\theta_i, \phi_i) \quad (2.2.4)$$

s é o número de coordenação do sistema de ligantes considerado.

Na aproximação de carga pontual a carga do ligante não penetra no sítio do íon central, portanto, o potencial $V(\vec{R}_i)$ satisfaz a eq. de Laplace $-\nabla^2 V(\vec{R}_i) = 0$.

As cargas pontuais q_j colocadas nos pontos P_j estão distantes do íon central e os pontos P_i são pontos do íon. Em vista disso podemos identificar r_i com R_i e r_j com R_j . Podemos escrever então

$$V(\vec{R}_i) = \sum_{\lambda=0}^{\infty} \sum_{x=-\lambda}^{\lambda} A_{\lambda,x} R_i^{\lambda} Y_{\lambda,x}(\theta_i, \phi_i) \quad (2.2.5)$$

onde

$$A_{\lambda,x} = \frac{4\pi}{2\lambda+1} \cdot \sum_{j=1}^A q_j \cdot \frac{1}{R_j^{\lambda+1}} Y_{\lambda,x}^*(\theta_j, \phi_j) \quad (2.2.6)$$

A expressão (2.2.5) é uma série infinita. Felizmente o modelo nos fornece meios para terminar a série com alguns poucos termos baseado nos seguintes fatos:

1) Todas as propriedades de simetria da região onde está o íon central entram em $V(\vec{R}_i)$ através das funções $Y_{\lambda,x}(\theta_i, \phi_i)$. Isto quer dizer que, se a distribuição de cargas que forma o sistema de tem uma determinada simetria, então $V(\vec{R}_i)$ deve ter, também, esta simetria, isto é, $V(\vec{R}_i)$ deve ser invariante sob todas as operações de simetria do grupo de simetria apropriada do sistema de ligantes.

2) A Hamiltoniana correspondente a perturbação de campo cristalino é

$$\mathcal{H}_{cr} = -|e| \sum_{i=1}^n V(\vec{R}_i) \quad (2.2.7)$$

onde n é o número de elétrons da subcamada incompleta do íon central e $\vec{R}_i$ é o vetor posição do i -ésimo elétron, relativo a origem do sistema de coordenadas que coincide com o centro do íon. Os elementos de matriz

$$\langle \psi | \mathcal{H}_{cr} | \psi' \rangle \quad (2.2.8)$$

da matriz energia podem ser reduzidos a integrais com funções a um elétron

$\psi_{nlm} = r_{nl}(R) Y_{lm}(\theta, \phi)$ pois os $V(\vec{R}_i)$ são operadores a um elétron e as ψ são determinantes de Slater ou combinações dos mesmos:

$$(\psi_{nlm}, A_{\lambda,x} R_i^{\lambda} Y_{\lambda,x} \psi_{n'l'm'}) = A_{\lambda,x} (R_{nl}, R_i, R_{n'l'}) (Y_{lm}, Y_{\lambda,x}, Y_{l'm'})$$

Pode-se mostrar (ref. 3 pp. 109 e A1.6) que a integral sobre três harmônicos esféricos - $(Y_{lm}, Y_{\lambda,x}, Y_{l'm'})$ - é diferente de zero se e somente se

$$a) \lambda = l+l', l+l'-1, \dots, |l-l'| \quad \text{ou} \quad |l-l'| \leq \lambda \leq l+l'$$

$$x = m+m'$$

Em se tratando de elétrons equivalentes $l=l'$, então $0 \leq \lambda \leq 2l$.

$$b) \lambda + l + l' \text{ é par. Se } l=l' \text{ então } \lambda \text{ é par.}$$

Assim os resultados a) e b) nos levam a uma grande simplificação na expressão do

potencial eletrostático (2.2.5)

$$V(\vec{R}_i) = \sum_{\lambda=0}^l \sum_{x=-2\lambda}^{2\lambda} A_{\lambda,x} R_i^{2\lambda} Y_{\lambda,x}(\theta_i, \phi_i) \quad (2.2.9)$$

onde

$$A_{\lambda,x} = \frac{4\pi}{4\lambda+1} \sum_{j=1}^N q_j \frac{1}{R_j^{2\lambda+1}} Y_{\lambda,x}^*(\theta_j, \phi_j) \quad (2.2.10)$$

A expressão (2.2.9) é independente da simetria do sistema de ligantes que produz o potencial.

Seu sistema de ligantes tem uma determinada simetria que corresponde ao grupo de simetria apropriado $\{G\}$. O potencial $V(\vec{R}_i)$ deve ser invariante com relação ao grupo de operações de simetria $\{G\}$, isto é: $G_k V(\vec{R}_i) = V(\vec{R}_i)$ para qualquer G_k de $\{G\}$. Operando com todos os G_k e impondo a invariância de $V(\vec{R}_i)$, obteremos uma expressão final do potencial eletrostático mais simples em virtude da supressão de alguns $A_{\lambda,x}$ e alguns $Y_{\lambda,x}$.

Substituindo na (2.2.9) e na (2.2.10) as coordenadas angulares das $Y_{\lambda,x}$ pelas correspondentes coordenadas cartesianas obteremos uma expressão do potencial eletrostático em termos das coordenadas cartesianas dos pontos P_i e P_j na forma $V(\vec{R}_i) = V(x_i, y_i, z_i)$. (Ref. 4 tem a tabela 11-1 de esféricos harmônicos nas coordenadas x, y, z , pp. 381-2).

2.2.1 - Expressão do Potencial Eletrostático em Termos dos Harmônicos Tesserais

Definindo os harmônicos tesserais como (ref. 5 pp. 239/40)

$$\begin{aligned} Z_{\lambda,x}^c &= \frac{1}{\sqrt{2}} [Y_{\lambda,-x} + (-1)^x Y_{\lambda,x}] \\ Z_{\lambda,x}^s &= \frac{1}{\sqrt{2}} [Y_{\lambda,-x} - (-1)^x Y_{\lambda,x}] \quad x \geq 0 \\ Z_{\lambda,0} &= Y_{\lambda,0} \end{aligned} \quad (2.2.12)$$

Em termos dos $Z_{\lambda,x}$ as $Y_{\lambda,x}$ ficam

$$\begin{aligned} Y_{\lambda,x} &= \frac{1}{\sqrt{2}} [Z_{\lambda,x}^c + i Z_{\lambda,x}^s] \\ Y_{\lambda,-x} &= \frac{1}{\sqrt{2}} [Z_{\lambda,x}^c - i Z_{\lambda,x}^s] \\ Y_{\lambda,0} &= Z_{\lambda,0} \end{aligned} \quad (2.2.13)$$

Definindo $Y_{\lambda,x}^* = (-1)^x Y_{\lambda,-x}$ a expressão (2.2.2) pode ser escrita

$$\frac{1}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} = \sum_{\lambda=0}^{\infty} \frac{4\pi}{2\lambda+1} \frac{R_i^\lambda}{R_j^{\lambda+1}} \left[Y_{\lambda,0}^*(0,0,j) Y_{\lambda,0}(0,0,i) + \sum_{x=1}^{\lambda} (-1)^x Y_{\lambda,x}^*(0,0,j) Y_{\lambda,x}(0,0,i) \right] + \sum_{x=1}^{\lambda} (-1)^x Y_{\lambda,x}^*(0,0,i) Y_{\lambda,x}(0,0,j) \quad (2.2.14)$$

Após substituir as $Y_{\lambda,x}$ dadas na (2.2.13) obtemos

$$\frac{1}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} = \sum_{\lambda=0}^{\infty} \sum_{x=0}^{\lambda} \frac{4\pi}{2\lambda+1} \left[Z_{\lambda,x}^c(0,0,j) Z_{\lambda,x}^c(0,0,i) + Z_{\lambda,x}^s(0,0,j) Z_{\lambda,x}^s(0,0,i) \right] \quad (2.2.15)$$

Assim a (2.2.9) fica

$$V(\vec{R}_i) = \sum_{\lambda=0}^{\infty} \sum_{x=0}^{\lambda} R_i^{2\lambda} \left[\alpha_{2\lambda,x}^c Z_{\lambda,x}^c(0,0,i) + \alpha_{2\lambda,x}^s Z_{\lambda,x}^s(0,0,i) \right] \quad (2.2.16)$$

onde

$$\alpha_{2\lambda,x}^c = \frac{4\pi}{2\lambda+1} \cdot \sum_{j=1}^{\Delta} q_j \cdot \frac{1}{R_j^{2\lambda+1}} \cdot Z_{\lambda,x}^c(0,0,j) \quad (2.2.17)$$

$$\alpha_{2\lambda,x}^s = \frac{4\pi}{2\lambda+1} \cdot \sum_{j=1}^{\Delta} q_j \cdot \frac{1}{R_j^{2\lambda+1}} \cdot Z_{\lambda,x}^s(0,0,j) \quad (2.2.18)$$

2.2.2 - Expressão do Potencial Eletrostático em Termos dos Operadores Equivalentes de Stevens^{6,7}

Prather⁸ analisou o comportamento dos coeficientes $\alpha_{2\lambda,x}^c$ e $\alpha_{2\lambda,x}^s$ relativamente às operações de simetria dos vários grupos mais comumente encontrados em simetrias de campos cristalinos. Como é mostrado na tabela 5, pg. 10, da mesma referência, há grupos para os quais o coeficiente $\alpha_{n,m}^s$ é diferente de zero. Há que se ter cuidado no uso dos operadores equivalente de Steves pois não há tabelas para os elementos de matriz dos $O_n^m(s)$ - operador equivalente correspondente ao termo $Z_{n,m}^s$. Entretanto, na maioria dos grupos de simetria os $\alpha_{n,m}^s$ são nulos, e quando não, há a possibilidade de suprimi-los por meio de uma notação em torno do eixo z. Em especial no C_{2v} grupo de simetria que de certo interessa a esse trabalho, todos os $\alpha_{2\lambda,x}^s$ são nulos.

Para aqueles grupos de simetria para os quais os $\alpha_{n,m}^{\Delta}$ são nulos ou podem ser suprimidos por uma rotação em torno de um eixo, o potencial eletrostático pode ser escrito na forma

$$V(\vec{R}_i) = \sum_{\lambda=0}^L \sum_{x=0}^{2\lambda} \alpha_{2\lambda,x}^C R_i^{2\lambda} Z_{2\lambda,x}^C(0,0,1) \quad (2.2.19)$$

Prather⁸ dá, na pg. 5 uma tabela dos Z_{nm}^C e do Z_{nm}^{Δ} em termos das coordenadas cartesianas x, y, z .

A Hamiltoniana correspondente a ação do campo cristalino é da forma (eq. 2.2.7)

$$\mathcal{H}_{cr} = -|e| \sum_{i=1}^n V(x_i, y_i, z_i)$$

Agora façamos (ref. 5 pg. 25) e...

$$Z_{2\lambda,x}^C(x_i, y_i, z_i) = C_{2\lambda,x}^C f_{2\lambda,x}^C(x_i, y_i, z_i) / R_i^{2\lambda} \quad (2.2.20)$$

onde $C_{2\lambda,x}^C$ é o fator numérico que aparece na expressão de $Z_{2\lambda,x}^C(x_i, y_i, z_i)$. Usando a (2.2.19) e a (2.2.20) podemos escrever

$$\mathcal{H}_{cr} = -|e| \sum_{\lambda=0}^L \sum_{x=0}^{2\lambda} \alpha_{2\lambda,x}^C C_{2\lambda,x}^C \sum_{i=1}^n f_{2\lambda,x}^C(x_i, y_i, z_i) \quad (2.2.21)$$

Façamos agora (ainda seguindo ref. 5)

$$\sum_{i=1}^n f_{2\lambda,x}^C(x_i, y_i, z_i) \equiv \Theta_{2\lambda} \langle R^{2\lambda} \rangle O_{2\lambda}^x \quad (2.2.22)$$

onde Θ é o fator multiplicativo⁵; $\Theta_2 = \alpha_j$, $\Theta_4 = \beta_j$, $\Theta_6 = \gamma_j$ e $O_{2\lambda}^x$ é o operador equivalente definido por Stevens (refs. 6 e 7). Em virtude da (2.2.22) a (2.2.21) fica

$$\mathcal{H}_{cr} = \sum_{\lambda=0}^L \sum_{x=0}^{2\lambda} \{ (-|e|) \alpha_{2\lambda,x}^C C_{2\lambda,x}^C \Theta_{2\lambda} \langle R^{2\lambda} \rangle O_{2\lambda}^x \} \quad (2.2.23)$$

e ainda

$$\mathcal{H}_{cr} = \sum_{\lambda=0}^L \sum_{x=0}^{2\lambda} [\Gamma_{2\lambda}^x \Theta_{2\lambda} \langle R^{2\lambda} \rangle] O_{2\lambda}^x \quad (2.2.24)$$

onde

$$\Gamma_{2\lambda}^x = (-|e|) \alpha_{2\lambda,x}^C C_{2\lambda,x}^C$$

O operador Hamiltoniano equivalente $\mathcal{H}_{cr}$ pode ser escrito ainda na forma

$$H_{cr} = \sum_{\lambda=0}^L \sum_{x=0}^{2\lambda} B_{2\lambda}^x O_{2\lambda}^x \quad (2.2.25)$$

onde

$$B_{2\lambda}^x = \Gamma_{2\lambda}^x \theta_{2\lambda} R^{2\lambda}$$

A expressão (2.2.25) é a de uso mais corrente.

A vantagem de se usar os operadores equivalentes $O_{2\lambda}^x$ é que os mesmos já tem tabelado seus elementos de matriz (ref. 9, Table 17, pp. 864), além de se transformarem como as Y_{lm} sob uma operação de simetria.

2.2.3 - Os Polinômios $T_{2\lambda,q}^x$

Fazendo uma rotação de eixos $R(\psi, \theta, \gamma)$ onde ψ, θ, γ são os ângulos de Euler segundo a convenção de Rose¹⁰, os $O_{2\lambda}^x$ se transformam como

$$O_{2\lambda}^x = \sum_{q=0}^{2\lambda} A_{2\lambda,q}^x O_{2\lambda}^q \quad (2.2.26)$$

A Tabela II de transformação dos O_n^m segundo a rotação $R(\psi, \theta, \gamma)$, com n de 1 a 6, m de 1 a n e q de 0 a 1, fornece todos os $A_{2\lambda,q}^x(\psi, \theta)$. Levando a (2.2.26) na (2.2.25) obtemos

$$H_{cr} = \sum_{\lambda=0}^L \sum_{x=0}^{2\lambda} \sum_{q=0}^{2\lambda} B_{2\lambda}^x A_{2\lambda,q}^x O_{2\lambda}^q \quad (2.2.27)$$

Agora definimos, segundo Rodrigues¹¹, os polinômios $T_{2\lambda,q}^x$

$$T_{2\lambda,q}^x = B_{2\lambda}^x A_{2\lambda,q}^x \quad (2.2.28)$$

A Tabela III traz a relação de todos os $T_{2\lambda,q}^x$ com $\lambda=1,2,3$; $x=0,2,4,6$ e $q=0,1,\dots, 2\lambda$, para ψ e θ quaisquer. A (2.2.27) pode ser reescrita como

$$H_{cr} = \sum_{\lambda=0}^L \sum_{q=0}^{2\lambda} \left\{ \sum_{x=0}^{2\lambda} T_{2\lambda,q}^x \right\} O_{2\lambda}^q$$

e ainda

$$H_{cr} = \sum_{\lambda=0}^L \sum_{q=0}^{2\lambda} \Lambda_{2\lambda,q}^q O_{2\lambda}^q \quad (2.2.29)$$

onde

$$\Lambda_{2\lambda,q}^q = \sum_{x=0}^{2\lambda} T_{2\lambda,q}^x \quad (2.2.30)$$

A expressão (2.2.29) torna fácil a análise da variação angular do espectro. Observamos na Tabela III que todos os $T_{2\lambda,q}^x$ com q igual a zero são reais, como

também o são todos aqueles com x igual a zero. Se o novo sistema de coordenadas é aquele que diagonaliza o termo de Zeeman eletrônico - coordenadas magnéticas - as correções de primeira ordem são dadas em termos dos elementos de matriz de H_{cr} diagonais que são aqueles para os quais $q=0$. Portanto, as correções são da forma

$$\sum_{\lambda=1}^L p_{2\lambda, M}^0 \Lambda_{2\lambda}^0 + C$$

onde $p_{2\lambda, M}^0 = \langle M | O_{2\lambda}^0 | M \rangle$ é um fator numérico extraídos da Tabela 17 da ref. 9, e C é uma constante correspondente a Λ_0^0 , igual para todos os M 's.

Podemos determinar, em princípio, os $\Lambda_{2\lambda}^0$ a partir dos espectros experimentais como normalmente fazemos para determinar os $B_{2\lambda}^x$. Compare a expressão (2.2.29) com a (2.2.25). Observemos que pela (2.2.28) e pela (2.2.30) que

$$\Lambda_{2\lambda}^0 = \sum_{x=0}^{2\lambda} B_{2\lambda}^x A_{2\lambda, 0}^x \quad (2.2.31)$$

Os $A_{2\lambda, 0}^x$ são parâmetros reais que dependem apenas de ψ e θ , a (2.2.31) é linear nos $B_{2\lambda}^x$. Devemos ter tantas determinações de cada um dos $\Lambda_{2\lambda}^0$ quanto o número de $B_{2\lambda}^x$. Vamos exemplificar. Seja uma configuração $4f$ em simetria ortorrômbica. Temos então

$$\Lambda_2^0 = \sum_{\delta=0}^1 B_2^{2\delta} A_{2,0}^{2\delta} = B_2^0 A_{2,0}^0 + B_2^2 A_{2,0}^2$$

$$\Lambda_4^0 = \sum_{\delta=0}^2 B_4^{2\delta} A_{4,0}^{2\delta} = B_4^0 A_{4,0}^0 + B_4^2 A_{4,0}^2 + B_4^4 A_{4,0}^4$$

$$\Lambda_6^0 = \sum_{\delta=0}^3 B_6^{2\delta} A_{6,0}^{2\delta} = B_6^0 A_{6,0}^0 + B_6^2 A_{6,0}^2 + B_6^4 A_{6,0}^4 + B_6^6 A_{6,0}^6$$

Precisamos de quatro determinações de Λ_6^0 , três de Λ_4^0 e duas de Λ_2^0 . Em um espectro podemos determinar os três simultaneamente. Portanto, bastam quatro espectros diferentes para determinar os nove $B_{2\lambda}^{2\delta}$.

3 - AÇÃO DO CAMPO CRISTALINO

3.1 - Introdução

Vimos em (1) que quando um íon paramagnético é colocado em um cristal, resulta o desdobramento de seus níveis degenerados. Esse desdobramento é consequência da ação do campo elétrico criado pelos ligantes através do efeito Stark. Em 2 buscamos, através de procedimento analítico conceitualmente simples e válido, encontrar uma Hamiltoniana adequada que permitisse descrever corretamente, guardando as devidas limitações, a ação do campo cristalino de uma dada configuração de ligantes. Esta configuração de ligantes tem uma simetria que determina a simetria do campo eletrostático por ela criado. Uma vez conhecida esta simetria, é possível, usando teoria dos grupos, prever o desdobramento dos níveis de energia e as propriedades de transformação das auto-funções representativas dos estados. O cálculo efetivo do desdobramento é realizado usando teoria das perturbações, a partir de certas auto-funções não perturbadas. Para isso precisamos saber a ordem de magnitude do potencial eletrostático relativa aos outros termos da Hamiltoniana completa. Essa magnitude é calculada a partir do desdobramento experimental observado no espectro ótico desses cristais, já que não pode ser obtida a partir de primeiros princípios, pelo menos até o presente momento.

Dependendo da magnitude relativa do potencial eletrostático, três esquemas são usados: Campo Cristalino Fraco, Médio e Forte.

No primeiro esquema, o do campo cristalino fraco, o potencial eletrostático é pequeno em comparação com a interação spin-órbita.

Nome do Grupo	Número Atômico	Subcamada Incompleta
Terras raras	58(Ce) a 70(Yb)	4f
Actinídeos	> 90(Th)	5f

Aqui a separação dos níveis em virtude da ação do campo cristalino é pequena em comparação com a separação entre os multipletos. Os elétrons das camadas mais externas oferecem uma certa blindagem a ação do campo cristalino. O acoplamento entre $\vec{L}$ e $\vec{S}$ é mantido, havendo, portanto, um $\vec{J}$ resultante precessionando em torno da direção do campo cristalino. Usamos a representação $|LSJM\rangle$ para os elementos de matriz da perturbação.

No segundo caso - campo médio - o potencial eletrostático é pequeno em comparação com a interação eletrostática mas grande em comparação com a interação spin-órbita. O acoplamento entre $\vec{L}$ e $\vec{S}$ é rompido.

Nome do Grupo	Número Atômico	Subcamada Incompleta
Ferro	21(Sc) a 29(Cu)	3d

Usamos a representação $|LSM_LM_S\rangle$ para os elementos de matriz da perturbação.

No terceiro esquema - campo forte - o potencial eletrostático é grande em comparação com a interação eletrostática. A separação entre os níveis devida a ação do campo cristalino é grande em comparação com a separação entre os múltiplos. O acoplamento dos momentos angulares dos elétrons individuais é rompido.

Nome do Grupo	Número Atômico	Subcamada incompleta
Paládio	40(Zr) a 47(Ag)	4d
Platina	72(Hf) a 79(Au)	5d

Aqui usamos auto-funções determinantis para a obtenção dos elementos de matriz da perturbação.

Os casos intermediários em que o potencial eletrostático e a interação eletrostática são considerados simultaneamente. Podemos começar com um conjunto de funções que são diagonais em uma ou em outra das duas interações.

A aproximação de carga pontual para o campo cristalino exposto em 2 é mais adequada aos íons 4f do que aos íons de configuração d.

3.2 - Efeito Stark

Para analisarmos o efeito através do qual o campo cristalino desdobra os níveis de energia degenerados do íon, usando a aproximação de carga pontual, retornemos à expressão do potencial eletrostático dada pela (2.2.5) na página 5

$$V(\vec{R}_i) = \sum_{\lambda=0}^{\infty} \sum_{x=\lambda}^{\lambda} A_{\lambda,x} R_i^{\lambda} Y_{\lambda,x}(\theta_i, \phi_i) \quad (3.2.1)$$

e

$$A_{\lambda,x} = \frac{4\pi}{2\lambda+1} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{q_j}{R_j^{\lambda+1}} Y_{\lambda,x}^*(\theta_j, \phi_j) \quad (3.2.2)$$

onde $\vec{R}_i$ é o vetor posição do i-ésimo elétron do íon paramagnético e $\vec{R}_j$ o vetor posição da carga q_j do sistema de ligantes. A perturbação correspondente ao campo cristalino é dada pela Hamiltoniana (ver (2.2.7), pg. 5)

$$H_{cr} = -|e| \sum_{i=1}^n V(\vec{R}_i) = \sum_{\lambda=0}^{\infty} \sum_{x=\lambda}^{\lambda} A_{\lambda,x} q_{\lambda,x} \quad (3.2.3)$$

onde n é o número de elétrons da subcamada incompleta do íon paramagnético e os

$$q_{\lambda,x} = \sum_{i=1}^n -|e| R_i^{\lambda} Y_{\lambda,x}(\theta_i, \phi_i) \quad (3.2.4)$$

são chamados de momentos de multipolos:

q_{00} - monopolo

$q_{1,x}$ - momentos de dipolo

$q_{2,x}$ - momentos de quadrupolo

$q_{\lambda,x}$ - momentos de 2^λ -polo

Ref. 2 traz, à pg. 99, as expressões para os momentos de multipolo para $\lambda = 0, 1, 2$. Os resultados a) e b) da pg. 5 restringe os valores assumidos por λ para valores pares e não maiores que $2l$, para o caso de elétrons equivalentes. Em vista disso os multipolos $q_{\lambda,x}$ com λ ímpar são eliminados da expressão do potencial eletrostático efetivo que toma a forma já conhecida (2.2.9) com a (2.2.10). A Hamiltoniana H_{cr} toma a forma

$$H_{cr} = \sum_{\lambda=0}^L \sum_{x=-2\lambda}^{2\lambda} A_{\lambda,x} q_{\lambda,x} \quad (\lambda = 0, 1, 2, \dots, L) \quad (3.2.5)$$

com

$$A_{2\lambda,x} = \frac{4\pi}{4\lambda+1} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{q_j}{R_j^{2\lambda+1}} Y_{2\lambda,x}^*(0,0) \quad (3.2.6)$$

$$q_{2\lambda,x} = \sum_{i=1}^n (-1e) R_i^{2\lambda} Y_{2\lambda,x}(0,0) \quad (3.2.7)$$

respectivamente. Os multipolos efetivos na expressão do potencial eletrostático são somente os 2^λ -polos ($\lambda = 0, 1, 2, \dots, L$), isto é: q_{00} , os $q_{2,x}$, etc. Observemos que na expressão (3.2.5) cada termo é $(D_i/D_j)^2$ menor que o anterior, aproximadamente, sendo D_i e D_j o valores médio dos R_i e dos R_j respectivamente. Como todos os R_i são muito menores do que qualquer R_j , então $(D_i/D_j)^2 \ll 1$. A expansão (3.2.5) termina com $\lambda = L$. No caso de um íon em configuração $4f$ os multipolos efetivos são: q_{00} monopolo; os $q_{2,x}$ - momentos de quadrupolos e os $q_{4,x}$ e $q_{6,x}$, 2^4 e 2^6 -polos, respectivamente. Substituindo na (3.2.6) e na (3.2.7) as $Y_{2\lambda,x}(0,0)$ por suas expressões em termos das coordenadas cartesianas x, y, z (ref. 4, Table 11-1, pp. 381-2) obtemos a seguinte expressão para H_{cr}

$$H_{cr} = \sum_{j=1}^{\infty} \frac{(-n/e)}{R_j} q_j + \frac{1}{6} \sum_{k,t} Q_{k,t} a_{k,t} + \text{termos } 2^4\text{-polo} \quad (3.2.8)$$

e 2^6 -polo

onde

$$Q_{k,t} = \sum_{i=1}^n (3 x_i^k x_i^t - R_i^2 \delta_{kt}) (-1e) = Q_{t,k} \quad (3.2.9)$$

e

$$a_{k,t} = \sum_{j=1}^n \frac{q_j}{R_j^5} (3 x_j^k x_j^t - R_j^2 \delta_{kt}) = a_{t,k} \quad (3.2.10)$$

fizemos $x^1 = x$, $x^2 = y$, $x^3 = z$. $Q_{k,t}$ é chamado de momento quadrupolar (ref. 2, pg. 100). Tanto $Q_{k,t}$ quanto $a_{k,t}$ são tensores simétricos de traço nulo e de 2ª ordem.

O tensor $a_{k,t}$ diagonalizado tem traço

$$a_{xx} + a_{yy} + a_{zz} = 0$$

que é nada menos que a Equação de Laplace, pois basta notar que

$$a_{k,t} = \lim_{R \rightarrow 0} \sum_{j=1}^3 \frac{\partial^2}{\partial x_j^2} \left\{ \frac{q_j}{|R - R'|} \right\}$$

Vamos analisar o desdobramento dos níveis degenerados do íon nos dois esquemas: campo cristalino fraco e campo cristalino médio.

No primeiro esquema $\vec{L}$ e $\vec{S}$ mantêm-se acoplados, definindo um momento angular $\vec{J}$. Usaremos, portanto, a representação $|JM_J\rangle$. Os elementos de matriz de H_{cr} dada pela (3.2.8), desprezando os 2^4 - e 2^6 -nolos, em uma primeira aproximação, são

$$\langle JM_J | H_{cr} | JM_J \rangle = K \delta_{JM_J} + \frac{1}{6} \sum_{k,t} a_{k,t} \langle JM_J | Q_{k,t} | JM_J \rangle \quad (3.2.11)$$

lembrando que as funções de estado só operam sobre as coordenadas x_L^k . Usando o teorema de Wigner-Eckart (ref.3, pg.96-)

$$\langle JM_J | Q_{k,t} | JM_J \rangle = \frac{\langle JM_J | Q_{k,t} | JM_J \rangle}{\langle JM_J | J_{k,t} | JM_J \rangle} \langle JM_J | J_{k,t} | JM_J \rangle \quad (3.2.12)$$

onde $J_{kt} = \frac{3}{2} (J_k J_t + J_t J_k) - J^2 \delta_{kt}$, e $\frac{\langle JM_J | Q_{k,t} | JM_J \rangle}{\langle JM_J | J_{k,t} | JM_J \rangle}$ é uma constante que chamaremos de Γ . Então

$$\begin{aligned} \langle JM_J | H_{cr} | JM_J \rangle &= K \delta_{JM_J} + \frac{1}{6} \Gamma \sum_k a_{kk} \langle JM_J | J_{kk} | JM_J \rangle \\ &= K \delta_{JM_J} + \frac{1}{6} \Gamma \langle JM_J | a_z (3J_z^2 - J^2) + a_x (3J_x^2 - J^2) + a_y (3J_y^2 - J^2) | JM_J \rangle \\ &= K \delta_{JM_J} + \frac{1}{6} \Gamma \langle JM_J | a_z J_z^2 + \frac{(a_x + a_y)}{2} J_x^2 + \frac{(a_x - a_y)}{2} J_x^2 + \frac{(a_y + a_x)}{2} J_y^2 \\ &\quad + \frac{(a_y - a_x)}{2} J_y^2 | JM_J \rangle \end{aligned}$$

Usando a condição de que $a_{zz} + a_{xx} + a_{yy} = a_z + a_x + a_y = 0$ temos

$$\begin{aligned} \langle JM_J | H_{cr} | JM_J \rangle &= K \delta_{JM_J} + \frac{1}{6} \Gamma \langle JM_J | a_z J_z^2 + \frac{1}{2} (a_x + a_y) (J_x^2 + J_y^2) + (a_x - a_y) (J_x^2 - J_y^2) | JM_J \rangle \\ &= K \delta_{JM_J} + \frac{1}{6} \Gamma a_z \langle JM_J | 3J_z^2 - J^2 + \eta (J_x^2 - J_y^2) | JM_J \rangle \quad (3.2.13) \end{aligned}$$

Portanto, podemos escrever para $\mathcal{H}_{cr}$

$$\mathcal{H}_{cr} = K + \frac{1}{6} \Gamma a_z \{ 3J_z^2 - J^2 + \eta(J_x^2 - J_y^2) \} \quad (3.2.14)$$

onde K é, exatamente, o primeiro termo da (3.2.8) e $\eta = (a_x - a_y)/a_z$. Assim, em uma primeira aproximação, o deslocamento ΔE_k de um nível E_k é dado por

$$\Delta E_k = K + \frac{1}{6} \Gamma a_z \{ 3M_J^2 - J(J+1) \} \quad (3.2.15)$$

com degenerescência $J+1$ se J inteiro e $J + \frac{1}{2}$ se J fracionário. K é comum a todos os deslocamentos, representando, portanto um deslocamento geral do 'centro de gravidade' do nível desdobrado.

No esquema do campo médio o campo cristalino é suficientemente forte para romper o acoplamento entre $\vec{L}$ e $\vec{S}$. Os números quânticos que definem os diferentes níveis de energia são M_L e M_S . Em geral, nesse esquema, os espaçamentos entre os níveis desdobrado pelo campo cristalino correspondentes aos diferentes M_L são bastantes grandes (cerca de 10^3 cm^{-1}), resultando que apenas o nível mais baixo é populado, em condições de temperaturas ordinárias. Dizemos que o momento angular orbital foi anulado (quenched). O valor esperado de L é zero. O sentido físico desse resultado é que o campo cristalino fixa a orientação do momento angular orbital impedindo que qualquer outra perturbação como spin-órbita ou campo magnético o influencie. O nível mais baixo fica degenerado em spin apenas. A representação a ser usada é $|SM_S\rangle$, sendo S o spin efetivo ou fictício. A expressão do deslocamento ΔE de um nível qualquer é dada por uma fórmula semelhante a (3.2.15) em que J e M_J são substituídos por S e M_S , e a constante Γ por outra Γ' . As conclusões sobre a degenerescência são as mesmas.

3.3 - Teorema de Kramer's

Um campo magnético remove completamente a degenerescência dos níveis de energia atômicos, pois depende apenas de $M(M_J, M_S$ ou $M_L)$, enquanto que, pela (3.2.15), a energia de perturbação devida ao campo cristalino (campo eletrostático) depende de M^2 , de tal maneira que permanece a degenerescência entre os estados M e $-M$. Um campo elétrico não homogêneo pode remover parte da degenerescência M^2 , mas tal campo jamais poderá remover a degenerescência completamente quando o número quântico M for fracionário.

A diferença entre os campos elétrico e magnético com respeito à degenerescência de níveis atômicos perturbados^{36 side} numa diferença fundamental de comportamento relativamente ao operador de "inversão temporal" que inverte os spin e momentos angulares de todos os elétrons. Em virtude desse comportamento, "os estados eletrônicos de um íon ou molécula com um número ímpar de elétrons, na ausência de um campo magnéti-

co, são, no mínimo, duplamente degenerados". Esse teorema é devido a Kramers. Os estados correspondentes a M e $-M$ são chamados duplas de Kramers.

3.4 - Íons no Estado S

Um íon paramagnético qualquer colocado em um cristal tem como Hamiltoniana

$$H = H_{ion} + H_{cr}$$

onde H_{ion} é a Hamiltoniana do íon livre (estamos ignorando, neste ponto, a interação spin-órbita) e H_{cr} a Hamiltoniana correspondente a ação do campo cristalino. Como H_{cr} não é rotacionalmente invariante, não comuta com as componentes de $\vec{L}$ ou com L^2 . Entretanto, H_{cr} como não tem coordenadas de spin comuta com S_z e S^2 . A perturbação do campo cristalino induz o desdobramento dos $2L + 1$ estados de diferentes M_L associado a um dado termo, enquanto a degenerescência $2S + 1$ em M_S permanece inalterada. Se o íon está no estado S , seguramente, não sofre a ação do campo cristalino. Não pode sofrer nem mesmo a ação da interação spin-órbita. Se o íon está no estado S permanece no estado S . Entretanto, considerações de teoria dos grupos indicam que degenerescência de spin são removidas mesmo em campos cristalinos de alta simetria. Van Vleck e Penney¹³ sugeriram que perturbações de ordem superior envolvendo simultaneamente o campo cristalino e a interação spin-órbita são necessárias para levantar a degenerescência do estado S (ver ref. 14, p. 113).

3.5 - Teoria dos Grupos e o Desdobramento dos Níveis Degenerados de um Íon

Examinaremos os dois casos mais comuns:

- i) Campo cristalino fraco.
- ii) Campo cristalino médio.

No caso do campo cristalino fraco a perturbação do campo eletrostático vem após a interação spin-órbita. O nível é caracterizado pelo momento angular total J . O estado está na representação D^J e a degenerescência é $2J+1$. J inteiro ou fracionário.

J inteiro -

Colocando o íon no cristal resulta o desdobramento de D^J em componentes Γ_i , todas elas representações irredutíveis do grupo de simetria de H_{cr}

$$D^J = \sum_i k_i \Gamma_i \quad (3.5.1)$$

e

$$\chi_J(\alpha) = \frac{\sin(J + \frac{1}{2})\alpha}{\sin \frac{1}{2}\alpha} \quad (3.5.2)$$

$$k_i = \frac{1}{g} \sum_R \chi_J^*(R) \chi_i(R) \quad (3.5.3)$$

onde g é o número de elementos de simetria R do grupo de simetria de H_{cr} . A dimensão de D^J é dada por

$$X(E^J) = \lim_{\alpha \rightarrow 0} \frac{\sin(J + \frac{1}{2})\alpha}{\sin \frac{1}{2}\alpha} = 2(J + \frac{1}{2}) \quad (3.5.4)$$

J fracionário -

D^J é de duplo valor. D^J se decompõe em representações irredutíveis de duplo valor do grupo de simetria de H_{cr} . As representações irredutíveis de duplo valor podem ser obtidas através das regras dadas na ref. 14, pg. 77. As eqs. (3.5.1), (3.5.2), (3.5.3) e (3.5.4) se aplicam igualmente. Em ambos os casos (J inteiro e fracionário) a dimensão dos Γ_i dão as degenerescências residuais, so levantadas pela aplicação de um campo magnético.

No caso do campo cristalino mélio a perturbação correspondente vem logo após a interação eletrostática e antes da interação spin-órbita. O campo cristalino rompe o acoplamento entre $\vec{L}$ e $\vec{S}$. A representação de um estado genérico é

$$D^L \times D^S \quad (3.5.5)$$

com degenerescência $(2L+1)(2S+1)$. Colocando o íon no cristal D^L se desdobra conforme

$$D^L = \sum_i k_i \Gamma_i \quad (3.5.6)$$

onde os Γ_i são representações irredutíveis do grupo de simetria de H_{cr} . D^S fica intacta pois o campo cristalino não tem coordenadas de spin. Portanto

$$D^L \times D^S = \sum_i k_i \{\Gamma_i \times D^S\} \quad (3.5.7)$$

Com a introdução da interação spin-órbita as $\Gamma_i \times D^S$ tornam-se redutíveis segundo as representações irredutíveis do grupo de simetria de H_{cr}

$$\Gamma_i \times D^S = \sum_j k_{ij} \Gamma_j \quad (3.5.8)$$

4 - AÇÃO DO CAMPO MAGNÉTICO - INTERAÇÃO DE ZEEMAN ELETRÔNICA

Um íon livre é caracterizado por um momento angular total $\vec{L}$ e um spin total $\vec{S}$ e todas as diferentes combinações comotíveis entre ambos correspondem a diferentes $\vec{J}$ que caracterizam os diferentes níveis do íon e cuja degenerescência é $2J+1$. Colocando esse íon em um campo magnético $\vec{H}$ a perturbação representada pela ação do campo magnético é dada por

$$H_z = \beta \vec{H} \cdot (\vec{L} + 2\vec{S}) \quad (4.1)$$

Ha dois casos a considerar quanto a (4.1):

i) $H_z \gg H_{so}$. Nesse caso a influência de H_z sobre o nível (LS) dá origem a diferenças de energia maiores que as diferenças originadas pela interação spin-órbita H_{so} . Aqui podemos tratar H_{so} como uma perturbação sobre $H_0 + H_z$ (H_0 é a Hamiltoniana do íon livre sem H_{so}). Em virtude da simetria rotacional do íon a (4.1) é diagonal na representação $|LSM_L M_S\rangle$ com auto-valores

$$E_{M_L M_S} = \beta H (M_L + 2M_S) \quad (4.2)$$

em número igual a $(2L+1)(2S+1)$. Esse desdobramento do nível (LS) em $(2L+1)(2S+1)$ níveis diferentes recebe o nome "Efeito Paschen-Back".

ii) $H_z \ll H_{so}$. Nesse caso o acoplamento entre $\vec{L}$ e $\vec{S}$ se efetiva através de H_{so} dando origem a um momento angular total $\vec{J}$. A expressão correspondente da perturbação do campo magnético é

$$H_z = g_J(LS) \beta \vec{H} \cdot \vec{J} \quad (4.3)$$

diagonal na representação $|LSJM\rangle$ com $2J+1$ auto-valores.

$$E_{M_J} = g_J(LS) \beta H M_J \quad (4.4)$$

onde o fator de Landé é dado por

$$g_J(LS) = \left[1 + \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)} \right] \quad (4.5)$$

O desdobramento do nível de energia caracterizado por (LSJ) em $2J+1$ sub-níveis recebe o nome de "Efeito Zeeman".

O íon no interior do cristal pode dar origem a anisotropia, de tal maneira que a intensidade da interação de Zeeman venha a depender da direção do campo magnético com relação aos eixos do cristal. A forma mais geral da Hamiltoniana H_z

é

$$H_z = \beta(\vec{H} \cdot \vec{g} \cdot \vec{S}) \quad (4.6)$$

onde $\vec{S}$ é o spin efetivo ou fictício e $\vec{g}$ o tensor giro-magnético definidos em 1.

O "tensor" $\vec{g}$ é geralmente simétrico podendo ser diagonalizado. Na maioria das técnicas para a determinação dos eixos principais de $\vec{g}$. Até mesmo uma análise da simetria do sítio do íon paramagnético permite determinar, pelo menos, um desses eixos. Referido aos eixos principais de $\vec{g}$ a (4.6) toma a forma

$$H_z = \beta \{ g_{xx} H_x S_x + g_{yy} H_y S_y + g_{zz} H_z S_z \}$$

que escreveremos simplesmente

$$H_z = \beta \{ g_x H_x S_x + g_y H_y S_y + g_z H_z S_z \} \quad (4.7)$$

onde identificamos g_{ii} com g_i .

A fim de elucidar o comportamento do espectro de ressonância, como; calcular a posição das raies de transição, analisar sua variação angular para permitir refinamento nos cálculos e detetar possíveis desvios de simetria não detetáveis por outros meios, é conveniente transformar a Hamiltoniana H_z de tal maneira a ter os seus termos, que usualmente são os maiores, na diagonal da matriz energia. Para conseguirmos isto fazemos uma rotação de eixos de referência de tal maneira que nos novos eixos H_z tenha a forma simples

$$H_z = g \beta H S'_z \quad (4.8)$$

Seja (ψ, θ, γ) os ângulos de Euler dos novos eixos com relação aos eixos principais do tensor $\vec{g}$ e (ϕ, δ, ϵ) os ângulos que a direção do vetor $\vec{H}$ faz relativamente a esses mesmos eixos.

$$\begin{aligned} H_x &= H \sin \theta \cos \delta \\ H_y &= -H \sin \theta \sin \delta \\ H_z &= H \cos \theta \end{aligned} \quad (4.9)$$

A (4.7) pode ser escrita

$$H_z = \frac{1}{4} \beta \{ g_x (H_+ + H_-) (S_+ + S_-) - g_y (H_+ - H_-) (S_+ - S_-) + 4g_z H_z S_z \} \quad (4.10)$$

onde

$$H_+ = H_x + iH_y = H \sin \theta e^{-i\delta}, \quad H_- = H_x - iH_y = H \sin \theta e^{i\delta}; \quad S_+ = S_x + iS_y, \quad S_- = S_x - iS_y.$$

$$\begin{pmatrix} S_x \\ S_y \\ S_z \end{pmatrix} = R(\psi\theta\gamma) \begin{pmatrix} S'_x \\ S'_y \\ S'_z \end{pmatrix} \quad (4.11)$$

fig.4.1
Rotação definindo os ângulos de Euler ($\psi\theta\gamma$).

$$R(\psi\theta\gamma) = \begin{pmatrix} \cos\gamma\cos\theta\cos\psi - \sin\gamma\sin\psi & -\sin\gamma\cos\theta\cos\psi - \cos\gamma\sin\psi & \sin\theta\cos\psi \\ \cos\gamma\cos\theta\sin\psi + \sin\gamma\cos\psi & -\sin\gamma\cos\theta\sin\psi + \cos\gamma\cos\psi & \sin\theta\sin\psi \\ -\cos\gamma\sin\theta & \sin\gamma\sin\theta & \cos\theta \end{pmatrix} \quad (4.12)$$

$$\begin{aligned} S_x &= \{\cos\gamma\cos\theta\cos\psi - \sin\gamma\sin\psi\} S'_x - \{\sin\gamma\cos\theta\cos\psi + \cos\gamma\sin\psi\} S'_y + \sin\theta\cos\psi S'_z \\ S_y &= \{\cos\gamma\cos\theta\sin\psi + \sin\gamma\cos\psi\} S'_x - \{\sin\gamma\cos\theta\sin\psi - \cos\gamma\cos\psi\} S'_y + \sin\theta\sin\psi S'_z \\ S_z &= -\cos\gamma\sin\theta S'_x + \sin\gamma\sin\theta S'_y + \cos\theta S'_z \end{aligned} \quad (4.13)$$

e daí

$$\begin{aligned} S_+ + S_- &= \{\cos\theta\cos\psi e^{i\gamma} + \sin\psi e^{i\gamma}\} S'_+ + \{\cos\theta\cos\psi e^{-i\gamma} - i\sin\psi e^{-i\gamma}\} S'_- + 2\sin\theta\cos\psi S'_z \\ S_+ - S_- &= \{i\cos\theta\sin\psi e^{i\gamma} + \cos\psi e^{i\gamma}\} S'_+ + \{i\cos\theta\sin\psi e^{-i\gamma} - \cos\psi e^{-i\gamma}\} S'_- + i2\sin\theta\sin\psi S'_z \\ S_z &= -\frac{1}{2}\{\cos\psi\sin\theta + i\sin\psi\sin\theta\} S'_+ + \frac{1}{2}\{\cos\psi\sin\theta + i\sin\psi\sin\theta\} S'_- + \cos\theta S'_z \end{aligned} \quad (4.14)$$

Temos ainda

$$H_+ + H_- = 2H \sin\theta\cos\delta, \quad H_+ - H_- = -i2H \sin\theta\sin\delta \quad (4.15)$$

Levando (4.14) e (4.15) na (4.10) obtemos, após alguma manipulação

$$\begin{aligned} H_z &= \frac{1}{2}\beta H \left[\{g_x \sin\theta\cos\delta\cos\theta\cos\psi e^{i\gamma} + g_y \sin\theta\sin\delta\cos\theta\sin\psi e^{i\gamma} - g_z \cos\theta\sin\theta e^{i\gamma} \right. \\ &\quad \left. + i(g_x \sin\theta\cos\delta\sin\psi e^{i\gamma} - g_y \sin\theta\sin\delta\cos\psi e^{i\gamma})\} S'_+ \right. \\ &\quad \left. + \{g_x \sin\theta\cos\delta\cos\theta\cos\psi e^{-i\gamma} + g_y \sin\theta\sin\delta\cos\theta\sin\psi e^{-i\gamma} - g_z \cos\theta\sin\theta e^{-i\gamma} \right. \\ &\quad \left. - i(g_x \sin\theta\cos\delta\sin\psi e^{-i\gamma} - g_y \sin\theta\sin\delta\cos\psi e^{-i\gamma})\} S'_- \right. \\ &\quad \left. + 2(g_x \sin\theta\cos\delta\sin\theta\cos\psi + g_y \sin\theta\sin\delta\sin\theta\sin\psi + g_z \cos\theta\cos\theta) S'_z \right] \end{aligned} \quad (4.16)$$

ou

$$H_z = \frac{1}{2}\beta H \left[\{X_R^+ + iX_I^+\} S'_+ + \{Y_R^- - iY_I^-\} S'_- + 2Z S'_z \right] \quad (4.17)$$

onde X_R^+ e X_I^+ respectivamente a parte real e a parte imaginária do coeficiente de S'_+ e Y_R^+ e Y_I^+ respectivamente a parte real e a parte imaginária do coeficiente de S'_- . Observemos que na (4.16)

$$\{Y_R^+\}^* = X_R^+ \quad \text{e} \quad \{Y_I^+\}^* = X_I^+ \quad (4.18)$$

Para que a transformação diagonalise H_z é necessário que os coeficientes de S'_+ e S'_- sejam nulos. Pela (4.18) a anulação do coeficiente de S'_+ implica na anulação do coeficiente de S'_- . Então, para encontrar-mos as condições que devem se satisfazer para que os coeficientes de S'_+ e S'_- sejam nulos basta resolvermos o sistema

$$X_R^+ = 0 \quad \text{e} \quad X_I^+ = 0 \quad (4.19)$$

A solução do sistema (4.19) fornece as condições

$$\cos\delta = \frac{g_x}{g_\perp} \cos\phi, \quad \sin\delta = \frac{g_y}{g_\perp} \sin\phi; \quad \cos\phi = \frac{g_z}{g} \cos\theta, \quad \sin\phi = \frac{g_\perp}{g} \sin\theta \quad (4.20)$$

onde

$$g_\perp = [g_x^2 \cos^2 \delta + g_y^2 \sin^2 \delta]^{\frac{1}{2}} \quad (4.21)$$

$$g = [g_z^2 \cos^2 \phi + g_\perp^2 \sin^2 \phi]^{\frac{1}{2}} = [g_z^2 \cos^2 \phi + (g_x^2 \cos^2 \delta + g_y^2 \sin^2 \delta) \sin^2 \phi]^{\frac{1}{2}} \quad (4.22)$$

Levando (4.20), (4.21) e (4.22) na (4.16) obtemos para H_z

$$H_z = g\beta H S'_z \quad (4.23)$$

onde g é dado pela expressão (4.22).

Não nos devemos esquecer que todos os outros termos da Hamiltoniana geral devem ser transformados para o novo sistema de eixos.

5 - RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA DE Eu^{2+} EM CRISTAL DE KCl

Quando um íon metálico divalente é incorporado em uma rede cristalina de halogeneto alcalino, ele entra de duas maneiras: intersticialmente ou substitucionalmente. O íon em referência é o Eu^{2+} , estado fundamental $^8S_{7/2}$, resultante da configuração $4f^7$; e o halogeneto alcalino é o KCl. A possibilidade do íon Eu^{2+} incorporar-se ao KCl intersticialmente é remota porque o espaço intersticial disponível (raio $0,91 \text{ \AA}$) é insuficiente para o íon (raio $1,14 \text{ \AA}$) (ref.15). Incorporando o Eu^{2+} só pode fazê-lo substitucionalmente. Em virtude do íon K^+ ser monovalente, a incorporação do Eu^{2+} provoca a formação simultânea de vacâncias em número igual ao excesso de carga - uma - a fim de que a neutralidade de carga do cristal seja conservada. A vacância comportando-se como uma carga negativa equivalente sofre uma atração coulombiana por parte do íon Eu^{2+} e repulsão por parte dos íons Cl^- vizinhos, dando origem a uma espécie de associação Eu^{2+} -vacância. Esta associação se processa de várias maneiras, entre elas, duas são de especial importância para o nosso problema por parecer-nos explicar suficientemente o espectro do Eu^{2+} em KCl: a associação com a vacância correspondente a posição do cation mais próximo (fig.5.1a) (ref.15), e a associação com a vacância correspondente a posição do cation segundo-mais-próximo (fig.5.1b) (idem).

Em uma rede rígida esses dois tipos de associação criaria um campo cristalino de simetria puramente axial, na posição de Eu^{2+} . Entretanto, em virtude de deslocamento de cargas provocado pela interação coulombiana, ocorre distorção na rede, baixando a simetria para ortorrômbica, em ambos os tipos de associação. A associação com a vacância do cation mais próximo - que doravante chamaremos de centro I - tem o eixo z de simetria ao longo da direção cristalográfica tipo "a 2 coordenadas" como $[110]$, $[101]$, $[1\bar{1}0]$, etc.; a associação com a vacância do cation segundo mais próximo - que chamaremos de centro II - tem o eixo de simetria z ao longo da direção cristalográfica do tipo "a uma coordenada" como $[010]$, $[100]$, $[0\bar{1}0]$, etc.

Os centros I e II não são exclusivos, ocorrendo simultaneamente com estas bilidades diferentes dependendo do cristal. Watkins (ref.15) calculou a razão entre o número n_I de centros I e o número n_{II} de centros II, a temperatura ambiente (25°C) no caso do Mn^{2+} (6S) em LiCl, NaCl e KCl, determinando os seguintes valores (ref. 15, pg.38):

	LiCl	NaCl	KCl
$\frac{n_I}{n_{II}}$	7.4	7.5	0.65

Watkins (idem) faz referências a trabalhos de Tosi, Airoldi, Bassani e Fumi, relativas a íons divalentes em NaCl e KCl que o levaram a concluir que os centros I são mais estáveis que os centros II no NaCl, enquanto que no KCl dá-se o contrário - os centros II são mais estáveis que os centros I, julgando plausível admitir ser este

Figura 5.1 - Os círculos maiores são anions e os menores cations.

comportamento representativo para qualquer íon divalente. Não acreditamos que o Eu^{2+} seja uma exceção.

Ha seis centros I equivalentes, cada um associado a uma direção do cristal "a 2 coordenadas" e igualmente prováveis; como também, ha seis centros II equivalentes, cada uma associado a uma direção do cristal "a uma coordenada" - eixo cúbico, e igualmente prováveis. A cada centro I está associado a um sistema de eixos principais constituído por um eixo cúbico e dois eixos "a duas coordenadas" ortogonais entre si. A cada centro II está associado um sistema de eixos cúbicos.

Os centros I são responsáveis pelos espectros Z' e os centros II pelos espectros Z'' (respectivamente 111_1 e 111_2 , na nomenclatura de Watkins -ref.15).

Os íons de Eu^{2+} são constituídos de 47,8 % de Eu^{151} e 52,2 % de Eu^{153} . Cada espectro, tanto Z' quanto Z'', é constituído pela superposição de dois espectros semelhantes, correspondentes a cada um dos isótopos, constituídos, cada um, de sete transições eletrônicas que se sobrepõem sempre, desdobradas em 12 (seis + seis) raias pela interação hiperfina, num total de 84 linhas. Para uma direção qualquer do campo magnético ha seis espectros Z' e seis espectros Z'', com um total de 2×504 linhas. Girando o cristal em torno de um eixo paralelo a uma diagonal da face do cubo, com H_z perpendicular a esse eixo, 168 linhas são suprimidas dos espectros Z', justamente as correspondentes aos dois centros I sobre o eixo de rotação. Igual número de linhas é suprimido dos espectros Z'' girando o cristal em torno de um eixo cúbico com H perpendicular. Ha certas direções privilegiadas de H para as quais centros de mesmo nome tem seus espectros coincidentes, reduzindo grandemente o número de linhas e facilitando, portanto, a análise.

Como a relação n_I/n_{II} vale 0,65, somos levados a concluir que, em um cristal de KCl dopado com Eu^{2+} , ha 60% de centros II e 40% de centros I e, consequentemente o espectro Z'' é mais intenso que o espectro Z'. Watkins (ref.15) reporta que

para o Mn^{2+} em KCl o espectro Z'' (111 , na ref.15) é 50% mais intenso do que o Z' (111 , na ref.15).

As direções de $\vec{H}$ que favorecem a análise do espectro Z'' ($\vec{H}$ na direção de um eixo cúbico), em que o espectro é mais amplo e mais simples, favorecem, também, a ocorrência de centros I concorrendo com seus espectros Z' em coincidência, resultando espectros de intensidades comparáveis, dificultando a discriminação das linhas, principalmente próximo do centro comum dos espectros, onde as transições se amontoam. Quando o campo magnético está na direção da diagonal de uma face do cubo, direção esta para a qual o espectro Z' é mais amplo, favorece igualmente a ocorrência de centros I concorrendo com seus espectros Z' em coincidência, fazendo com que os dois espectros Z' e Z'' resultantes tenham intensidades próximas.

Os seis espectros Z' podem ser descritos com os mesmos parâmetros na Hamiltoniana correspondente a ação de campo cristalino. A mesma coisa para os seis espectros Z'' .

A Hamiltoniana correspondente $\mathcal{H}_{cr}$ é a mesma para os dois tipos de espectros

$$\mathcal{H}_{cr} = \sum_{\lambda=1}^3 \sum_{x=0}^{2\lambda} B_{2\lambda}^x O_{2\lambda}^x \quad (5.1)$$

onde desprezamos o termo com $\lambda=0$ pois é constante e representa uma translação geral do "centro de gravidade" do nível desdobrado. Os $B_{2\lambda}^x$, parâmetros empíricos a serem determinados (ver cap. 2 sec., pg. 9) iguais para espectros de mesmo nome e, seguramente, diferentes para espectros de nomes diferentes. $O_{2\lambda}^x$ são os operadores spin equivalentes de Stevens (ref.6), já discutidos no cap. 2.

O estado fundamental do Eu^{2+} resulta de uma configuração $4f$, portanto $l=3$. Por outro lado, como o grupo representativo da simetria ortorrômbica é o C_{2v} , com um eixo de ordem 2, segue-se que x na (5.1) deve ser par $x=2s$, s inteiro. Podemos, então, escrever a (5.1) na forma

$$\mathcal{H}_{cr} = \sum_{\lambda=1}^3 \sum_{s=0}^{\lambda} B_{2\lambda}^{2s} O_{2\lambda}^{2s} \quad (5.2)$$

Como o Eu^{2+} é um íon do grupo das "terras raras" (Lantanídeos), usaremos a teoria dos grupos segundo o "esquema do campo cristalino fraco", como foi exposto em 3.5. A representação do estado é $D^{\frac{7}{2}}$. A dimensão da representação - degenerescência do estado - é dada pelo caráter do elemento identidade $E^{\frac{7}{2}}$ da representação através da fórmula (3.5.4)

$$\chi(E^{\frac{7}{2}}) = \lim_{\alpha \rightarrow 0} \frac{\sin(\frac{7}{2} + \frac{1}{2})\alpha}{\sin \frac{1}{2} \alpha} = 2(\frac{7}{2} + \frac{1}{2}) = 8$$

Como $D^{\frac{7}{2}}$ é de duplo valor, deve-se decompor em representações irredutíveis do

grupo duplo de rotações de C_{2v} . Usando as instruções da ref. 14, pg. 77, obtemos a única representação irredutível do grupo duplo de rotações de C_{2v} :

C_{2v}	E	R	C_2	RC_2
Γ_1	2	-2	0	0

Usando a (3.5.1)

$$D^{\frac{1}{2}} = 4 \Gamma_1$$

o que quer dizer que o estado $^3S_{1/2}$ do Eu^{2+} , 8 vezes degenerado, desdobra-se, na ação do campo cristalino, em 4 estados duplamente degenerados, isto é; em 4 duplas de Kramer.

Quando o íon Eu^{2+} no KCl é submetido a um campo magnético homogêneo $\vec{H}$, a Hamiltoniana correspondente é $\hat{H}$

$$\hat{H} = \vec{H} \cdot \vec{g} \cdot \vec{S} + \sum_{\lambda=0}^3 \sum_{\Delta=0}^{\lambda} B_{2\lambda}^{2\Delta} O_{2\lambda}^{2\Delta} \quad (5.3)$$

Se o estado fundamental de um íon de configuração $4f^7$ fosse um estado $^8S_{7/2}$ puro o "tensor" $\vec{g}$ seria isotrópico com o valor dado pela (4.5). Nesse caso $g_x = g_y = g_z = g$ e $\hat{H}_z$ assume a forma

$$\hat{H}_z = g \beta \vec{H} \cdot \vec{S} \quad (5.4)$$

Entretanto, qualquer anisotropia ou desvio do valor dado pela (4.5) resulta do tensor Λ (ref. 16, pg. 141) que envolve apenas contribuições do momento angular orbital de estados excitados. As melhores estimativas de g para o Eu^{2+} estão entre 1,991 e 1,995 (ref. 9, pg. 335 e ref. 17, pg. 377).

Como o desvio de g de seu valor isotrópico é desprezível podemos usar a (5.4) como representativa da interação de Zeeman. Assim a (5.3) toma a forma

$$\hat{H} = g \beta [H_x S_x + H_y S_y + H_z S_z] + \sum_{\lambda=0}^3 \sum_{\Delta=0}^{\lambda} B_{2\lambda}^{2\Delta} O_{2\lambda}^{2\Delta} \quad (5.5)$$

Fazendo uma rotação de eixos $R(\psi\theta\gamma)$, $\psi\theta\gamma$ ângulos de Euler, a fim de diagonalizar o termo de Zeeman, como fizemos em 4; a (5.5) toma a forma

$$\hat{H} = g \beta H S_z + \sum_{\lambda=0}^3 \sum_{\Delta=0}^{\lambda} \sum_{q=0}^{2\lambda} B_{2\lambda}^{2\Delta} A_{2\lambda,q}^{2\Delta} O_{2\lambda}^q \quad (5.6)$$

$$= g \beta H S_z + \sum_{\lambda=0}^3 \sum_{q=0}^{2\lambda} \left\{ \sum_{\Delta=0}^{\lambda} T_{2\lambda,q}^{2\Delta} \right\} O_{2\lambda}^q \quad (5.7)$$

$$= g \beta H S_z + \sum_{\lambda=0}^3 \sum_{q=0}^{2\lambda} \Lambda_{2\lambda}^q O_{2\lambda}^q \quad (5.8)$$

δ -Neste trabalho não cuidaremos das outras interações - hiperfina, quadrupolar etc.

onde $\Lambda_{2\lambda}^{2\Delta}$, $\Lambda_{2\lambda}^{1\Delta}$ e $\Lambda_{2\lambda}^0$ foram definidos pelas (2.2.26), (2.2.28) e (2.2.30) respectivamente, no caso 2.

Os elementos de matriz do segundo termo de (5.8) contidos na diagonal da matriz de energia são aqueles em que $q=0$, isto é; os termos da forma

$$\sum_{\lambda=0}^3 \Lambda_{2\lambda}^0 O_{2\lambda}^0 \quad (5.9)$$

Usando a tabela 17 (ref. 9, Table 17, pp. 864-871) dos elementos de matriz dos operadores equivalentes O_n^m , obtemos os níveis de energia com correção de 1ª ordem:

$$\begin{aligned} E_{7/2} &= \frac{7}{2} g\beta H + 21 \Lambda_2^0 + 420 \Lambda_4^0 + 1260 \Lambda_6^0 & + C \\ E_{5/2} &= \frac{5}{2} g\beta H + 3 \Lambda_2^0 - 780 \Lambda_4^0 - 6300 \Lambda_6^0 & + C \\ E_{3/2} &= \frac{3}{2} g\beta H - 9 \Lambda_2^0 - 180 \Lambda_4^0 + 11340 \Lambda_6^0 & + C \\ E_{1/2} &= \frac{1}{2} g\beta H - 15 \Lambda_2^0 + 540 \Lambda_4^0 - 6300 \Lambda_6^0 & + C \\ E_{-1/2} &= -\frac{1}{2} g\beta H - 15 \Lambda_2^0 + 540 \Lambda_4^0 - 6300 \Lambda_6^0 & + C \\ E_{-3/2} &= -\frac{3}{2} g\beta H - 9 \Lambda_2^0 - 180 \Lambda_4^0 + 11340 \Lambda_6^0 & + C \\ E_{-5/2} &= -\frac{5}{2} g\beta H + 3 \Lambda_2^0 - 780 \Lambda_4^0 - 6300 \Lambda_6^0 & + C \\ E_{-7/2} &= -\frac{7}{2} g\beta H + 21 \Lambda_2^0 + 420 \Lambda_4^0 + 1260 \Lambda_6^0 & + C \end{aligned} \quad (5.10)$$

onde C corresponde ao termo constante $\Lambda_0^0 O_0^0$.

As transições eletrônicas $(M-1) \rightarrow M$ são:

$$\begin{aligned} \Delta E_{5/2-7/2} &= g\beta H_0 + 18 \Lambda_2^0 + 1200 \Lambda_4^0 + 7560 \Lambda_6^0 \\ \Delta E_{3/2-5/2} &= g\beta H_0 + 12 \Lambda_2^0 - 600 \Lambda_4^0 - 17640 \Lambda_6^0 \\ \Delta E_{1/2-3/2} &= g\beta H_0 + 6 \Lambda_2^0 - 720 \Lambda_4^0 + 17640 \Lambda_6^0 \\ \Delta E_{-1/2-1/2} &= g\beta H_0 \\ \Delta E_{-3/2-1/2} &= g\beta H_0 - 6 \Lambda_2^0 + 720 \Lambda_4^0 - 17640 \Lambda_6^0 \\ \Delta E_{-5/2-3/2} &= g\beta H_0 - 12 \Lambda_2^0 + 600 \Lambda_4^0 + 17640 \Lambda_6^0 \\ \Delta E_{-7/2-5/2} &= g\beta H_0 - 18 \Lambda_2^0 - 1200 \Lambda_4^0 - 7560 \Lambda_6^0 \end{aligned} \quad (5.11)$$

onde H_0 é o valor do campo magnético no centro da transição $(-1/2) \rightarrow (1/2)$.

Pela tabela III verificamos que todos os $T_{2\lambda,0}^{2\lambda}$ são reais, como também o são os $\Lambda_{2\lambda}^0$ pois, por (2.2.28) e (2.2.30)

$$\Lambda_{2\lambda}^0 = \sum_{\Delta=0}^{\lambda} T_{2\lambda,0}^{2\Delta} = \sum_{\Delta=0}^{\lambda} B_{2\lambda}^{2\Delta} A_{2\lambda,0}^{2\Delta} \quad (5.12)$$

As (5.12) são equações lineares nos $B_{2\lambda}^{2\Delta}$, onde os $A_{2\lambda,0}^{2\Delta}$ são parâmetros variáveis com a direção do campo magnético; são funções reais de (ϑ) (ver relações (4.20)). A (5.12) nos dá

$$\begin{aligned} \Lambda_2^0 &= A_{2,0}^0 B_2^0 + A_{2,0}^2 B_2^2 \\ \Lambda_4^0 &= A_{4,0}^0 B_4^0 + A_{4,0}^2 B_4^2 + A_{4,0}^4 B_4^4 \\ \Lambda_6^0 &= A_{6,0}^0 B_6^0 + A_{6,0}^2 B_6^2 + A_{6,0}^4 B_6^4 + A_{6,0}^6 B_6^6 \end{aligned} \quad (5.13)$$

Se medirmos os $\Lambda_{2\lambda}^0$ no espectro como, normalmente é feito com os $B_{2\lambda}^{2\Delta}$, podemos montar os sistemas (5.13). Quatro espectros com orientações diferentes do campo magnético são suficientes, pois em cada um deles podemos medir simultaneamente os $\Lambda_{2\lambda}^0$ ($\lambda=1, 2, 3$). Uma análise na tabela III permite descobrirmos direções favoráveis do campo magnético.

No caso de g isotrópico, as relações (4.20) e (4.21) ficam

$$\cos\varphi = \cos\theta, \quad \sin\varphi = \sin\theta; \quad \cos\phi = \cos\theta, \quad \sin\phi = \sin\theta$$

$$g_{\perp} = g$$

As auto-funções também são escritas em termos dos $\Lambda_{2\lambda}^q$ e já as temos corrigidas até 2ª ordem para uso posterior.

APÊNDICES ⁺

Apêndice A - Correções de 2^a ordem nas transições.

Apêndice B - Elementos de matriz $\langle m | H_{ex} | m' \rangle$ da Matriz Energia em termos dos Polinômios $T_{2\lambda,q}^{2s}$.

TABELAS ⁺

Tabela I - Elementos de Matriz $d(l, m', m, \theta)$

Tabela II - Transformação de Operadores Equivalentes O_l^m

Tabela III - Polinômios $T_{2\lambda,q}^{2s}$

ESPECTROS

Espectro do Eu^{2+} em KCl.

⁺ OBSERVAÇÃO: Os Apêndices A e B como também a Tabela I foram deixados em manuscrito para se evitar erros datilográficos por serem demasiado extensas.

APÊNDICE A

Correções de 2^a ordem nas transições

$$\text{Convenção: } T_{2\lambda,9}^{2,0} = \frac{R_{2\lambda}}{T_{2\lambda,9}} \cdot \frac{1-2\lambda}{1-2\lambda,9}$$

$$\begin{aligned}
 E_{\frac{1}{2}^+ \rightarrow \frac{5}{2}^+}^{(2)} = & \frac{1}{90H_0} [19,5 \{ (\dot{T}_{21}^0 + \dot{T}_{21}^2)^2 + (\dot{T}_{21}^0 + \dot{T}_{21}^2)^2 \} + 9900 \{ (\dot{T}_{41}^0 + \dot{T}_{41}^2 + \dot{T}_{41}^4)^2 \\
 & + (\dot{T}_{41}^0 + \dot{T}_{41}^2 + \dot{T}_{41}^4)^2 \} - 415800 \{ (\dot{T}_{61}^0 + \dot{T}_{61}^2 + \dot{T}_{61}^4 + \dot{T}_{61}^6)^2 + (\dot{T}_{61}^0 + \dot{T}_{61}^2 + \dot{T}_{61}^4 \\
 & + \dot{T}_{61}^6)^2 \} + 1620 \{ (\dot{T}_{21}^0 + \dot{T}_{21}^2)(\dot{T}_{41}^0 + \dot{T}_{41}^2 + \dot{T}_{41}^4) + (\dot{T}_{21}^0 + \dot{T}_{21}^2)(\dot{T}_{41}^0 + \dot{T}_{41}^2 + \dot{T}_{41}^4) \} \\
 & + 8820 \{ (\dot{T}_{21}^0 + \dot{T}_{21}^2)(\dot{T}_{61}^0 + \dot{T}_{61}^2 + \dot{T}_{61}^4 + \dot{T}_{61}^6) + (\dot{T}_{21}^0 + \dot{T}_{21}^2)(\dot{T}_{61}^0 + \dot{T}_{61}^2 + \dot{T}_{61}^4 + \dot{T}_{61}^6) \} \\
 & - 12 \{ (\dot{T}_{22}^0 + \dot{T}_{22}^2)^2 + (\dot{T}_{22}^0 + \dot{T}_{22}^2)^2 \} + 9360 \{ (\dot{T}_{42}^0 + \dot{T}_{42}^2 + \dot{T}_{42}^4)^2 + (\dot{T}_{42}^0 + \dot{T}_{42}^2 + \dot{T}_{42}^4)^2 \} \\
 & - 483840 \{ (\dot{T}_{62}^0 + \dot{T}_{62}^2 + \dot{T}_{62}^4 + \dot{T}_{62}^6)^2 + (\dot{T}_{62}^0 + \dot{T}_{62}^2 + \dot{T}_{62}^4 + \dot{T}_{62}^6)^2 \} + 540 \{ (\dot{T}_{22}^0 + \dot{T}_{22}^2) \\
 & \cdot (\dot{T}_{42}^0 + \dot{T}_{42}^2 + \dot{T}_{42}^4) + (\dot{T}_{22}^0 + \dot{T}_{22}^2)(\dot{T}_{42}^0 + \dot{T}_{42}^2 + \dot{T}_{42}^4) \} + 10080 \{ (\dot{T}_{22}^0 + \dot{T}_{22}^2)(\dot{T}_{62}^0 + \dot{T}_{62}^2 + \dot{T}_{62}^4 \\
 & + \dot{T}_{62}^6) + (\dot{T}_{22}^0 + \dot{T}_{22}^2)(\dot{T}_{62}^0 + \dot{T}_{62}^2 + \dot{T}_{62}^4 + \dot{T}_{62}^6) \} + 90720 \{ (\dot{T}_{42}^0 + \dot{T}_{42}^2 + \dot{T}_{42}^4)(\dot{T}_{62}^0 + \dot{T}_{62}^2 \\
 & + \dot{T}_{62}^4 + \dot{T}_{62}^6) + (\dot{T}_{42}^0 + \dot{T}_{42}^2 + \dot{T}_{42}^4)(\dot{T}_{62}^0 + \dot{T}_{62}^2 + \dot{T}_{62}^4 + \dot{T}_{62}^6) \} + 180 \{ (\dot{T}_{43}^0 + \dot{T}_{43}^2 + \dot{T}_{43}^4)^2 \\
 & + (\dot{T}_{43}^0 + \dot{T}_{43}^2 + \dot{T}_{43}^4)^2 \} - 45360 \{ (\dot{T}_{63}^0 + \dot{T}_{63}^2 + \dot{T}_{63}^4 + \dot{T}_{63}^6)^2 + (\dot{T}_{63}^0 + \dot{T}_{63}^2 + \dot{T}_{63}^4 + \dot{T}_{63}^6)^2 \} \\
 & + 20160 \{ (\dot{T}_{43}^0 + \dot{T}_{43}^2 + \dot{T}_{43}^4)(\dot{T}_{63}^0 + \dot{T}_{63}^2 + \dot{T}_{63}^4 + \dot{T}_{63}^6) + (\dot{T}_{43}^0 + \dot{T}_{43}^2 + \dot{T}_{43}^4)(\dot{T}_{63}^0 + \dot{T}_{63}^2 + \dot{T}_{63}^4 + \dot{T}_{63}^6) \} \\
 & - 1440 \{ (\dot{T}_{44}^0 + \dot{T}_{44}^2 + \dot{T}_{44}^4)^2 + (\dot{T}_{44}^0 + \dot{T}_{44}^2 + \dot{T}_{44}^4)^2 \} + 151200 \{ (\dot{T}_{64}^0 + \dot{T}_{64}^2 + \dot{T}_{64}^4 + \dot{T}_{64}^6)^2 + \\
 & + (\dot{T}_{64}^0 + \dot{T}_{64}^2 + \dot{T}_{64}^4 + \dot{T}_{64}^6)^2 \} + 75600 \{ (\dot{T}_{44}^0 + \dot{T}_{44}^2 + \dot{T}_{44}^4)(\dot{T}_{64}^0 + \dot{T}_{64}^2 + \dot{T}_{64}^4 + \dot{T}_{64}^6) + \\
 & + (\dot{T}_{44}^0 + \dot{T}_{44}^2 + \dot{T}_{44}^4)(\dot{T}_{64}^0 + \dot{T}_{64}^2 + \dot{T}_{64}^4 + \dot{T}_{64}^6) \} + 15120 \{ (\dot{T}_{65}^0 + \dot{T}_{65}^2 + \dot{T}_{65}^4 + \dot{T}_{65}^6)^2 + \\
 & + (\dot{T}_{65}^0 + \dot{T}_{65}^2 + \dot{T}_{65}^4 + \dot{T}_{65}^6)^2 \}] -
 \end{aligned}$$

cont.

$$\begin{aligned}
E_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}}^{(2)} = & \frac{1}{96H_0} \left[45 \{ (\dot{T}_1^p, \dot{T}_1^p) (\dot{T}_1^s, \dot{T}_1^s) \} - 5760 \{ (\dot{T}_1^p, \dot{T}_1^s, \dot{T}_1^s) (\dot{T}_1^s, \dot{T}_1^p, \dot{T}_1^s) \} \right. \\
& + 340200 \{ (\dot{T}_{c1}^p, \dot{T}_{c1}^s, \dot{T}_{c1}^p, \dot{T}_{c1}^s) (\dot{T}_{c1}^s, \dot{T}_{c1}^p, \dot{T}_{c1}^s, \dot{T}_{c1}^p) \} - 1080 \{ (\dot{T}_{c1}^p, \dot{T}_{c1}^s) \cdot \\
& \cdot (\dot{T}_{y1}^p, \dot{T}_{y1}^s, \dot{T}_{y1}^p) + (\dot{T}_{c1}^s, \dot{T}_{c1}^p) (\dot{T}_{y1}^s, \dot{T}_{y1}^p, \dot{T}_{y1}^s) \} - 15120 \{ (\dot{T}_{c1}^p, \dot{T}_{c1}^s) (\dot{T}_{c1}^s, \dot{T}_{c1}^p, \dot{T}_{c1}^s, \dot{T}_{c1}^p) + \\
& \cdot (\dot{T}_{c1}^s, \dot{T}_{c1}^p) (\dot{T}_{c1}^p, \dot{T}_{c1}^s, \dot{T}_{c1}^p, \dot{T}_{c1}^s) \} + 226800 \{ (\dot{T}_{y1}^p, \dot{T}_{y1}^s, \dot{T}_{y1}^p) (\dot{T}_{c1}^p, \dot{T}_{c1}^s, \dot{T}_{c1}^p, \dot{T}_{c1}^s) + \\
& \cdot (\dot{T}_{y1}^s, \dot{T}_{y1}^p, \dot{T}_{y1}^s) (\dot{T}_{c1}^s, \dot{T}_{c1}^p, \dot{T}_{c1}^s, \dot{T}_{c1}^p) \} + 3 \{ (\dot{T}_{c2}^p, \dot{T}_{c2}^s)^2 + (\dot{T}_{c2}^s, \dot{T}_{c2}^p)^2 \} + \\
& + 8220 \{ (\dot{T}_{y2}^p, \dot{T}_{y2}^s, \dot{T}_{y2}^p)^2 + (\dot{T}_{c2}^p, \dot{T}_{c2}^s, \dot{T}_{y2}^p)^2 \} + 572310 \{ (\dot{T}_{c2}^p, \dot{T}_{c2}^s, \dot{T}_{c2}^p, \dot{T}_{c2}^s)^2 + \\
& + (\dot{T}_{c2}^s, \dot{T}_{c2}^p, \dot{T}_{c2}^s, \dot{T}_{c2}^p)^2 \} + 1440 \{ (\dot{T}_{c2}^p, \dot{T}_{c2}^s) (\dot{T}_{y2}^p, \dot{T}_{y2}^s, \dot{T}_{y2}^p) (\dot{T}_{c2}^s, \dot{T}_{c2}^p) (\dot{T}_{y2}^s, \dot{T}_{y2}^p, \dot{T}_{y2}^s) \} \\
& - 10080 \{ (\dot{T}_{c2}^p, \dot{T}_{c2}^s) (\dot{T}_{c2}^s, \dot{T}_{c2}^p, \dot{T}_{c2}^p, \dot{T}_{c2}^s) (\dot{T}_{c2}^p, \dot{T}_{c2}^s) (\dot{T}_{c2}^s, \dot{T}_{c2}^p, \dot{T}_{c2}^p, \dot{T}_{c2}^s) \} \\
& + 83160 \{ (\dot{T}_{y2}^p, \dot{T}_{y2}^s, \dot{T}_{y2}^p) (\dot{T}_{c2}^p, \dot{T}_{c2}^s, \dot{T}_{c2}^p, \dot{T}_{c2}^s) (\dot{T}_{y2}^s, \dot{T}_{y2}^p, \dot{T}_{y2}^s) (\dot{T}_{c2}^s, \dot{T}_{c2}^p, \dot{T}_{c2}^s, \dot{T}_{c2}^p) \} \\
& + 240 \{ (\dot{T}_{c3}^p, \dot{T}_{c3}^s, \dot{T}_{c3}^p)^2 + (\dot{T}_{y3}^p, \dot{T}_{y3}^s, \dot{T}_{y3}^p)^2 \} + 105840 \{ (\dot{T}_{c3}^p, \dot{T}_{c3}^s, \dot{T}_{c3}^p, \dot{T}_{c3}^s)^2 + \\
& + (\dot{T}_{c3}^s, \dot{T}_{c3}^p, \dot{T}_{c3}^s, \dot{T}_{c3}^p)^2 \} - 10080 \{ (\dot{T}_{y3}^p, \dot{T}_{y3}^s, \dot{T}_{y3}^p) (\dot{T}_{c3}^p, \dot{T}_{c3}^s, \dot{T}_{c3}^p, \dot{T}_{c3}^s) + \\
& + (\dot{T}_{y3}^s, \dot{T}_{y3}^p, \dot{T}_{y3}^s) (\dot{T}_{c3}^s, \dot{T}_{c3}^p, \dot{T}_{c3}^s, \dot{T}_{c3}^p) \} + 15120 \{ (\dot{T}_{c3}^p, \dot{T}_{c3}^s, \dot{T}_{c3}^p, \dot{T}_{c3}^s)^2 + \\
& + (\dot{T}_{c3}^s, \dot{T}_{c3}^p, \dot{T}_{c3}^s, \dot{T}_{c3}^p)^2 \} + 151200 \{ (\dot{T}_{c3}^p, \dot{T}_{c3}^s, \dot{T}_{c3}^p, \dot{T}_{c3}^s) (\dot{T}_{c3}^s, \dot{T}_{c3}^p, \dot{T}_{c3}^s, \dot{T}_{c3}^p) \} -
\end{aligned}$$

cont.

$$\begin{aligned}
E_{\frac{1}{2} \rightarrow \frac{1}{2}}^{(2)} = & \frac{1}{9840} \left[-4.5 \{ (\dot{t}_{21}^0 + \dot{t}_{21}^1)^2 + (\dot{t}_{21}^1 + \dot{t}_{21}^2)^2 \} + 7020 \{ (\dot{t}_{41}^0 + \dot{t}_{41}^1 + \dot{t}_{41}^2)^2 \right. \\
& + (\dot{t}_{41}^1 + \dot{t}_{41}^2 + \dot{t}_{41}^3)^2 \} + 793800 \{ (\dot{t}_{61}^0 + \dot{t}_{61}^1 + \dot{t}_{61}^2 + \dot{t}_{61}^3)^2 + (\dot{t}_{61}^1 + \dot{t}_{61}^2 + \dot{t}_{61}^3 + \dot{t}_{61}^4)^2 \} \\
& - 180 \{ (\dot{t}_{21}^0 + \dot{t}_{21}^1)(\dot{t}_{41}^0 + \dot{t}_{41}^1 + \dot{t}_{41}^2), (\dot{t}_{21}^1 + \dot{t}_{21}^2)(\dot{t}_{41}^1 + \dot{t}_{41}^2 + \dot{t}_{41}^3) \} \\
& + 11340 \{ (\dot{t}_{61}^0 + \dot{t}_{61}^1)(\dot{t}_{61}^1 + \dot{t}_{61}^2 + \dot{t}_{61}^3 + \dot{t}_{61}^4), (\dot{t}_{61}^1 + \dot{t}_{61}^2)(\dot{t}_{61}^2 + \dot{t}_{61}^3 + \dot{t}_{61}^4 + \dot{t}_{61}^5) \} \\
& - 302400 \{ (\dot{t}_{41}^0 + \dot{t}_{41}^1 + \dot{t}_{41}^2)(\dot{t}_{61}^0 + \dot{t}_{61}^1 + \dot{t}_{61}^2 + \dot{t}_{61}^3) + (\dot{t}_{41}^1 + \dot{t}_{41}^2 + \dot{t}_{41}^3)(\dot{t}_{61}^1 + \dot{t}_{61}^2 + \dot{t}_{61}^3 + \dot{t}_{61}^4) \} \\
& + 12 \{ (\dot{t}_{22}^0 + \dot{t}_{22}^1)^2 + (\dot{t}_{22}^1 + \dot{t}_{22}^2)^2 \} - 9360 \{ (\dot{t}_{42}^0 + \dot{t}_{42}^1 + \dot{t}_{42}^2)^2 + (\dot{t}_{42}^1 + \dot{t}_{42}^2 + \dot{t}_{42}^3)^2 \} \\
& + 483840 \{ (\dot{t}_{62}^0 + \dot{t}_{62}^1 + \dot{t}_{62}^2 + \dot{t}_{62}^3)^2 + (\dot{t}_{62}^1 + \dot{t}_{62}^2 + \dot{t}_{62}^3 + \dot{t}_{62}^4)^2 \} - 540 \{ (\dot{t}_{22}^0 + \dot{t}_{22}^1)(\dot{t}_{42}^0 + \dot{t}_{42}^1 + \dot{t}_{42}^2) \\
& + (\dot{t}_{22}^1 + \dot{t}_{22}^2)(\dot{t}_{42}^1 + \dot{t}_{42}^2 + \dot{t}_{42}^3) \} - 10080 \{ (\dot{t}_{22}^0 + \dot{t}_{22}^1)(\dot{t}_{62}^0 + \dot{t}_{62}^1 + \dot{t}_{62}^2 + \dot{t}_{62}^3) \\
& + (\dot{t}_{22}^1 + \dot{t}_{22}^2)(\dot{t}_{62}^1 + \dot{t}_{62}^2 + \dot{t}_{62}^3 + \dot{t}_{62}^4) \} - 90720 \{ (\dot{t}_{42}^0 + \dot{t}_{42}^1 + \dot{t}_{42}^2)(\dot{t}_{62}^0 + \dot{t}_{62}^1 + \dot{t}_{62}^2 + \dot{t}_{62}^3) \\
& + (\dot{t}_{42}^1 + \dot{t}_{42}^2 + \dot{t}_{42}^3)(\dot{t}_{62}^1 + \dot{t}_{62}^2 + \dot{t}_{62}^3 + \dot{t}_{62}^4) \} + 180 \{ (\dot{t}_{23}^0 + \dot{t}_{23}^1 + \dot{t}_{23}^2)^2 + (\dot{t}_{23}^1 + \dot{t}_{23}^2 + \dot{t}_{23}^3)^2 \} \\
& - 45360 \{ (\dot{t}_{43}^0 + \dot{t}_{43}^1 + \dot{t}_{43}^2 + \dot{t}_{43}^3)^2 + (\dot{t}_{43}^1 + \dot{t}_{43}^2 + \dot{t}_{43}^3 + \dot{t}_{43}^4)^2 \} \\
& + 20160 \{ (\dot{t}_{63}^0 + \dot{t}_{63}^1 + \dot{t}_{63}^2)(\dot{t}_{63}^1 + \dot{t}_{63}^2 + \dot{t}_{63}^3 + \dot{t}_{63}^4) + (\dot{t}_{63}^1 + \dot{t}_{63}^2 + \dot{t}_{63}^3)(\dot{t}_{63}^2 + \dot{t}_{63}^3 + \dot{t}_{63}^4 + \dot{t}_{63}^5) \} \\
& + 1440 \{ (\dot{t}_{44}^0 + \dot{t}_{44}^1 + \dot{t}_{44}^2)^2 + (\dot{t}_{44}^1 + \dot{t}_{44}^2 + \dot{t}_{44}^3)^2 \} - 151200 \{ (\dot{t}_{64}^0 + \dot{t}_{64}^1 + \dot{t}_{64}^2 + \dot{t}_{64}^3)^2 \\
& + (\dot{t}_{64}^1 + \dot{t}_{64}^2 + \dot{t}_{64}^3 + \dot{t}_{64}^4)^2 \} - 75600 \{ (\dot{t}_{44}^0 + \dot{t}_{44}^1 + \dot{t}_{44}^2)(\dot{t}_{64}^0 + \dot{t}_{64}^1 + \dot{t}_{64}^2 + \dot{t}_{64}^3) \\
& + (\dot{t}_{44}^1 + \dot{t}_{44}^2 + \dot{t}_{44}^3)(\dot{t}_{64}^1 + \dot{t}_{64}^2 + \dot{t}_{64}^3 + \dot{t}_{64}^4) \} \\
& + 15120 \{ (\dot{t}_{65}^0 + \dot{t}_{65}^1 + \dot{t}_{65}^2 + \dot{t}_{65}^3)^2 + (\dot{t}_{65}^1 + \dot{t}_{65}^2 + \dot{t}_{65}^3 + \dot{t}_{65}^4)^2 \}] -
\end{aligned}$$

cont.

$$\begin{aligned}
\Gamma_{\frac{1}{2} \rightarrow -\frac{1}{2}}^{(2)} = & \frac{1}{92160} \left[7.5 \{ (\dot{T}_{21}^0, \dot{T}_{21}^1)^2 + (\dot{T}_{21}^0, \dot{T}_{21}^2)^2 \} + 648 \{ (\dot{T}_{41}^0, \dot{T}_{41}^1, \dot{T}_{41}^2)^2 + (\dot{T}_{41}^0, \dot{T}_{41}^2, \dot{T}_{41}^3)^2 \} \right. \\
& + 88200 \{ (\dot{T}_{c1}^0, \dot{T}_{c1}^1, \dot{T}_{c1}^2, \dot{T}_{c1}^3)^2 + (\dot{T}_{c1}^0, \dot{T}_{c1}^1, \dot{T}_{c1}^2, \dot{T}_{c2}^3)^2 \} \\
& - 36 \{ (\dot{T}_{21}^0, \dot{T}_{21}^1)(\dot{T}_{41}^0, \dot{T}_{41}^1, \dot{T}_{41}^2) + (\dot{T}_{21}^0, \dot{T}_{21}^1)(\dot{T}_{41}^0, \dot{T}_{41}^2, \dot{T}_{41}^3) \} \\
& + 420 \{ (\dot{T}_{21}^0, \dot{T}_{21}^1)(\dot{T}_{c1}^0, \dot{T}_{c1}^1, \dot{T}_{c1}^2, \dot{T}_{c1}^3) + (\dot{T}_{21}^0, \dot{T}_{21}^1)(\dot{T}_{c1}^0, \dot{T}_{c1}^1, \dot{T}_{c1}^2, \dot{T}_{c2}^3) \} \\
& - 15120 \{ (\dot{T}_{41}^0, \dot{T}_{41}^1, \dot{T}_{41}^2)(\dot{T}_{c1}^0, \dot{T}_{c1}^1, \dot{T}_{c1}^2, \dot{T}_{c1}^3) + (\dot{T}_{41}^0, \dot{T}_{41}^1, \dot{T}_{41}^2)(\dot{T}_{c1}^0, \dot{T}_{c1}^1, \dot{T}_{c1}^2, \dot{T}_{c2}^3) \} \\
& - 15 \{ (\dot{T}_{22}^0, \dot{T}_{22}^1)^2 + (\dot{T}_{22}^0, \dot{T}_{22}^2)^2 \} - 8460 \{ (\dot{T}_{42}^0, \dot{T}_{42}^1, \dot{T}_{42}^2)^2 + (\dot{T}_{42}^0, \dot{T}_{42}^1, \dot{T}_{42}^3)^2 \} \\
& + 84220 \{ (\dot{T}_{c2}^0, \dot{T}_{c2}^1, \dot{T}_{c2}^2, \dot{T}_{c2}^3)^2 + (\dot{T}_{c2}^0, \dot{T}_{c2}^1, \dot{T}_{c2}^2, \dot{T}_{c2}^3)^2 \} \\
& + 1620 \{ (\dot{T}_{22}^0, \dot{T}_{22}^1)(\dot{T}_{42}^0, \dot{T}_{42}^1, \dot{T}_{42}^2) + (\dot{T}_{22}^0, \dot{T}_{22}^1)(\dot{T}_{42}^0, \dot{T}_{42}^2, \dot{T}_{42}^3) \} \\
& - 25200 \{ (\dot{T}_{22}^0, \dot{T}_{22}^1)(\dot{T}_{c2}^0, \dot{T}_{c2}^1, \dot{T}_{c2}^2, \dot{T}_{c2}^3) + (\dot{T}_{22}^0, \dot{T}_{22}^1)(\dot{T}_{c2}^0, \dot{T}_{c2}^1, \dot{T}_{c2}^2, \dot{T}_{c2}^3) \} \\
& + 90720 \{ (\dot{T}_{42}^0, \dot{T}_{42}^1, \dot{T}_{42}^2)(\dot{T}_{c2}^0, \dot{T}_{c2}^1, \dot{T}_{c2}^2, \dot{T}_{c2}^3) + (\dot{T}_{42}^0, \dot{T}_{42}^1, \dot{T}_{42}^2)(\dot{T}_{c2}^0, \dot{T}_{c2}^1, \dot{T}_{c2}^2, \dot{T}_{c2}^3) \} \\
& + 360 \{ (\dot{T}_{43}^0, \dot{T}_{43}^1, \dot{T}_{43}^2)^2 + (\dot{T}_{43}^0, \dot{T}_{43}^1, \dot{T}_{43}^3)^2 \} - 90720 \{ (\dot{T}_{c3}^0, \dot{T}_{c3}^1, \dot{T}_{c3}^2, \dot{T}_{c3}^3)^2 \\
& + (\dot{T}_{c3}^0, \dot{T}_{c3}^1, \dot{T}_{c3}^2, \dot{T}_{c3}^3)^2 \} + 40320 \{ (\dot{T}_{44}^0, \dot{T}_{44}^1, \dot{T}_{44}^2)(\dot{T}_{c3}^0, \dot{T}_{c3}^1, \dot{T}_{c3}^2, \dot{T}_{c3}^3) \} \\
& - 2520 \{ (\dot{T}_{44}^0, \dot{T}_{44}^1, \dot{T}_{44}^2)^2 + (\dot{T}_{44}^0, \dot{T}_{44}^1, \dot{T}_{44}^3)^2 \} - 567000 \{ (\dot{T}_{c4}^0, \dot{T}_{c4}^1, \dot{T}_{c4}^2, \dot{T}_{c4}^3)^2 \\
& + (\dot{T}_{c4}^0, \dot{T}_{c4}^1, \dot{T}_{c4}^2, \dot{T}_{c4}^3)^2 \} - 75600 \{ (\dot{T}_{44}^0, \dot{T}_{44}^1, \dot{T}_{44}^2)(\dot{T}_{c4}^0, \dot{T}_{c4}^1, \dot{T}_{c4}^2, \dot{T}_{c4}^3) \\
& + (\dot{T}_{44}^0, \dot{T}_{44}^1, \dot{T}_{44}^2)(\dot{T}_{c4}^0, \dot{T}_{c4}^1, \dot{T}_{c4}^2, \dot{T}_{c4}^3) \} \Big] -
\end{aligned}$$

Elementos da matriz $\langle m | T_{\lambda, q} | m' \rangle$ da Matriz Energia em termos dos $T_{\lambda, q}^{2s}$

$$\langle \frac{3}{2} || \frac{3}{2} \rangle = \langle -\frac{3}{2} || -\frac{3}{2} \rangle = 3 \times 7 \{ T_{20}^0 + T_{20}^2 \} + 60 \times 7 \{ T_{40}^0 + T_{40}^2 + T_{40}^4 \} + 180 \times 7 \{ T_{60}^0 + T_{60}^2 + T_{60}^4 + T_{60}^6 \}$$

$$\langle \frac{3}{2} || \frac{5}{2} \rangle = -\langle -\frac{3}{2} || -\frac{5}{2} \rangle = \frac{3\sqrt{7}}{2} \{ T_{21}^0 + T_{21}^2 \} + 30\sqrt{7} \{ T_{41}^0 + T_{41}^2 + T_{41}^4 \} + 90\sqrt{7} \{ T_{61}^0 + T_{61}^2 + T_{61}^4 + T_{61}^6 \}$$

$$\langle \frac{3}{2} || \frac{3}{2} \rangle = \langle -\frac{3}{2} || -\frac{3}{2} \rangle = \sqrt{2} \{ T_{22}^0 + T_{22}^2 \} + 30\sqrt{2} \{ T_{42}^0 + T_{42}^2 + T_{42}^4 \} + 120\sqrt{2} \{ T_{62}^0 + T_{62}^2 + T_{62}^4 + T_{62}^6 \}$$

$$\langle \frac{3}{2} || \frac{1}{2} \rangle = -\langle -\frac{3}{2} || -\frac{1}{2} \rangle = 6\sqrt{35} \{ T_{43}^0 + T_{43}^2 + T_{43}^4 \} + 72\sqrt{35} \{ T_{63}^0 + T_{63}^2 + T_{63}^4 + T_{63}^6 \}$$

$$\langle \frac{3}{2} || -\frac{1}{2} \rangle = \langle -\frac{3}{2} || \frac{1}{2} \rangle = 12\sqrt{35} \{ T_{44}^0 + T_{44}^2 + T_{44}^4 \} + 180\sqrt{35} \{ T_{64}^0 + T_{64}^2 + T_{64}^4 + T_{64}^6 \}$$

$$\langle \frac{3}{2} || -\frac{3}{2} \rangle = -\langle -\frac{3}{2} || \frac{3}{2} \rangle = 60\sqrt{5} \{ T_{65}^0 + T_{65}^2 + T_{65}^4 + T_{65}^6 \}$$

$$\langle \frac{3}{2} || -\frac{5}{2} \rangle = \langle -\frac{3}{2} || \frac{5}{2} \rangle = 360\sqrt{7} \{ T_{66}^0 + T_{66}^2 + T_{66}^4 + T_{66}^6 \}$$

$$\langle \frac{5}{2} || \frac{5}{2} \rangle = \langle -\frac{5}{2} || -\frac{5}{2} \rangle = 3 \{ T_{20}^0 + T_{20}^2 \} - 60 \times 13 \{ T_{40}^0 + T_{40}^2 + T_{40}^4 \} - 1260 \times 5 \{ T_{60}^0 + T_{60}^2 + T_{60}^4 + T_{60}^6 \}$$

$$\langle \frac{5}{2} || \frac{3}{2} \rangle = -\langle -\frac{5}{2} || -\frac{3}{2} \rangle = 2\sqrt{3} \{ T_{21}^0 + T_{21}^2 \} - 30\sqrt{3} \{ T_{41}^0 + T_{41}^2 + T_{41}^4 \} - 420\sqrt{3} \{ T_{61}^0 + T_{61}^2 + T_{61}^4 + T_{61}^6 \}$$

$$\langle \frac{5}{2} || \frac{1}{2} \rangle = \langle -\frac{5}{2} || -\frac{1}{2} \rangle = 3\sqrt{5} \{ T_{22}^0 + T_{22}^2 \} + 6\sqrt{5} \{ T_{42}^0 + T_{42}^2 + T_{42}^4 \} - 168 \times 3\sqrt{5} \{ T_{62}^0 + T_{62}^2 + T_{62}^4 + T_{62}^6 \}$$

$$\langle \frac{5}{2} || -\frac{1}{2} \rangle = -\langle -\frac{5}{2} || \frac{1}{2} \rangle = 12\sqrt{5} \{ T_{43}^0 + T_{43}^2 + T_{43}^4 \} - 21 \times 12\sqrt{5} \{ T_{63}^0 + T_{63}^2 + T_{63}^4 + T_{63}^6 \}$$

$$\langle \frac{5}{2} || -\frac{3}{2} \rangle = \langle -\frac{5}{2} || \frac{3}{2} \rangle = 60\sqrt{3} \{ T_{44}^0 + T_{44}^2 + T_{44}^4 \} - 7 \times 60\sqrt{3} \{ T_{64}^0 + T_{64}^2 + T_{64}^4 + T_{64}^6 \}$$

$$\langle \frac{5}{2} || \frac{3}{2} \rangle = \langle -\frac{5}{2} || -\frac{3}{2} \rangle = -3 \times 3 \{ T_{20}^0 + T_{20}^2 \} - 60 \times 3 \{ T_{40}^0 + T_{40}^2 + T_{40}^4 \} + 3780 \times 3 \{ T_{60}^0 + T_{60}^2 + T_{60}^4 + T_{60}^6 \}$$

$$\langle \frac{5}{2} || \frac{1}{2} \rangle = -\langle -\frac{5}{2} || -\frac{1}{2} \rangle = \frac{\sqrt{5}}{2} \{ T_{21}^0 + T_{21}^2 \} - \frac{3\sqrt{5}}{2} \{ T_{41}^0 + T_{41}^2 + T_{41}^4 \} + \frac{420\sqrt{5}}{2} \{ T_{61}^0 + T_{61}^2 + T_{61}^4 + T_{61}^6 \}$$

$$\langle \frac{5}{2} || -\frac{1}{2} \rangle = \langle -\frac{5}{2} || \frac{1}{2} \rangle = 2\sqrt{5} \{ T_{22}^0 + T_{22}^2 \} - 12 \times 2\sqrt{5} \{ T_{42}^0 + T_{42}^2 + T_{42}^4 \} + 84 \times 2\sqrt{5} \{ T_{62}^0 + T_{62}^2 + T_{62}^4 + T_{62}^6 \}$$

$$\langle \frac{5}{2} || \frac{1}{2} \rangle = \langle -\frac{5}{2} || -\frac{1}{2} \rangle = -15 \{ T_{20}^0 + T_{20}^2 \} + 36 \times 15 \{ T_{40}^0 + T_{40}^2 + T_{40}^4 \} - 420 \times 15 \{ T_{60}^0 + T_{60}^2 + T_{60}^4 + T_{60}^6 \}$$

TABELA 1- Elementos de Matriz $d(l, m', m, \theta)$

$$d(l, m', m, \theta) \quad m = 0, 1; \quad m' = 0, \pm 1$$

$$m = 0$$

$$d(1, 0, 0, \theta) = \cos \theta$$

$$d(1, 1, 0, \theta) = -\frac{\sqrt{2}}{2} \sin \theta$$

$$d(1, -1, 0, \theta) = \frac{\sqrt{2}}{2} \sin \theta$$

$$m = 1$$

$$d(1, 0, 1, \theta) = \frac{\sqrt{2}}{2} \sin \theta$$

$$d(1, 1, 1, \theta) = \frac{1}{2} (1 + \cos \theta)$$

$$d(1, -1, 1, \theta) = \frac{1}{2} (1 - \cos \theta)$$

$$d(2, m', m, \theta) \quad m = 0, 1, 2; \quad m' = 0, \pm 1, \pm 2$$

$$m = 0$$

$$d(2, 0, 0, \theta) = \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1)$$

$$d(2, 1, 0, \theta) = -\frac{\sqrt{6}}{2} \sin \theta \cos \theta$$

$$d(2, -1, 0, \theta) = \frac{\sqrt{6}}{2} \sin \theta \cos \theta$$

$$d(2, 2, 0, \theta) = \frac{\sqrt{6}}{2} \sin^2 \theta$$

$$d(2, -2, 0, \theta) = \frac{\sqrt{6}}{2} \sin^2 \theta$$

$$m = 1$$

$$d(2, 0, 1, \theta) = \frac{\sqrt{3}}{2} \sin \theta \cos \theta$$

$$d(2, 1, 1, \theta) = \frac{1}{2} (1 + \cos \theta) (2 \cos \theta - 1)$$

$$d(2, -1, 1, \theta) = -\frac{1}{2} (1 - \cos \theta) (2 \cos \theta + 1)$$

$$d(2, 2, 1, \theta) = -\frac{1}{2} \sin \theta (1 + \cos \theta)$$

$$d(2, -2, 1, \theta) = \frac{1}{2} \sin \theta (1 - \cos \theta)$$

$$m = 2$$

$$d(2, 0, 2, \theta) = \frac{\sqrt{6}}{2} \sin^2 \theta$$

$$d(2, 1, 2, \theta) = \frac{1}{2} \sin \theta (1 + \cos \theta)$$

$$d(2, -1, 2, \theta) = \frac{1}{2} \sin \theta (1 - \cos \theta)$$

$$d(2, 2, 2, \theta) = \frac{1}{4} (1 + \cos \theta)^2$$

$$d(2, -2, 2, \theta) = \frac{1}{4} (1 - \cos \theta)^2$$

$$d(3, m', m, \theta) \quad m = 0, 1, 2, 3; \quad m' = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3$$

$$m = 0$$

$$d(3, 0, 0, \theta) = \frac{1}{8} [(\cos \theta + 1)^3 - (1 - \cos \theta)^3 - 18 \sin^2 \theta \cos \theta]$$

$$d(3, 1, 0, \theta) = \frac{\sqrt{3}}{4} \sin \theta (5 \sin^2 \theta - 4)$$

$$d(3, -1, 0, \theta) = -\frac{\sqrt{3}}{4} \sin \theta (5 \sin^2 \theta - 4)$$

$$d(3, 2, 0, \theta) = \frac{\sqrt{30}}{4} \sin^2 \theta \cos \theta$$

$$d(3, -2, 0, \theta) = -\frac{\sqrt{30}}{4} \sin^2 \theta \cos \theta$$

$$d(3, 3, 0, \theta) = -\frac{\sqrt{5}}{4} \sin^3 \theta$$

$$d(3, -3, 0, \theta) = \frac{\sqrt{5}}{4} \sin^3 \theta$$

cont.

$$m=1$$

$$d(301\theta) = -\frac{\sqrt{3}}{4} \operatorname{sen}\theta (5\operatorname{sen}^2\theta - 4)$$

$$d(311\theta) = \frac{1}{8} [(1+\cos\theta)^3 - 2\operatorname{sen}^2\theta (1+7\cos\theta)]$$

$$d(3-11\theta) = \frac{1}{8} [(1-\cos\theta)^3 + 2\operatorname{sen}^2\theta (7\cos\theta - 1)]$$

$$d(321\theta) = -\frac{\sqrt{10}}{8} \operatorname{sen}\theta (1+\cos\theta) (3\cos\theta - 1)$$

$$d(3-21\theta) = \frac{\sqrt{10}}{8} \operatorname{sen}\theta (1-\cos\theta) (3\cos\theta + 1)$$

$$d(331\theta) = \frac{\sqrt{15}}{8} \operatorname{sen}^3\theta (1+\cos\theta)$$

$$d(3-31\theta) = \frac{\sqrt{15}}{8} \operatorname{sen}^3\theta (1-\cos\theta)$$

$$m=2$$

$$d(302\theta) = \frac{\sqrt{30}}{4} \operatorname{sen}^2\theta \cos\theta$$

$$d(312\theta) = \frac{\sqrt{10}}{8} \operatorname{sen}\theta (1+\cos\theta) (3\cos\theta - 1)$$

$$d(3-12\theta) = \frac{\sqrt{10}}{8} \operatorname{sen}\theta (1-\cos\theta) (3\cos\theta + 1)$$

$$d(322\theta) = \frac{1}{4} (1+\cos\theta)^2 (3\cos\theta - 2)$$

$$d(3-22\theta) = \frac{1}{4} (1-\cos\theta)^2 (3\cos\theta + 2)$$

$$d(332\theta) = -\frac{\sqrt{6}}{8} \operatorname{sen}\theta (1+\cos\theta)^2$$

$$d(3-32\theta) = \frac{\sqrt{6}}{8} \operatorname{sen}\theta (1-\cos\theta)^2$$

$$m=3$$

$$d(303\theta) = \frac{\sqrt{5}}{4} \operatorname{sen}^3\theta$$

$$d(313\theta) = \frac{\sqrt{15}}{8} \operatorname{sen}^2\theta (1+\cos\theta)$$

$$d(3-13\theta) = \frac{\sqrt{15}}{8} \operatorname{sen}^2\theta (1-\cos\theta)$$

$$d(323\theta) = \frac{\sqrt{6}}{8} \operatorname{sen}\theta (1+\cos\theta)^2$$

$$d(3-23\theta) = \frac{\sqrt{6}}{8} \operatorname{sen}\theta (1-\cos\theta)^2$$

$$d(333\theta) = \frac{1}{8} (1+\cos\theta)^3$$

$$d(3-33\theta) = \frac{1}{8} (1-\cos\theta)^3$$

$$d(4m'm\theta) - \quad m=0,1,2,3,4 \quad ; \quad m'=0,\pm 1,\pm 2,\pm 3,\pm 4$$

$$m=0$$

$$d(400\theta) = \frac{1}{16} [(1+\cos\theta)^4 + (1-\cos\theta)^4 - 32\operatorname{sen}^2\theta (1+\cos^2\theta) + 36\operatorname{sen}^4\theta]$$

$$d(410\theta) = -\frac{\sqrt{5}}{8} \operatorname{sen}\theta [(1+\cos\theta)^3 - (1-\cos\theta)^3 - 24\operatorname{sen}^2\theta \cos\theta]$$

$$d(4-10\theta) = \frac{\sqrt{5}}{8} \operatorname{sen}\theta [(1+\cos\theta)^3 - (1-\cos\theta)^3 - 24\operatorname{sen}^2\theta \cos\theta]$$

$$d(420\theta) = \frac{\sqrt{10}}{8} \operatorname{sen}^2\theta (7\cos^2\theta - 1)$$

cont.

$$d(4-20\theta) = \frac{\sqrt{10}}{8} \operatorname{sen}^2 \theta (7 \cos^2 \theta - 1)$$

$$d(430\theta) = -\frac{\sqrt{35}}{4} \operatorname{sen}^3 \theta \cos \theta$$

$$d(4-30\theta) = \frac{\sqrt{35}}{4} \operatorname{sen}^3 \theta \cos \theta$$

$$d(440\theta) = \frac{\sqrt{70}}{16} \operatorname{sen}^4 \theta$$

$$d(4-40\theta) = \frac{\sqrt{70}}{16} \operatorname{sen}^4 \theta$$

$m=1$

$$d(401\theta) = \frac{\sqrt{5}}{8} \operatorname{sen} \theta [(1+\cos \theta)^3 - (1-\cos \theta)^3 - 24 \operatorname{sen}^2 \theta \cos \theta]$$

$$d(411\theta) = \frac{1}{16} [(1+\cos \theta)^4 - 15 \operatorname{sen}^2 \theta (1+\cos \theta)^2 + 30 \operatorname{sen}^4 \theta - 10 \operatorname{sen}^2 \theta (1-\cos \theta)^2]$$

$$d(4-11\theta) = \frac{1}{16} [10 \operatorname{sen}^2 \theta (1+\cos \theta)^2 - 30 \operatorname{sen}^4 \theta + 15 \operatorname{sen}^2 \theta (1-\cos \theta)^2 - (1-\cos \theta)^4]$$

$$d(421\theta) = -\frac{\sqrt{2}}{16} [3(1+\cos \theta)^3 - 5 \operatorname{sen}^2 \theta (5 \cos \theta + 1)] \operatorname{sen} \theta$$

$$d(4-21\theta) = \frac{\sqrt{2}}{16} [3(1-\cos \theta)^3 + 5 \operatorname{sen}^2 \theta (5 \cos \theta - 1)] \operatorname{sen} \theta$$

$$d(431\theta) = \frac{\sqrt{7}}{16} \operatorname{sen}^2 \theta [3(1+\cos \theta)^2 - 5 \operatorname{sen}^2 \theta]$$

$$d(4-31\theta) = \frac{\sqrt{7}}{16} \operatorname{sen}^2 \theta [5 \operatorname{sen}^2 \theta - 3(1-\cos \theta)^2]$$

$$d(441\theta) = -\frac{\sqrt{14}}{8} \operatorname{sen}^3 \theta (1+\cos \theta)$$

$$d(4-41\theta) = \frac{\sqrt{14}}{8} \operatorname{sen}^3 \theta (1-\cos \theta)$$

$m=2$

$$d(402\theta) = \frac{\sqrt{10}}{8} \operatorname{sen}^2 \theta (7 \cos^2 \theta - 1)$$

$$d(412\theta) = \frac{\sqrt{2}}{16} \operatorname{sen} \theta [3(1+\cos \theta)^3 - 5 \operatorname{sen}^2 \theta (5 \cos \theta + 1)]$$

$$d(4-12\theta) = \frac{\sqrt{2}}{16} \operatorname{sen} \theta [3(1-\cos \theta)^3 + 5 \operatorname{sen}^2 \theta (5 \cos \theta - 1)]$$

$$d(422\theta) = \frac{1}{16} [(1+\cos \theta)^4 - 12 \operatorname{sen}^2 \theta (1+\cos \theta)^2 + 15 \operatorname{sen}^4 \theta]$$

$$d(4-22\theta) = \frac{1}{16} [(1-\cos \theta)^4 - 12 \operatorname{sen}^2 \theta (1-\cos \theta)^2 + 15 \operatorname{sen}^4 \theta]$$

$$d(432\theta) = -\frac{\sqrt{14}}{8} \operatorname{sen} \theta (1+\cos \theta)^2 (2 \cos \theta - 1)$$

$$d(4-32\theta) = \frac{\sqrt{14}}{8} \operatorname{sen} \theta (1-\cos \theta)^2 (2 \cos \theta + 1)$$

$$d(442\theta) = \frac{\sqrt{2}}{8} \operatorname{sen}^2 \theta (1+\cos \theta)^2$$

$$d(4-42\theta) = \frac{\sqrt{2}}{8} \operatorname{sen}^2 \theta (1-\cos \theta)^2$$

$m=3$

$$d(403\theta) = \frac{\sqrt{35}}{4} \operatorname{sen}^3 \theta \cos \theta$$

$$d(413\theta) = \frac{\sqrt{7}}{16} \operatorname{sen}^2 \theta [3(1+\cos \theta)^2 - 5 \operatorname{sen}^2 \theta]$$

$$d(4-13\theta) = \frac{\sqrt{7}}{16} \operatorname{sen}^2 \theta [5 \operatorname{sen}^2 \theta - 3(1-\cos \theta)^2]$$

$$d(423\theta) = \frac{\sqrt{14}}{8} \operatorname{sen} \theta (1+\cos \theta)^2 (2 \cos \theta - 1)$$

cont.

$$d(4-23\theta) = \frac{\sqrt{14}}{8} \operatorname{sen} \theta (1 - \cos \theta)^2 (2 \cos \theta - 1)$$

$$d(433\theta) = \frac{1}{8} (1 + \cos \theta)^3 (4 \cos \theta - 3)$$

$$d(4-33\theta) = \frac{1}{8} (1 - \cos \theta)^3 (4 \cos \theta + 3)$$

$$d(443\theta) = -\frac{\sqrt{2}}{8} \operatorname{sen} \theta (1 + \cos \theta)^3$$

$$d(4-43\theta) = \frac{\sqrt{2}}{8} \operatorname{sen} \theta (1 - \cos \theta)^3$$

$$m = 4$$

$$d(404\theta) = \frac{\sqrt{70}}{16} \operatorname{sen}^4 \theta$$

$$d(414\theta) = \frac{\sqrt{14}}{8} \operatorname{sen}^3 \theta (1 + \cos \theta)$$

$$d(4-14\theta) = \frac{\sqrt{14}}{8} \operatorname{sen}^3 \theta (1 - \cos \theta)$$

$$d(424\theta) = \frac{\sqrt{7}}{8} \operatorname{sen}^2 \theta (1 + \cos \theta)^2$$

$$d(4-24\theta) = \frac{\sqrt{7}}{8} \operatorname{sen}^2 \theta (1 - \cos \theta)^2$$

$$d(434\theta) = \frac{\sqrt{2}}{8} \operatorname{sen} \theta (1 + \cos \theta)^3$$

$$d(4-34\theta) = \frac{\sqrt{2}}{8} \operatorname{sen} \theta (1 - \cos \theta)^3$$

$$d(444\theta) = \frac{1}{16} (1 + \cos \theta)^4$$

$$d(4-44\theta) = \frac{1}{16} (1 - \cos \theta)^4$$

$$d(5m'm\theta) - \quad m = 0, 1, 2, 3, 4, 5; \quad m' = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \pm 4, \pm 5$$

$$m = 0$$

$$d(500\theta) = \frac{1}{32} [(1 + \cos \theta)^5 - (1 - \cos \theta)^5 + 20 \operatorname{sen}^4 \theta \cos \theta - 5 \operatorname{sen}^2 \theta \cos \theta (\cos^2 \theta + 3)]$$

$$d(510\theta) = -\frac{\sqrt{50}}{32} \operatorname{sen} \theta [(1 + \cos \theta)^4 + (1 - \cos \theta)^4 - 20 \operatorname{sen}^2 \theta (\cos^2 \theta + 1) + 2 \operatorname{sen}^4 \theta]$$

$$d(5-10\theta) = \frac{\sqrt{50}}{32} \operatorname{sen} \theta [(1 + \cos \theta)^4 + (1 - \cos \theta)^4 - 20 \operatorname{sen}^2 \theta (\cos^2 \theta + 1) + 2 \operatorname{sen}^4 \theta]$$

$$d(520\theta) = \frac{\sqrt{210}}{32} \operatorname{sen}^2 \theta [(1 + \cos \theta)^3 - (1 - \cos \theta)^3 - 10 \operatorname{sen}^2 \theta \cos \theta]$$

$$d(5-20\theta) = \frac{\sqrt{210}}{32} \operatorname{sen}^2 \theta [(1 + \cos \theta)^3 - (1 - \cos \theta)^3 - 10 \operatorname{sen}^2 \theta \cos \theta]$$

$$d(530\theta) = -\frac{\sqrt{35}}{16} \operatorname{sen}^3 \theta [4(1 + \cos^2 \theta) - 5 \operatorname{sen}^2 \theta]$$

$$d(5-30\theta) = \frac{\sqrt{35}}{16} \operatorname{sen}^3 \theta [4(1 + \cos^2 \theta) - 5 \operatorname{sen}^2 \theta]$$

$$d(540\theta) = \frac{3\sqrt{70}}{16} \operatorname{sen}^4 \theta \cos \theta$$

$$d(5-40\theta) = \frac{3\sqrt{70}}{16} \operatorname{sen}^4 \theta \cos \theta$$

$$d(550\theta) = -\frac{3\sqrt{7}}{16} \operatorname{sen}^5 \theta$$

$$d(5-50\theta) = \frac{3\sqrt{70}}{16} \operatorname{sen}^5 \theta$$

cont

$$m=1$$

$$d(501\theta) = \frac{\sqrt{30}}{32} \operatorname{sen}\theta [(1+\cos\theta)^4 + (1-\cos\theta)^4 - 20\operatorname{sen}^2\theta (\cos^2\theta + 1) + 20\operatorname{sen}^4\theta]$$

$$d(511\theta) = \frac{1}{32} [(1+\cos\theta)^5 - 24\operatorname{sen}^2\theta (1+\cos\theta)^3 + 10\operatorname{sen}^4\theta (17\cos\theta + 1) + 15\operatorname{sen}^6\theta (1-\cos\theta)^3]$$

$$d(511\theta) = \frac{1}{32} [15\operatorname{sen}^2\theta (1+\cos\theta)^3 - 10\operatorname{sen}^4\theta (17\cos\theta + 1) - 24\operatorname{sen}^6\theta (1-\cos\theta)^3 + (1-\cos\theta)^5]$$

$$d(521\theta) = -\frac{\sqrt{7}}{16} \operatorname{sen}\theta [(1+\cos\theta)^4 - 9\operatorname{sen}^2\theta (1+\cos\theta)^2 - 5\operatorname{sen}^4\theta (1-\cos\theta)^2 + 15\operatorname{sen}^6\theta]$$

$$d(521\theta) = \frac{\sqrt{7}}{16} \operatorname{sen}\theta [5\operatorname{sen}^2\theta (1+\cos\theta)^2 + 9\operatorname{sen}^4\theta (1-\cos\theta)^2 - 15\operatorname{sen}^6\theta - (1-\cos\theta)^4]$$

$$d(531\theta) = \frac{\sqrt{42}}{32} \operatorname{sen}^3\theta [2(1+\cos\theta)^3 - \operatorname{sen}^2\theta (13\cos\theta + 3)]$$

$$d(531\theta) = \frac{\sqrt{42}}{32} \operatorname{sen}^3\theta [2(1-\cos\theta)^3 + \operatorname{sen}^2\theta (13\cos\theta - 3)]$$

$$d(541\theta) = -\frac{\sqrt{21}}{16} \operatorname{sen}^3\theta [2(1+\cos\theta)^2 - 3\operatorname{sen}^2\theta]$$

$$d(541\theta) = \frac{\sqrt{21}}{16} \operatorname{sen}^3\theta [3\operatorname{sen}^2\theta - 2(1-\cos\theta)^2]$$

$$d(551\theta) = \frac{\sqrt{210}}{16} \operatorname{sen}^4\theta (1+\cos\theta)$$

$$d(551\theta) = \frac{\sqrt{210}}{32} \operatorname{sen}^4\theta (1-\cos\theta)$$

$$m=2$$

$$d(502\theta) = \frac{\sqrt{10}}{16} \operatorname{sen}^2\theta [\cos\theta (\cos^2\theta + 1) - 5\operatorname{sen}^2\theta \cos\theta]$$

$$d(512\theta) = \frac{\sqrt{7}}{16} \operatorname{sen}\theta [(1+\cos\theta)^4 - 9\operatorname{sen}^2\theta (1+\cos\theta)^2 - 5\operatorname{sen}^4\theta (1-\cos\theta)^2 + 15\operatorname{sen}^6\theta]$$

$$d(512\theta) = \frac{\sqrt{7}}{16} \operatorname{sen}\theta [5\operatorname{sen}^2\theta (1+\cos\theta)^2 + 9\operatorname{sen}^4\theta (1-\cos\theta)^2 - (1-\cos\theta)^4 - 15\operatorname{sen}^6\theta]$$

$$d(522\theta) = \frac{1}{32} [(1+\cos\theta)^5 - 21\operatorname{sen}^2\theta (1+\cos\theta)^3 + 14\operatorname{sen}^4\theta (7\cos\theta + 2)]$$

$$d(522\theta) = \frac{1}{32} [14\operatorname{sen}^4\theta (7\cos\theta - 2) + 21\operatorname{sen}^6\theta (1-\cos\theta)^3 - (1-\cos\theta)^5]$$

$$d(532\theta) = -\frac{\sqrt{6}}{16} \operatorname{sen}\theta [(1+\cos\theta)^4 - 7\operatorname{sen}^2\theta (1+\cos\theta)^2 + 7\operatorname{sen}^4\theta]$$

$$d(532\theta) = \frac{\sqrt{6}}{16} \operatorname{sen}\theta [(1-\cos\theta)^4 - 7\operatorname{sen}^2\theta (1-\cos\theta)^2 + 7\operatorname{sen}^4\theta]$$

$$d(542\theta) = \frac{\sqrt{3}}{8} \operatorname{sen}^2\theta (1+\cos\theta)^2 (5\cos\theta - 2)$$

$$d(542\theta) = \frac{\sqrt{3}}{8} \operatorname{sen}^2\theta (1-\cos\theta)^2 (5\cos\theta + 2)$$

$$d(552\theta) = -\frac{\sqrt{30}}{16} \operatorname{sen}^3\theta (1+\cos\theta)^2$$

$$d(552\theta) = \frac{\sqrt{30}}{16} \operatorname{sen}^3\theta (1-\cos\theta)^2$$

$$m=3$$

$$d(503\theta) = \frac{\sqrt{35}}{16} \operatorname{sen}^3\theta [4(1+\cos^2\theta) - 5\operatorname{sen}^2\theta]$$

$$d(513\theta) = \frac{\sqrt{42}}{32} \operatorname{sen}^3\theta [2(1+\cos\theta)^3 - \operatorname{sen}^2\theta (13\cos\theta + 3)]$$

$$d(513\theta) = \frac{\sqrt{42}}{32} \operatorname{sen}^3\theta [2(1-\cos\theta)^3 + \operatorname{sen}^2\theta (13\cos\theta - 3)]$$

$$d(523\theta) = \frac{\sqrt{6}}{16} \operatorname{sen}\theta [(1+\cos\theta)^4 - 7\operatorname{sen}^2\theta (1+\cos\theta)^2 + 7\operatorname{sen}^4\theta]$$

$$d(523\theta) = \frac{\sqrt{6}}{16} \operatorname{sen}\theta [(1-\cos\theta)^4 - 7\operatorname{sen}^2\theta (1-\cos\theta)^2 + 7\operatorname{sen}^4\theta]$$

$$d(533\theta) = \frac{1}{32} [(1+\cos\theta)^5 - 16\operatorname{sen}^2\theta (1+\cos\theta)^3 + 28\operatorname{sen}^4\theta (1+\cos\theta)]$$

cont.

$$d(533\theta) = \frac{1}{32} [(1-\cos\theta)^5 \cdot 16\sin^2\theta(1-\cos\theta)^3 + 28\sin^4\theta(1-\cos\theta)]$$

$$d(543\theta) = -\frac{3\sqrt{2}}{32} \sin\theta(1+\cos\theta)^3(5\cos\theta-3)$$

$$d(543\theta) = \frac{3\sqrt{2}}{32} \sin\theta(1-\cos\theta)^3(5\cos\theta+3)$$

$$d(553\theta) = \frac{3\sqrt{5}}{32} \sin^2\theta(1+\cos\theta)^3$$

$$d(553\theta) = \frac{3\sqrt{5}}{32} \sin^2\theta(1-\cos\theta)^3$$

$$m=4$$

$$d(504\theta) = \frac{3\sqrt{10}}{16} \sin^4\theta \cos\theta$$

$$d(514\theta) = \frac{\sqrt{2}}{16} \sin^3\theta [2(1+\cos\theta)^2 - 3\sin^2\theta]$$

$$d(514\theta) = \frac{\sqrt{2}}{16} \sin^3\theta [3\sin^2\theta - 2(1-\cos\theta)^2]$$

$$d(524\theta) = \frac{\sqrt{3}}{8} \sin^3\theta(1+\cos\theta)^2(5\cos\theta-2)$$

$$d(524\theta) = \frac{\sqrt{3}}{8} \sin^3\theta(1-\cos\theta)^2(5\cos\theta+2)$$

$$d(534\theta) = \frac{3\sqrt{2}}{32} \sin\theta(1+\cos\theta)^3(5\cos\theta-3)$$

$$d(534\theta) = \frac{3\sqrt{2}}{32} \sin\theta(1-\cos\theta)^3(5\cos\theta+3)$$

$$d(544\theta) = \frac{1}{6} (1+\cos\theta)^4(5\cos\theta-4)$$

$$d(544\theta) = \frac{1}{6} (1-\cos\theta)^4(5\cos\theta+4)$$

$$d(554\theta) = -\frac{\sqrt{10}}{32} \sin\theta(1+\cos\theta)^4$$

$$d(554\theta) = \frac{\sqrt{10}}{32} \sin\theta(1-\cos\theta)^4$$

$$m=5$$

$$d(505\theta) = \frac{3\sqrt{7}}{16} \sin^5\theta$$

$$d(515\theta) = \frac{\sqrt{210}}{32} \sin^4\theta(1+\cos\theta)$$

$$d(515\theta) = \frac{\sqrt{210}}{32} \sin^4\theta(1-\cos\theta)$$

$$d(525\theta) = \frac{\sqrt{30}}{16} \sin^3\theta(1+\cos\theta)^2$$

$$d(525\theta) = \frac{\sqrt{30}}{16} \sin^3\theta(1-\cos\theta)^2$$

$$d(535\theta) = \frac{3\sqrt{5}}{32} \sin^2\theta(1+\cos\theta)^3$$

$$d(535\theta) = \frac{3\sqrt{5}}{32} \sin^2\theta(1-\cos\theta)^3$$

$$d(545\theta) = \frac{\sqrt{10}}{32} \sin\theta(1+\cos\theta)^4$$

$$d(545\theta) = \frac{\sqrt{10}}{32} \sin\theta(1-\cos\theta)^4$$

$$d(555\theta) = \frac{1}{32} (1+\cos\theta)^5$$

$$d(555\theta) = \frac{1}{32} (1-\cos\theta)^5$$

cont

$$d(6\ m'm\theta) - \quad m=0,1,2,3,4,5,6; \quad m'=0,\pm1,\pm2,\pm3,\pm5,\pm6$$

$$m=0$$

$$d(600\theta) = \frac{1}{64} [(1+\cos\theta)^6 - 36\sin^2\theta(1+\cos\theta)^4 + 225\sin^4\theta(1+\cos\theta)^2 - 400\sin^6\theta + 225\sin^4\theta(1-\cos\theta)^2 - 36\sin^2\theta(1-\cos\theta)^4 + (1-\cos\theta)^6]$$

$$d(610\theta) = -\frac{\sqrt{42}}{64} \sin\theta [(1+\cos\theta)^5 - 15\sin^2\theta(1+\cos\theta)^3 + 100\sin^4\theta\cos\theta + 15\sin^2\theta(1-\cos\theta)^3 - (1-\cos\theta)^5]$$

$$d(610\theta) = \frac{\sqrt{42}}{64} \sin\theta [(1+\cos\theta)^5 - 15\sin^2\theta(1+\cos\theta)^3 + 100\sin^4\theta\cos\theta + 15\sin^2\theta(1-\cos\theta)^3 - (1-\cos\theta)^5]$$

$$d(620\theta) = \frac{\sqrt{105}}{32} \sin^3\theta [(1+\cos\theta)^4 - 8\sin^2\theta(1+\cos\theta)^2 + 15\sin^4\theta - 8\sin^2\theta(1-\cos\theta)^2 + (1-\cos\theta)^4]$$

$$d(620\theta) = \frac{\sqrt{105}}{32} \sin^3\theta [(1+\cos\theta)^4 - 8\sin^2\theta(1+\cos\theta)^2 + 15\sin^4\theta - 8\sin^2\theta(1-\cos\theta)^2 + (1-\cos\theta)^4]$$

$$d(630\theta) = -\frac{\sqrt{105}}{32} \sin^3\theta [(1+\cos\theta)^3 - 9\sin^2\theta\cos\theta - (1-\cos\theta)^3]$$

$$d(630\theta) = \frac{\sqrt{105}}{32} \sin^3\theta [(1+\cos\theta)^3 - 9\sin^2\theta\cos\theta - (1-\cos\theta)^3]$$

$$d(640\theta) = \frac{3\sqrt{14}}{64} \sin^4\theta [5(1+\cos\theta)^2 - 12\sin^2\theta + 5(1-\cos\theta)^2]$$

$$d(640\theta) = \frac{3\sqrt{14}}{64} \sin^4\theta [5(1+\cos\theta)^2 - 12\sin^2\theta + 5(1-\cos\theta)^2]$$

$$d(650\theta) = -\frac{3\sqrt{17}}{16} \sin^5\theta \cos\theta$$

$$d(650\theta) = \frac{3\sqrt{17}}{16} \sin^5\theta \cos\theta$$

$$d(660\theta) = \frac{\sqrt{231}}{32} \sin^6\theta$$

$$d(660\theta) = \frac{\sqrt{231}}{32} \sin^6\theta$$

$$m=1$$

$$d(601\theta) = \frac{\sqrt{42}}{64} \sin\theta [(1+\cos\theta)^5 - 15\sin^2\theta(1+\cos\theta)^3 + 100\sin^4\theta\cos\theta + 15\sin^2\theta(1-\cos\theta)^3 - (1-\cos\theta)^5]$$

$$d(611\theta) = \frac{1}{64} [(1+\cos\theta)^6 - 35\sin^2\theta(1+\cos\theta)^4 + 210\sin^4\theta(1+\cos\theta)^2 - 350\sin^6\theta + 175\sin^4\theta(1-\cos\theta)^2 - 21\sin^2\theta(1-\cos\theta)^4]$$

$$d(611\theta) = \frac{1}{64} [21\sin^2\theta(1+\cos\theta)^4 - 175\sin^4\theta(1+\cos\theta)^2 + 350\sin^6\theta - 210\sin^4\theta(1-\cos\theta)^2 + 35\sin^2\theta(1-\cos\theta)^4 - (1-\cos\theta)^6]$$

$$d(621\theta) = -\frac{\sqrt{10}}{32} \sin\theta [(1+\cos\theta)^5 - 14\sin^2\theta(1+\cos\theta)^3 + 7\sin^4\theta(11\cos\theta+1) + 7\sin^2\theta(1-\cos\theta)^3]$$

$$d(621\theta) = \frac{\sqrt{10}}{32} \sin\theta [7\sin^2\theta(1+\cos\theta)^3 - 7\sin^4\theta(11\cos\theta-1) - 14\sin^2\theta(1-\cos\theta)^3 + (1-\cos\theta)^5]$$

$$d(631\theta) = \frac{3\sqrt{10}}{64} \sin^3\theta [2(1+\cos\theta)^4 - 14\sin^2\theta(1+\cos\theta)^2 + 21\sin^4\theta - 7\sin^2\theta(1-\cos\theta)^2]$$

$$d(631\theta) = \frac{3\sqrt{10}}{64} \sin^3\theta [7\sin^2\theta(1+\cos\theta)^2 - 21\sin^4\theta + 14\sin^2\theta(1-\cos\theta)^2 - 2(1-\cos\theta)^4]$$

$$d(641\theta) = -\frac{\sqrt{3}}{32} \sin^3\theta [10(1+\cos\theta)^3 - 14\sin^2\theta(4\cos\theta+1)]$$

$$d(641\theta) = \frac{\sqrt{3}}{32} \sin^3\theta [10(1-\cos\theta)^3 + 14\sin^2\theta(4\cos\theta-1)]$$

$$d(651\theta) = \frac{\sqrt{66}}{32} \sin^4\theta (1+\cos\theta)(6\cos\theta-1)$$

$$d(651\theta) = \frac{\sqrt{66}}{32} \sin^4\theta (1-\cos\theta)(6\cos\theta+1)$$

$$d(661\theta) = -\frac{3\sqrt{2}}{32} \sin^5\theta (1+\cos\theta)$$

$$d(661\theta) = \frac{3\sqrt{2}}{32} \sin^5\theta (1-\cos\theta)$$

cont

$$m=2$$

$$d(602\theta) = \frac{\sqrt{105}}{32} \operatorname{sen}^2 \theta [(1+\cos \theta)^4 - 8 \operatorname{sen}^2 \theta (1+\cos \theta)^2 + 15 \operatorname{sen}^4 \theta - 8 \operatorname{sen}^2 \theta (1-\cos \theta)^2 + (1-\cos \theta)^4]$$

$$d(612\theta) = \frac{\sqrt{10}}{32} \operatorname{sen} \theta [(1+\cos \theta)^5 - 14 \operatorname{sen}^2 \theta (1+\cos \theta)^3 + 7 \operatorname{sen}^4 \theta (1+\cos \theta) + 7 \operatorname{sen}^2 \theta (1-\cos \theta)^3]$$

$$d(612\theta) = \frac{\sqrt{10}}{32} \operatorname{sen} \theta [7 \operatorname{sen}^2 \theta (1+\cos \theta)^3 - 7 \operatorname{sen}^4 \theta (1+\cos \theta) - 14 \operatorname{sen}^2 \theta (1-\cos \theta)^3 + (1-\cos \theta)^5]$$

$$d(622\theta) = \frac{1}{64} [(1+\cos \theta)^6 - 32 \operatorname{sen}^2 \theta (1+\cos \theta)^4 + 168 \operatorname{sen}^4 \theta (1+\cos \theta)^2 - 224 \operatorname{sen}^6 \theta + 70 \operatorname{sen}^8 \theta (1-\cos \theta)^2]$$

$$d(622\theta) = \frac{1}{64} [(1-\cos \theta)^6 - 32 \operatorname{sen}^2 \theta (1-\cos \theta)^4 + 168 \operatorname{sen}^4 \theta (1-\cos \theta)^2 - 224 \operatorname{sen}^6 \theta + 70 \operatorname{sen}^8 \theta (1+\cos \theta)^2]$$

$$d(632\theta) = -\frac{3}{32} \operatorname{sen} \theta [(1+\cos \theta)^5 - 12 \operatorname{sen}^2 \theta (1+\cos \theta)^3 + 14 \operatorname{sen}^4 \theta (3 \cos \theta + 1)]$$

$$d(632\theta) = \frac{3}{32} \operatorname{sen} \theta [14 \operatorname{sen}^4 \theta (3 \cos \theta - 1) + 12 \operatorname{sen}^2 \theta (1-\cos \theta)^3 - (1-\cos \theta)^5]$$

$$d(642\theta) = \frac{\sqrt{30}}{64} \operatorname{sen}^2 \theta [3(1+\cos \theta)^4 - 16 \operatorname{sen}^2 \theta (1+\cos \theta)^2 + 14 \operatorname{sen}^4 \theta]$$

$$d(642\theta) = \frac{\sqrt{30}}{64} \operatorname{sen}^2 \theta [14 \operatorname{sen}^4 \theta - 16 \operatorname{sen}^2 \theta (1-\cos \theta)^2 + 3(1-\cos \theta)^4]$$

$$d(652\theta) = -\frac{\sqrt{65}}{32} \operatorname{sen}^3 \theta (1+\cos \theta)^2 (3 \cos \theta - 1)$$

$$d(652\theta) = \frac{\sqrt{65}}{32} \operatorname{sen}^3 \theta (1-\cos \theta)^2 (3 \cos \theta + 1)$$

$$d(662\theta) = \frac{3\sqrt{55}}{64} \operatorname{sen}^4 \theta (1+\cos \theta)^2$$

$$d(662\theta) = \frac{3\sqrt{55}}{64} \operatorname{sen}^4 \theta (1-\cos \theta)^2$$

$$m=3$$

$$d(603\theta) = \frac{\sqrt{105}}{16} \operatorname{sen}^2 \theta [(1+\cos \theta)^3 - 9 \operatorname{sen}^2 \theta \cos \theta - (1-\cos \theta)^3]$$

$$d(613\theta) = \frac{3\sqrt{10}}{64} \operatorname{sen}^2 \theta [2(1+\cos \theta)^4 - 14 \operatorname{sen}^2 \theta (1+\cos \theta)^2 + 21 \operatorname{sen}^4 \theta - 7 \operatorname{sen}^2 \theta (1-\cos \theta)^2]$$

$$d(613\theta) = \frac{3\sqrt{10}}{64} \operatorname{sen}^2 \theta [7 \operatorname{sen}^2 \theta (1+\cos \theta)^2 - 21 \operatorname{sen}^4 \theta + 14 \operatorname{sen}^2 \theta (1-\cos \theta)^2 - 2(1-\cos \theta)^4]$$

$$d(623\theta) = \frac{3}{32} \operatorname{sen} \theta [(1+\cos \theta)^5 - 12 \operatorname{sen}^2 \theta (1+\cos \theta)^3 + 14 \operatorname{sen}^4 \theta (3 \cos \theta + 1)]$$

$$d(623\theta) = \frac{3}{32} \operatorname{sen} \theta [14 \operatorname{sen}^4 \theta (3 \cos \theta - 1) + 12 \operatorname{sen}^2 \theta (1-\cos \theta)^3 - (1-\cos \theta)^5]$$

$$d(633\theta) = \frac{1}{64} [(1+\cos \theta)^6 - 27 \operatorname{sen}^2 \theta (1+\cos \theta)^4 + 108 \operatorname{sen}^4 \theta (1+\cos \theta)^2 - 84 \operatorname{sen}^6 \theta]$$

$$d(633\theta) = \frac{1}{64} [84 \operatorname{sen}^6 \theta - 108 \operatorname{sen}^4 \theta (1-\cos \theta)^2 + 27 \operatorname{sen}^2 \theta (1-\cos \theta)^4 - (1-\cos \theta)^6]$$

$$d(643\theta) = -\frac{\sqrt{30}}{64} \operatorname{sen} \theta [(1+\cos \theta)^5 - 9 \operatorname{sen}^2 \theta (1+\cos \theta)^3 + 12 \operatorname{sen}^4 \theta (1+\cos \theta)]$$

$$d(643\theta) = \frac{\sqrt{30}}{64} \operatorname{sen} \theta [12 \operatorname{sen}^4 \theta (1-\cos \theta) - 9 \operatorname{sen}^2 \theta (1-\cos \theta)^3 + (1-\cos \theta)^5]$$

$$d(653\theta) = \frac{\sqrt{65}}{32} \operatorname{sen}^3 \theta (1+\cos \theta)^2 (2 \cos \theta - 1)$$

$$d(653\theta) = \frac{\sqrt{65}}{32} \operatorname{sen}^3 \theta (1-\cos \theta)^2 (2 \cos \theta + 1)$$

$$d(663\theta) = -\frac{\sqrt{55}}{32} \operatorname{sen}^3 \theta (1+\cos \theta)^3$$

$$d(663\theta) = \frac{\sqrt{55}}{32} \operatorname{sen}^3 \theta (1-\cos \theta)^3$$

$$m=4$$

$$d(604\theta) = \frac{3\sqrt{14}}{64} \operatorname{sen}^4 \theta [5(1+\cos \theta)^2 - 12 \operatorname{sen}^2 \theta + 5(1-\cos \theta)^2]$$

$$d(614\theta) = \frac{\sqrt{3}}{32} \operatorname{sen}^2 \theta [10(1+\cos \theta)^2 - 14 \operatorname{sen}^2 \theta (4 \cos \theta + 1)]$$

cont.

$$d(6-14\theta) = \frac{\sqrt{3}}{32} \operatorname{sen}^3 \theta [10(1-\cos \theta)^3 + 14 \operatorname{sen}^2 \theta (4 \cos \theta - 1)]$$

$$d(6-24\theta) = \frac{\sqrt{30}}{64} \operatorname{sen}^3 \theta [3(1+\cos \theta)^4 - 16 \operatorname{sen}^2 \theta (1+\cos \theta)^2 + 14 \operatorname{sen}^4 \theta]$$

$$d(6-24\theta) = \frac{\sqrt{30}}{64} \operatorname{sen}^3 \theta [14 \operatorname{sen}^4 \theta - 16 \operatorname{sen}^2 \theta (1-\cos \theta)^2 + 3(1-\cos \theta)^4]$$

$$d(6-34\theta) = \frac{\sqrt{30}}{64} \operatorname{sen} \theta [(1+\cos \theta)^3 - 9 \operatorname{sen}^2 \theta (1+\cos \theta)^2 + 12 \operatorname{sen}^4 \theta (1+\cos \theta)]$$

$$d(6-34\theta) = \frac{\sqrt{30}}{64} \operatorname{sen} \theta [12 \operatorname{sen}^4 \theta (1-\cos \theta) - 9 \operatorname{sen}^2 \theta (1-\cos \theta)^3 + (1-\cos \theta)^5]$$

$$d(6-44\theta) = \frac{1}{64} [(1+\cos \theta)^6 - 20 \operatorname{sen}^2 \theta (1+\cos \theta)^4 + 45 \operatorname{sen}^4 \theta (1+\cos \theta)^2]$$

$$d(6-44\theta) = \frac{1}{64} [45 \operatorname{sen}^4 \theta (1-\cos \theta)^2 - 20 \operatorname{sen}^2 \theta (1-\cos \theta)^4 + (1-\cos \theta)^6]$$

$$d(6-54\theta) = -\frac{\sqrt{22}}{32} \operatorname{sen} \theta (1+\cos \theta)^4 (3 \cos \theta - 2)$$

$$d(6-54\theta) = \frac{\sqrt{22}}{32} \operatorname{sen} \theta (1-\cos \theta)^4 (3 \cos \theta + 2)$$

$$d(6-64\theta) = \frac{\sqrt{66}}{64} \operatorname{sen}^3 \theta (1+\cos \theta)^4$$

$$d(6-64\theta) = \frac{\sqrt{66}}{64} \operatorname{sen}^3 \theta (1-\cos \theta)^4$$

 $m=5$

$$d(605\theta) = \frac{3\sqrt{77}}{16} \operatorname{sen}^5 \theta \cos \theta$$

$$d(615\theta) = \frac{\sqrt{66}}{32} \operatorname{sen}^4 \theta (1+\cos \theta) (6 \cos \theta - 1)$$

$$d(615\theta) = \frac{\sqrt{66}}{32} \operatorname{sen}^4 \theta (1-\cos \theta) (6 \cos \theta + 1)$$

$$d(625\theta) = \frac{\sqrt{65}}{32} \operatorname{sen}^3 \theta (1+\cos \theta)^2 (3 \cos \theta - 1)$$

$$d(625\theta) = \frac{\sqrt{65}}{32} \operatorname{sen}^3 \theta (1-\cos \theta)^2 (3 \cos \theta + 1)$$

$$d(635\theta) = \frac{\sqrt{65}}{32} \operatorname{sen}^3 \theta (1+\cos \theta)^3 (2 \cos \theta - 1)$$

$$d(635\theta) = \frac{\sqrt{65}}{32} \operatorname{sen}^3 \theta (1-\cos \theta)^3 (2 \cos \theta + 1)$$

$$d(645\theta) = \frac{\sqrt{22}}{32} \operatorname{sen} \theta (1+\cos \theta)^4 (3 \cos \theta - 2)$$

$$d(645\theta) = \frac{\sqrt{22}}{32} \operatorname{sen} \theta (1-\cos \theta)^4 (3 \cos \theta + 2)$$

$$d(655\theta) = \frac{1}{32} (1+\cos \theta)^5 (6 \cos \theta - 5)$$

$$d(655\theta) = \frac{1}{32} (1-\cos \theta)^5 (6 \cos \theta + 5)$$

$$d(665\theta) = -\frac{\sqrt{3}}{32} \operatorname{sen} \theta (1+\cos \theta)^5$$

$$d(665\theta) = \frac{\sqrt{3}}{32} \operatorname{sen} \theta (1-\cos \theta)^5$$

 $m=6$

$$d(606\theta) = \frac{\sqrt{231}}{32} \operatorname{sen}^6 \theta$$

$$d(616\theta) = \frac{3\sqrt{22}}{32} \operatorname{sen}^5 \theta (1+\cos \theta)$$

$$d(616\theta) = \frac{3\sqrt{22}}{32} \operatorname{sen}^5 \theta (1-\cos \theta)$$

$$d(626\theta) = \frac{3\sqrt{55}}{64} \operatorname{sen}^4 \theta (1+\cos \theta)^2$$

$$d(626\theta) = \frac{3\sqrt{55}}{64} \operatorname{sen}^4 \theta (1-\cos \theta)^2$$

cont.

$$d(636\theta) = \frac{\sqrt{55}}{32} \operatorname{sen}^3 \theta (1 + \cos \theta)^3$$

$$d(636\theta) = \frac{\sqrt{55}}{32} \operatorname{sen}^3 \theta (1 - \cos \theta)^3$$

$$d(646\theta) = \frac{\sqrt{66}}{64} \operatorname{sen}^2 \theta (1 + \cos \theta)^4$$

$$d(646\theta) = \frac{\sqrt{66}}{64} \operatorname{sen}^2 \theta (1 - \cos \theta)^4$$

$$d(656\theta) = \frac{\sqrt{3}}{32} \operatorname{sen} \theta (1 + \cos \theta)^5$$

$$d(656\theta) = \frac{\sqrt{3}}{32} \operatorname{sen} \theta (1 - \cos \theta)^5$$

$$d(666\theta) = \frac{1}{64} (1 + \cos \theta)^6$$

$$d(666\theta) = \frac{1}{64} (1 - \cos \theta)^6$$

TABELA 2 - Transformação de Operadores Equivalentes O_l^m $l = 1$

$$O_1^0 \rightarrow \cos \theta O_1^0 - \sin \theta O_1^1$$

$$O_1^1 \rightarrow \sin \theta \cos \theta O_1^0 + (\cos \theta \cos \theta + i \sin \theta) O_1^1$$

 $l = 2$

$$O_2^0 \rightarrow \frac{1}{2}(3\cos^2 \theta - 1)O_2^0 - 3\sin 2\theta O_2^1 + \frac{3}{2}\sin^2 \theta O_2^2$$

$$O_2^1 \rightarrow \frac{1}{4}\sin 2\theta \cos \theta O_2^0 + [\cos \theta \cos \theta + i \sin \theta (2\cos^2 \theta - 1)]O_2^1 - \frac{1}{2}\sin \theta (\cos \theta \cos \theta + i \sin \theta) O_2^2$$

$$O_2^2 \rightarrow \frac{1}{2}\sin^2 \theta \cos 2\theta O_2^0 + 2\sin \theta (\cos \theta \cos 2\theta + i \sin 2\theta) O_2^1 + \frac{1}{2}[(\cos^2 \theta + 1)\cos 2\theta + i 2\sin 2\theta \cos \theta] O_2^2$$

 $l = 3$

$$O_3^0 \rightarrow \frac{1}{2}(15\cos^3 \theta - 3\cos \theta)O_3^0 - \frac{3}{4}\sin \theta (15\cos^2 \theta - 1)O_3^1 + \frac{15}{2}\sin^2 \theta \cos \theta O_3^2 - \frac{15}{12}\sin \theta O_3^3$$

$$O_3^1 \rightarrow \frac{1}{2}\sin \theta (15\cos^2 \theta - 1)\cos \theta O_3^0 + \frac{1}{4}[(15\cos^3 \theta - 11\cos \theta)\cos \theta + i \sin \theta (15\cos^2 \theta - 1)]O_3^1 - \frac{5}{2}\sin \theta [(3\cos^2 \theta - 1)\cos \theta + i 2\sin \theta \cos \theta] O_3^2 + \frac{5}{4}\sin^2 \theta (\cos \theta \cos \theta + i \sin \theta) O_3^3$$

$$O_3^2 \rightarrow \frac{1}{2}\sin^2 \theta \cos \theta \cos 2\theta O_3^0 + \frac{1}{4}\sin \theta [(3\cos^2 \theta - 1)\cos 2\theta + i 2\sin 2\theta \cos \theta] O_3^1 + \frac{1}{2}[(3\cos^3 \theta - \cos \theta)\cos 2\theta + i 2\sin 2\theta (2\cos^2 \theta - 1)] O_3^2 - \frac{1}{4}\sin \theta [(\cos^2 \theta + 1)\cos 2\theta + i 2\sin 2\theta \cos \theta] O_3^3$$

$$O_3^3 \rightarrow \frac{1}{2}\sin^3 \theta \cos 3\theta O_3^0 + \frac{3}{4}\sin^2 \theta (\cos \theta \cos 3\theta + i \sin 3\theta) O_3^1 + \frac{3}{2}\sin \theta [(\cos^2 \theta + 1)\cos 3\theta + i 2\sin 3\theta \cos \theta] O_3^2 + \frac{1}{4}[(\cos^3 \theta + 3\cos \theta)\cos 3\theta + i \sin 3\theta (3\cos^2 \theta + 1)] O_3^3$$

 $l = 4$

$$O_4^0 \rightarrow \frac{1}{8}(35\cos^4 \theta - 30\cos^2 \theta + 3)O_4^0 - \frac{5}{2}\sin 2\theta (7\cos^2 \theta - 3)O_4^1 + \frac{5}{2}\sin^2 \theta (7\cos^2 \theta - 1)O_4^2 - 35\sin^3 \theta \cos \theta O_4^3 + \frac{35}{8}\sin^4 \theta O_4^4$$

$$O_4^1 \rightarrow \frac{1}{16}\sin 2\theta [(3\cos^2 \theta - 9)\cos \theta] O_4^0 + \frac{1}{4}[(28\cos^4 \theta - 27\cos^2 \theta + 3)\cos \theta + i \sin \theta (7\cos^3 \theta - 3\cos \theta)] O_4^1 - \frac{1}{4}\sin \theta [(14\cos^3 \theta - 8\cos \theta)\cos \theta + i \sin \theta (7\cos^2 \theta - 1)] O_4^2 + \frac{7}{4}\sin^2 \theta [(4\cos^2 \theta - 1)\cos \theta + i 3\sin \theta \cos \theta] O_4^3 - \frac{7}{8}\sin^3 \theta (\cos \theta \cos \theta + i \sin \theta) O_4^4$$

TABELA 2 - Transformação de Operadores Equivalentes O_l^m

(cont.)

$$O_4^2 \rightarrow \frac{1}{8} \text{sen}^2 \theta [(7 \cos^2 \theta - 1) \cos 2\psi] O_4^0 + \frac{1}{2} \text{sen} \theta [(14 \cos^3 \theta - 8 \cos \theta) \cos 2\psi + i \text{sen} 2\psi (7 \cos^2 \theta - 1)] O_4^1 + \frac{1}{2} [(7 \cos^4 \theta - 6 \cos^2 \theta + 1) \cos 2\psi + i \text{sen} 2\psi (7 \cos^3 \theta - 5 \cos \theta)] O_4^2 - \frac{7}{2} \text{sen} \theta [2 \cos^3 \theta \cos 2\psi + i \text{sen} 2\psi (3 \cos^2 \theta - 1)] O_4^3 + \frac{7}{8} \text{sen}^2 \theta [(\cos^2 \theta + 1) \cos 2\psi + i 2 \text{sen} 2\psi \cos \theta] O_4^4$$

$$O_4^3 \rightarrow \frac{1}{8} \text{sen}^3 \theta \cos \theta \cos 3\psi O_4^0 + \frac{1}{4} \text{sen}^2 \theta [(4 \cos^2 \theta - 1) \cos 3\psi + i 3 \text{sen} 3\psi \cos \theta] O_4^1 + \frac{1}{4} \text{sen} \theta [2 \cos^3 \theta \cos 3\psi + i \text{sen} 3\psi (3 \cos^2 \theta - 1)] O_4^2 + \frac{1}{4} [(4 \cos^4 \theta + 3 \cos^2 \theta - 3) \cos 3\psi + i \text{sen} 3\psi (9 \cos^3 \theta - 5 \cos \theta)] O_4^3 - \frac{1}{8} \text{sen} \theta [(\cos^3 \theta + 3 \cos \theta) \cos 3\psi + i \text{sen} 3\psi (3 \cos^2 \theta + 1)] O_4^4$$

$$O_4^4 \rightarrow \frac{1}{8} \text{sen}^4 \theta \cos^2 \theta O_4^0 + \text{sen}^3 \theta (\cos \theta \cos 4\psi + i \text{sen} 4\psi) O_4^1 + \frac{1}{2} \text{sen}^2 \theta [(\cos^2 \theta + 1) \cos 4\psi + i 2 \text{sen} 4\psi \cos \theta] O_4^2 + \text{sen} \theta [(\cos^3 \theta + 3 \cos \theta) \cos 4\psi + i \text{sen} 4\psi (3 \cos^2 \theta + 1)] O_4^3 + \frac{1}{8} [(\cos^4 \theta + 6 \cos^2 \theta + 1) \cos 4\psi + i 4 \text{sen} 4\psi (\cos^3 \theta + \cos \theta)] O_4^4$$

 $l = 5$

$$O_5^0 \rightarrow \frac{1}{8} (63 \cos^5 \theta - 70 \cos^3 \theta + 15 \cos \theta) O_5^0 - \frac{15}{8} \text{sen} \theta (21 \cos^4 \theta - 14 \cos^2 \theta + 1) O_5^1 + \frac{105}{2} \text{sen}^2 \theta (3 \cos^3 \theta - \cos \theta) O_5^2 - \frac{35}{16} \text{sen}^3 \theta (9 \cos^2 \theta - 1) O_5^3 + \frac{315}{8} \text{sen}^4 \theta \cos \theta O_5^4 - \frac{63}{16} \text{sen}^5 \theta O_5^5$$

$$O_5^1 \rightarrow \frac{1}{8} \text{sen} \theta (21 \cos^4 \theta - 14 \cos^2 \theta + 1) \cos \psi O_5^0 + \frac{1}{8} [(55 \cos^5 \theta - 126 \cos^3 \theta + 29 \cos \theta) \cos \psi + i \text{sen} \psi (21 \cos^4 \theta - 14 \cos^2 \theta + 1)] O_5^1 - \frac{7}{2} \text{sen} \theta [(15 \cos^4 \theta - 12 \cos^2 \theta + 1) \cos \psi + i 2 \text{sen} \psi (3 \cos^3 \theta - \cos \theta)] O_5^2 + \frac{7}{16} \text{sen}^2 \theta [(15 \cos^3 \theta - 7 \cos \theta) \cos \psi + i \text{sen} \psi (9 \cos^2 \theta - 1)] O_5^3 - \frac{21}{8} \text{sen}^3 \theta [(5 \cos^2 \theta - 1) \cos \psi + i 4 \text{sen} \psi \cos \theta] O_5^4 + \frac{21}{16} \text{sen}^4 \theta (\cos \theta \cos \psi + i \text{sen} \psi) O_5^5$$

$$O_5^2 \rightarrow \frac{1}{8} \text{sen}^2 \theta (3 \cos^3 \theta - \cos \theta) \cos 2\psi O_5^0 + \frac{1}{8} \text{sen} \theta [(15 \cos^4 \theta - 12 \cos^2 \theta + 1) \cos 2\psi + i 2 \text{sen} 2\psi (3 \cos^3 \theta - \cos \theta)] O_5^1 + \frac{1}{2} [(15 \cos^5 \theta - 18 \cos^3 \theta + 5 \cos \theta) \cos 2\psi + i 2 \text{sen} 2\psi (3 \cos^4 \theta - 2 \cos^2 \theta + 1)] O_5^2 - \frac{7}{16} \text{sen}^2 \theta [(15 \cos^3 \theta - 7 \cos \theta) \cos 2\psi + i \text{sen} 2\psi (9 \cos^2 \theta - 1)] O_5^3 + \frac{7}{16} \text{sen}^2 \theta [(15 \cos^2 \theta - 1) \cos 2\psi + i 2 \text{sen} 2\psi \cos \theta] O_5^4 - \frac{7}{16} \text{sen}^2 \theta (\cos \theta \cos 2\psi + i \text{sen} 2\psi) O_5^5$$

$$\begin{aligned}
& + i2\sin 2\psi(12\cos^4\theta - 11\cos^2\theta + 1)O_5^2 - \frac{1}{16}\sin\theta[(15\cos^4\theta - 8\cos^2\theta + 1)\cos 2\psi \\
& + i2\sin 2\psi(9\cos^3\theta - 5\cos\theta)O_5^3 + \frac{3}{8}\sin^2\theta[(15\cos^3\theta + \cos\theta)\cos 2\psi + i2\sin 2\psi(4\cos^2\theta \\
& - 11)O_5^4 - \frac{3}{16}\sin^3\theta[(\cos^2\theta + 1)\cos 2\psi + i2\sin 2\psi\cos\theta]O_5^5 \\
O_5^3 \rightarrow & \frac{1}{8}\sin^3\theta(9\cos^2\theta - 1)\cos 3\psi O_5^0 + \frac{3}{8}\sin^2\theta[(15\cos^3\theta - 7\cos\theta)\cos 3\psi + i\sin 3\psi(9\cos^2\theta \\
& - 11)O_5^1 + \frac{3}{2}\sin\theta[(15\cos^4\theta - 8\cos^2\theta + 1)\cos 3\psi + i2\sin 3\psi(9\cos^3\theta - 5\cos\theta)O_5^2 \\
& + \frac{1}{16}[(45\cos^5\theta - 14\cos^3\theta - 15\cos\theta)\cos 3\psi + i\sin 3\psi(18\cos^4\theta - 78\cos^2\theta + 13)O_5^3 \\
& - \frac{9}{8}\sin\theta[(15\cos^4\theta + 6\cos^2\theta - 3)\cos 3\psi + i4\sin 3\psi(3\cos^3\theta - \cos\theta)O_5^4 \\
& + \frac{9}{16}\sin^2\theta[(\cos^3\theta + 3\cos\theta)\cos 3\psi + i2\sin 3\psi(3\cos^2\theta + 1)O_5^5 \\
O_5^4 \rightarrow & \frac{1}{8}\sin^4\theta\cos\theta\cos 4\psi O_5^0 + \frac{1}{8}\sin^3\theta[(15\cos^2\theta - 1)\cos 4\psi + i4\sin 4\psi\cos\theta]O_5^1 \\
& + \frac{1}{2}\sin^2\theta[(15\cos^3\theta + \cos\theta)\cos 4\psi + i2\sin 4\psi(4\cos^2\theta - 11)O_5^2 + \frac{1}{16}\sin\theta[(15\cos^4\theta \\
& + 6\cos^2\theta - 3)\cos 4\psi + i4\sin 4\psi(3\cos^3\theta - \cos\theta)O_5^3 + \frac{1}{8}[(15\cos^5\theta + 14\cos^3\theta \\
& - 11\cos\theta)\cos 4\psi + i4\sin 4\psi(4\cos^4\theta - \cos^2\theta - 11)O_5^4 - \frac{1}{16}\sin\theta[(\cos^4\theta + 6\cos^2\theta \\
& + 1)\cos 4\psi + i4\sin 4\psi(\cos^3\theta + \cos\theta)O_5^5 \\
O_5^5 \rightarrow & \frac{1}{8}\sin^5\theta\cos 5\psi O_5^0 + \frac{5}{8}\sin^4\theta[\cos\theta\cos 5\psi + i\sin 5\psi]O_5^1 + \frac{10}{4}\sin^3\theta[(\cos^2\theta + 1)\cos 5\psi \\
& + i2\sin 5\psi\cos\theta]O_5^2 + \frac{5}{16}\sin^2\theta[(\cos^3\theta + 3\cos\theta)\cos 5\psi + i\sin 5\psi(3\cos^2\theta + 1)O_5^3 \\
& + \frac{5}{8}\sin\theta[(\cos^4\theta + 6\cos^2\theta + 1)\cos 5\psi + i4\sin 5\psi(\cos^3\theta + \cos\theta)O_5^4 \\
& + \frac{1}{16}[(\cos^5\theta + 10\cos^3\theta + 5\cos\theta)\cos 5\psi + i\sin 5\psi(5\cos^4\theta + 10\cos^2\theta + 1)O_5^5
\end{aligned}$$

$L = 6$

$$\begin{aligned}
O_6^0 \rightarrow & \frac{1}{16}(231\cos^6\theta - 315\cos^4\theta + 105\cos^2\theta - 5)O_6^0 - \frac{21}{8}\sin 2\theta(33\cos^4\theta - 30\cos^2\theta \\
& + 5)O_6^1 + \frac{105}{32}\sin^2\theta(33\cos^4\theta - 18\cos^2\theta + 11)O_6^2 - \frac{105}{8}\sin^3\theta(11\cos^3\theta \\
& - 3\cos\theta)O_6^3 + \frac{63}{16}\sin^4\theta(11\cos^2\theta - 11)O_6^4 - \frac{693}{8}\sin^5\theta\cos\theta O_6^5 + \frac{231}{32}\sin^6\theta O_6^6 \\
O_6^1 \rightarrow & \frac{1}{32}\sin 2\theta(33\cos^4\theta - 30\cos^2\theta + 5)\cos\psi O_6^0 + \frac{1}{8}[(198\cos^6\theta - 285\cos^4\theta + 100\cos^2\theta
\end{aligned}$$

TABELA 2 - Transformação de Operadores Equivalentes O_L^m

(cont.)

$$\begin{aligned}
& - 5) \cos \psi + i \operatorname{sen} \psi (33 \cos^5 \theta - 30 \cos^3 \theta + 5 \cos \theta)] O_6^1 - \frac{5}{32} \operatorname{sen} \theta [199 \cos^5 \theta - 102 \cos^3 \theta \\
& + 19 \cos \theta) \cos \psi + i \operatorname{sen} \psi (33 \cos^4 \theta - 18 \cos^2 \theta + 11)] O_6^2 + \frac{15}{76} \operatorname{sen}^2 \theta [(22 \cos^4 \theta - 15 \cos^2 \theta \\
& + 1) \cos \psi + i \operatorname{sen} \psi (11 \cos^3 \theta - 3 \cos \theta)] O_6^3 - \frac{3}{76} \operatorname{sen}^3 \theta [(33 \cos^3 \theta - 13 \cos \theta) \cos \psi \\
& + i \operatorname{sen} \psi (22 \cos^2 \theta - 21)] O_6^4 + \frac{33}{76} \operatorname{sen}^4 \theta [(6 \cos^2 \theta - 1) \cos \psi + i 5 \operatorname{sen} \psi \cos \theta] O_6^5 \\
& - \frac{33}{32} \operatorname{sen}^5 \theta (\cos \theta \cos \psi + i \operatorname{sen} \psi) O_6^6 \\
O_6^2 \rightarrow & \frac{1}{76} \operatorname{sen}^2 \theta (33 \cos^4 \theta - 18 \cos^2 \theta + 11) \cos 2\psi O_6^0 + \frac{1}{4} \operatorname{sen} \theta [199 \cos^5 \theta - 102 \cos^3 \theta \\
& + 19 \cos \theta) \cos 2\psi + i \operatorname{sen} 2\psi (33 \cos^4 \theta - 18 \cos^2 \theta + 11)] O_6^1 + \frac{1}{32} [(495 \cos^6 \theta - 735 \cos^4 \theta \\
& + 289 \cos^2 \theta - 17) \cos 2\psi + i \operatorname{sen} 2\psi (330 \cos^5 \theta - 372 \cos^3 \theta + 74 \cos \theta)] O_6^2 \\
& - \frac{3}{8} \operatorname{sen} \theta [(55 \cos^5 \theta - 50 \cos^3 \theta + 11 \cos \theta) \cos 2\psi + i \operatorname{sen} 2\psi (55 \cos^4 \theta - 42 \cos^2 \theta \\
& + 31)] O_6^3 + \frac{3}{76} \operatorname{sen}^2 \theta [(33 \cos^4 \theta - 10 \cos^2 \theta + 11) \cos 2\psi + i \operatorname{sen} 2\psi (44 \cos^3 \theta \\
& - 20 \cos \theta)] O_6^4 - \frac{33}{8} \operatorname{sen}^3 \theta [(3 \cos^3 \theta + \cos \theta) \cos 2\psi + i \operatorname{sen} 2\psi (5 \cos^2 \theta - 11)] O_6^5 \\
& + \frac{33}{32} \operatorname{sen}^4 \theta [(\cos^2 \theta + 11) \cos 2\psi + i 2 \operatorname{sen} 2\psi \cos \theta] O_6^6 \\
O_6^3 \rightarrow & \frac{1}{76} \operatorname{sen}^3 \theta (11 \cos^3 \theta - 3 \cos \theta) \cos 3\psi O_6^0 + \frac{3}{8} \operatorname{sen}^2 \theta [(22 \cos^4 \theta - 15 \cos^2 \theta + 1) \cos 3\psi \\
& + i \operatorname{sen} 3\psi (11 \cos^3 \theta - 3 \cos \theta)] O_6^1 + \frac{3}{32} \operatorname{sen} \theta [(55 \cos^5 \theta - 5 \cos^3 \theta + 11 \cos \theta) \cos 3\psi \\
& + i \operatorname{sen} 3\psi (55 \cos^4 \theta - 42 \cos^2 \theta + 31)] O_6^2 + \frac{1}{76} [(110 \cos^6 \theta - 105 \cos^4 \theta + 12 \cos^2 \theta \\
& - 11) \cos 3\psi + i \operatorname{sen} 3\psi (165 \cos^5 \theta - 206 \cos^3 \theta + 57 \cos \theta)] O_6^3 - \frac{3}{76} \operatorname{sen} \theta [(11 \cos^5 \theta \\
& + 2 \cos^3 \theta - 5 \cos \theta) \cos 3\psi + i \operatorname{sen} 3\psi (22 \cos^4 \theta - 16 \cos^2 \theta + 21)] O_6^4 \\
& + \frac{33}{76} \operatorname{sen}^2 \theta [(2 \cos^4 \theta + 3 \cos^2 \theta - 11) \cos 3\psi + i \operatorname{sen} 3\psi (5 \cos^3 \theta - \cos \theta)] O_6^5 \\
& - \frac{11}{32} \operatorname{sen}^2 \theta [(\cos^3 \theta + 3 \cos \theta) \cos 3\psi + i \operatorname{sen} 3\psi (3 \cos^2 \theta + 11)] O_6^6 \\
O_6^4 \rightarrow & \frac{1}{76} \operatorname{sen}^4 \theta (11 \cos^2 \theta - 11) \cos 4\psi O_6^0 + \frac{1}{4} \operatorname{sen}^3 \theta [(33 \cos^3 \theta - 13 \cos \theta) \cos 4\psi \\
& + i 2 \operatorname{sen} 4\psi (11 \cos^2 \theta - 11)] O_6^1 + \frac{5}{32} \operatorname{sen}^2 \theta [(33 \cos^4 \theta - 10 \cos^2 \theta + 11) \cos 4\psi \\
& + i 4 \operatorname{sen} 4\psi (11 \cos^3 \theta - 5 \cos \theta)] O_6^2 + \frac{5}{8} \operatorname{sen} \theta [(11 \cos^5 \theta + 2 \cos^3 \theta - 5 \cos \theta) \cos 4\psi
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + i2\sin 4\psi (11\cos^4 \theta - 8\cos^2 \theta + 1)J_6^3 + \frac{1}{76}[(33\cos^6 \theta + 35\cos^4 \theta - 65\cos^2 \theta \\
& + 13)\cos 4\psi + i8\sin 4\psi (11\cos^5 \theta - 10\cos^3 \theta + \cos \theta)J_6^4 - \frac{11}{8}\sin \theta [(3\cos^5 \theta + 10\cos^3 \theta \\
& - 5\cos \theta)\cos 4\psi + i2\sin 4\psi (5\cos^4 \theta - 11)J_6^5 + \frac{11}{32}\sin^2 \theta (\cos^4 \theta + 6\cos^2 \theta + 1)\cos 4\psi \\
& + i4\sin 4\psi (\cos^3 \theta + \cos \theta)J_6^6
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\sigma_6^5 \rightarrow & \frac{1}{76}\sin^5 \theta \cos \theta \cos 5\psi J_6^0 + \frac{1}{8}\sin^4 \theta [(6\cos^2 \theta - 1)\cos 5\psi + i5\sin 5\psi \cos \theta]J_6^1 \\
& + \frac{5}{32}\sin^3 \theta [(3\cos^3 \theta + \cos \theta)\cos 5\psi + i\sin 5\psi (5\cos^2 \theta - 11)J_6^2 + \frac{5}{76}\sin^2 \theta [(2\cos^4 \theta \\
& + 3\cos^2 \theta + 1)\cos 5\psi + i\sin 5\psi (5\cos^3 \theta - \cos \theta)J_6^3 + \frac{1}{76}\sin \theta [(3\cos^5 \theta + 10\cos^3 \theta \\
& - 5\cos \theta)\cos 5\psi + i2\sin 5\psi (5\cos^4 \theta - 11)J_6^4 + \frac{1}{76}[(6\cos^6 \theta + 35\cos^4 \theta - 20\cos^2 \theta \\
& - 5)\cos 5\psi + i\sin 5\psi (25\cos^5 \theta + 10\cos^3 \theta - 19\cos \theta)J_6^5 - \frac{1}{32}\sin \theta (\cos^5 \theta + 10\cos^3 \theta \\
& + 5\cos \theta)\cos 5\psi + i\sin 5\psi (5\cos^4 \theta + 10\cos^2 \theta + 1)J_6^6
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\sigma_6^6 \rightarrow & \frac{1}{76}\sin^6 \theta \cos 6\psi J_6^0 + \frac{3}{4}\sin^5 \theta (\cos \theta \cos 6\psi + i\sin 6\psi)J_6^1 + \frac{15}{32}\sin^4 \theta (\cos^2 \theta + 1)\cos 6\psi \\
& + i2\sin 6\psi \cos \theta J_6^2 + \frac{5}{8}\sin^3 \theta (\cos^3 \theta + 3\cos \theta)\cos 6\psi + i\sin 6\psi (3\cos^2 \theta + 1)J_6^3 \\
& + \frac{3}{76}\sin^2 \theta (\cos^4 \theta + 6\cos^2 \theta + 1)\cos 6\psi + i4\sin 6\psi (\cos^3 \theta + \cos \theta)J_6^4 \\
& + \frac{3}{8}\sin \theta (\cos^5 \theta + 10\cos^3 \theta + 5\cos \theta)\cos 6\psi + i\sin 6\psi (5\cos^4 \theta + 10\cos^2 \theta + 1)J_6^5 \\
& + \frac{1}{32}[(\cos^6 \theta + 15\cos^4 \theta + 15\cos^2 \theta + 1)\cos 6\psi + i2\sin 6\psi (3\cos^5 \theta + 10\cos^3 \theta \\
& + 3\cos \theta)J_6^6
\end{aligned}$$

— : —

Tabela III - Polinômios $T_{2\lambda x}^{2\Delta}$

$$T_{20}^0 = \frac{1}{2} (3\cos^2\theta - 1) B_2^0$$

$$T_{20}^2 = \frac{1}{2} \sin^2\theta \cos 2\psi B_2^2$$

$$T_{21}^0 = -3\sin 2\theta B_2^0$$

$$T_{21}^2 = 2\sin\theta (\cos\theta \cos 2\psi + i \sin 2\psi) B_2^2$$

$$T_{22}^0 = \frac{3}{2} \sin^2\theta B_2^0$$

$$T_{22}^2 = \frac{1}{2} [(\cos^2\theta + 1) \cos 2\psi + i 2\sin 2\psi \cos\theta] B_2^2$$

$$T_{40}^0 = \frac{1}{8} (35\cos^4\theta - 30\cos^2\theta + 3) B_4^0$$

$$T_{40}^2 = \frac{1}{8} \sin^2\theta [(7\cos^2\theta - 1) \cos 2\psi] B_4^2$$

$$T_{40}^4 = \frac{1}{8} \sin^4\theta \cos 4\psi B_4^4$$

$$T_{41}^0 = -\frac{5}{2} \sin 2\theta (7\cos^2\theta - 3) B_4^0$$

$$T_{41}^2 = \frac{1}{2} \sin\theta [(14\cos^3\theta - 8\cos\theta) \cos 2\psi + i \sin 2\psi (7\cos^2\theta - 1)] B_4^2$$

$$T_{41}^4 = \sin^3\theta (\cos\theta \cos 4\psi + i \sin 4\psi) B_4^4$$

$$T_{42}^0 = \frac{5}{2} \sin^2\theta (7\cos^2\theta - 1) B_4^0$$

$$T_{42}^2 = \frac{1}{2} [(7\cos^4\theta - 6\cos^2\theta + 1) \cos 2\psi + i \sin 2\psi (7\cos^3\theta - 5\cos\theta)] B_4^2$$

$$T_{42}^4 = \frac{1}{4} \sin^2\theta [(\cos^2\theta + 1) \cos 4\psi + i 2\sin 4\psi \cos\theta] B_4^4$$

$$T_{43}^0 = -35\sin^3\theta \cos\theta B_4^0$$

$$T_{43}^2 = -\frac{7}{2} \sin\theta [2\cos^3\theta \cos 2\psi + i \sin 2\psi (3\cos^2\theta - 1)] B_4^2$$

$$T_{43}^4 = \sin\theta [(\cos^3\theta + 3\cos\theta) \cos 4\psi + i \sin 4\psi (3\cos^2\theta + 1)] B_4^4$$

$$T_{44}^0 = \frac{35}{8} \sin^4\theta B_4^0$$

$$T_{44}^2 = \frac{7}{8} \sin^2\theta [(\cos^2\theta + 1) \cos 2\psi + i 2\sin 2\psi \cos\theta] B_4^2$$

$$T_{44}^4 = \frac{1}{8} [(\cos^4\theta + 6\cos^2\theta + 1) \cos 4\psi + i 4\sin 4\psi (\cos^3\theta + \cos\theta)] B_4^4$$

$$T_{60}^0 = \frac{1}{16} (231\cos^6\theta - 315\cos^4\theta + 105\cos^2\theta - 5) B_6^0$$

Tabela III - Polinômios T_{2n}^2

cont.

$$T_{60}^2 = \frac{1}{76} \operatorname{sen}^2 \theta (33 \cos^4 \theta - 18 \cos^2 \theta + 1) \cos 2\theta B_6^2$$

$$T_{60}^4 = \frac{1}{76} \operatorname{sen}^4 \theta (11 \cos^2 \theta - 1) \cos 4\theta B_6^4$$

$$T_{60}^6 = \frac{1}{76} \operatorname{sen}^6 \theta \cos 6\theta B_6^6$$

$$T_{61}^0 = -\frac{21}{8} \operatorname{sen} 2\theta (33 \cos^4 \theta - 30 \cos^2 \theta + 5) B_6^0$$

$$T_{61}^2 = \frac{1}{4} \operatorname{sen} \theta [(99 \cos^5 \theta - 102 \cos^3 \theta + 19 \cos \theta) \cos 2\theta + i \operatorname{sen} 2\theta (33 \cos^4 \theta - 18 \cos^2 \theta + 1)] B_6^2$$

$$T_{61}^4 = \frac{1}{4} \operatorname{sen}^3 \theta [(33 \cos^3 \theta - 13 \cos \theta) \cos 4\theta + i 2 \operatorname{sen} 4\theta (11 \cos^2 \theta - 1)] B_6^4$$

$$T_{61}^6 = \frac{3}{4} \operatorname{sen}^5 \theta (\cos \theta \cos 6\theta + i \operatorname{sen} 6\theta) B_6^6$$

$$T_{62}^0 = \frac{105}{32} \operatorname{sen}^2 \theta (33 \cos^4 \theta - 18 \cos^2 \theta + 1) B_6^0$$

$$T_{62}^2 = \frac{1}{32} [(1494 \cos^6 \theta + 735 \cos^4 \theta + 289 \cos^2 \theta - 17) \cos 2\theta + i \operatorname{sen} 2\theta (330 \cos^5 \theta - 372 \cos^3 \theta + 74 \cos \theta)] B_6^2$$

$$T_{62}^4 = \frac{5}{32} \operatorname{sen}^2 \theta [(33 \cos^4 \theta - 10 \cos^2 \theta + 1) \cos 4\theta + i 4 \operatorname{sen} 4\theta (11 \cos^3 \theta - 5 \cos \theta)] B_6^4$$

$$T_{62}^6 = \frac{15}{32} \operatorname{sen}^4 \theta [(\cos^2 \theta + 1) \cos 6\theta + i 2 \operatorname{sen} 6\theta \cos \theta] B_6^6$$

$$T_{63}^0 = -\frac{105}{8} \operatorname{sen}^3 \theta (11 \cos^3 \theta - 3 \cos \theta) B_6^0$$

$$T_{63}^2 = -\frac{3}{8} \operatorname{sen} \theta [(155 \cos^5 \theta - 50 \cos^3 \theta + 1) \cos 2\theta + i \operatorname{sen} 2\theta (55 \cos^4 \theta - 42 \cos^2 \theta + 3)] B_6^2$$

$$T_{63}^4 = \frac{5}{8} \operatorname{sen} \theta [(11 \cos^5 \theta + 2 \cos^3 \theta - 5 \cos \theta) \cos 4\theta + i 2 \operatorname{sen} 4\theta (11 \cos^4 \theta - 8 \cos^2 \theta + 1)] B_6^4$$

$$T_{63}^6 = \frac{5}{8} \operatorname{sen}^3 \theta [(\cos^3 \theta + 3 \cos \theta) \cos 6\theta + i \operatorname{sen} 6\theta (3 \cos^2 \theta + 1)] B_6^6$$

$$T_{64}^0 = \frac{63}{76} \operatorname{sen}^4 \theta (11 \cos^2 \theta - 1) B_6^0$$

$$T_{64}^2 = \frac{3}{76} \operatorname{sen}^2 \theta [(33 \cos^4 \theta - 10 \cos^2 \theta + 1) \cos 2\theta + i \operatorname{sen} 2\theta (44 \cos^3 \theta - 20 \cos \theta)] B_6^2$$

$$T_{64}^4 = \frac{1}{76} [(33 \cos^6 \theta + 35 \cos^4 \theta - 65 \cos^2 \theta + 13) \cos 4\theta + i 8 \operatorname{sen} 4\theta (11 \cos^5 \theta - 10 \cos^3 \theta + \cos \theta)] B_6^4$$

$$T_{64}^6 = \frac{3}{76} \operatorname{sen}^2 \theta [(\cos^4 \theta + 6 \cos^2 \theta + 1) \cos 6\theta + i 4 \operatorname{sen} 6\theta (\cos^3 \theta + \cos \theta)] B_6^6$$

$$T_{65}^0 = -\frac{693}{8} \operatorname{sen}^5 \theta \cos \theta B_6^0$$

$$T_{65}^2 = -\frac{33}{8} \operatorname{sen}^3 \theta [(3 \cos^3 \theta + \cos \theta) \cos 2\theta + i \operatorname{sen} 2\theta (5 \cos^2 \theta - 1)] B_6^2$$

Tabela III - Polinômios $T_{2\lambda x}^{2\lambda}$

cont.

$$T_{65}^4 = -\frac{11}{8} \operatorname{sen} \theta [(3 \cos^5 \theta + 10 \cos^3 \theta - 5 \cos \theta) \cos 4\psi + i 2 \operatorname{sen} 4\psi (5 \cos^4 \theta - 1)] B_6^4$$

$$T_{65}^6 = \frac{3}{8} \operatorname{sen} \theta [(\cos^5 \theta + 10 \cos^3 \theta + 5 \cos \theta) \cos 6\psi + i \operatorname{sen} 6\psi (5 \cos^4 \theta + 10 \cos^2 \theta + 1)] B_6^6$$

$$T_{66}^0 = \frac{231}{32} \operatorname{sen}^6 \theta B_6^0$$

$$T_{66}^2 = \frac{33}{32} \operatorname{sen}^4 \theta [(\cos^2 \theta + 1) \cos 2\psi + i 2 \operatorname{sen} 2\psi \cos \theta] B_6^2$$

$$T_{66}^4 = \frac{11}{32} \operatorname{sen}^2 \theta [(\cos^4 \theta + 6 \cos^2 \theta + 1) \cos 4\psi + i 4 \operatorname{sen} 4\psi (\cos^3 \theta + \cos \theta)] B_6^4$$

$$T_{66}^6 = \frac{1}{32} [(\cos^6 \theta + 15 \cos^4 \theta + 15 \cos^2 \theta + 1) \cos 6\psi + i 2 \operatorname{sen} 6\psi (3 \cos^5 \theta + 10 \cos^3 \theta + 3 \cos \theta)] B_6^6$$

BIBLIOGRAFIA - Ref.

- 1) Pryce, M.H.L., *Proc. Phys. Soc.* 163, 25 (1950)
- 2) Jackson, J.D., "Classical Electrodynamics", John Wiley & Sons, Inc. N.Y.-1967
- 3) Zeiger, H.J., and Pratt, G.W. "Magnetic Interactions in Solids"-Clarendon Press-Oxford-1973
- 4) Mizushima, M., "Quantum Mechanics of Atomic Spectra and Atomic Structure", W. A. Benjamin, Inc., N.Y.-1970
- 5) Hutchings, M.T., "Solid State Physics", vol. 16, pp. 227-273.
- 6) Stevens, K.W.H., *Proc. Phys. Soc.*, A65 (1952) London.
- 7) Bleaney, B., and Stevens, K.W.H., *Rept. Progr. Phys.* 16, 108 (1953).
- 8) Prather, J.L., "Atomic Energy Levels in Crystals", Nat. Bureau of Standards Mon. 19. § 1961 -
- 9) Rose, M.E., "Elementary Theory of Angular Momentum", John Wiley and Sons, Inc., N.Y. (1957)
- 10) Rodrigues, E., "Resumos da 28^a Reunião da SBPC-pg. 65, 216-2.1 (1976)
- 11) Kramers, H.A. *Proc. Acad. Sci. Amst.* 33 (1930) 1959
- 12) Van Vleck, J.H. and Penney, W.G., *Phil. Mag.* 17, 961 (1934)
- 13) Tinkham, M., "Group Theory and Quantum Mechanics", McGraw-Hill Book Co. N.Y. 1964
- 14) Watrins, G.D., *Phys. Rev.*, vol. 113, No 1, 1959.
- 15) Abragam, A. and Pryce, M.H.L., *Proc. Roy. Soc.* A205, 135 (1951)
- 16) Lacroix, R., *Helv. Phys. Acta* 30, 374
- 17) Abragam, A. and Bleaney, B. "Electron Paramagnetic Resonance of Transitions Ions- (1970) Clarendon Press-Oxford

Adicional

- a) Ingram, D.J.E., "Spectroscopy at Radio Microwave Frequencies" 2nd. Ed. Butterworths 1967-London
- b) Poo'le, C.P. Jr. and Farach, H.A., "The Theory of Magnetic Resonance", Wiley-Interscience 1972-N.Y.
- c) Edmonds, A.R. "Angular Momentum in Quantum Mechanics" Princeton University Press 1967
- d) Schlöfer, F.L. and Gliemann, G. "Basic Principles of Ligand Field Theory", Wiley-Interscience, N.Y. 1972
- e) Fockov, L.M., "Group Theory and its Physical Applications", The University of Chicago Press - 1966
- f) Landau, L. et Lifchitz, E., "Mécanique Quantique" Éds. Mir, Moscou, 1966
- g) Rohrig, R., *Phys. Lett.* 16, 20 (1965).
- h) Low, V. "Paramagnetic Resonance in Solids", Academic Press-N.Y. (1960)
- i) Carrington, A. & McLachlan, A.D., "Introduction to Magnetic Resonance", Harter Int. Ed. 1967
- j) Pake, G.E. and Estle, T.L., "The Physical Principles of Electron Paramagnetic Resonance"-W.A. Benjamin, Inc. 1973