1. <u>Efeitos de Campo Cristalino nos multipletos de Íons de Terras Raras</u>

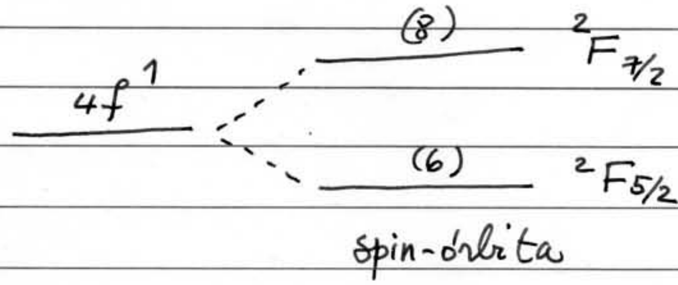
Caso do Ce^{+3} : $[Xe]\, 4f^1$

a) Spin-órbita : $\ell = 3$, $s = \frac{1}{2}$, ${}^2F$

Acoplamento : $\Gamma^{(3)} \times \Gamma^{(1/2)} = \Gamma^{(7/2)} + \Gamma^{(5/2)}$

$J = \frac{5}{2}, \frac{7}{2}$, ${}^2F_{5/2}$, ${}^2F_{7/2}$

3ª Regra de Hund $\Rightarrow$ Estado fundamental é ${}^2F_{5/2}$



b) Potencial cristalino com simetria $\mathcal{D}_R$ completa

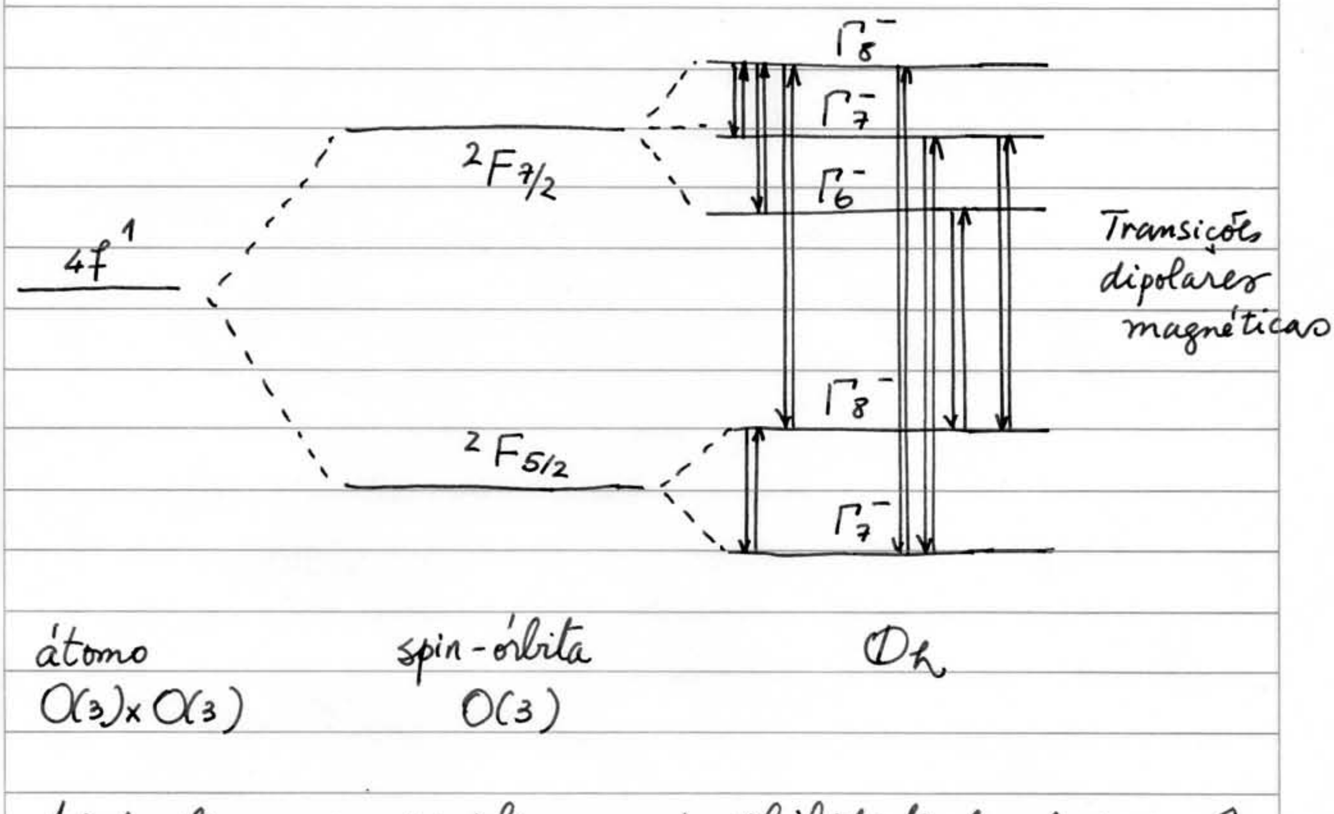
A paridade fica determinada pela função orbital 4f, que é de paridade negativa. Corresponderão, portanto a RI $\Gamma^{(-)}$ de $\mathcal{D}_R$. Como o momentum angular total é semi-inteiro, as únicas RI que aparecem, são de spin. Trabalhamos então com uma tabela reduzida do grupo $\mathcal{D}_R$:

$\bar{O}_h$	E	$\bar{E}$	$8C_3$	$8\bar{C}_3$	$6C_4$	$6\bar{C}_4$	$12C_2'$	$6C_2$	I
$E^{(-)}_{1/2}\ \Gamma_6^-$	2	-2	1	-1	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	0	-2
$E^{(-)}_{5/2}\ \Gamma_7^-$	2	-2	1	-1	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	0	-2
$G^{(-)}_{3/2}\ \Gamma_8^-$	4	-4	-1	1	0	0	0	0	-4
$\Gamma^{(5/2)-}$	6	-6	0	0	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	0	-6
$\Gamma^{(7/2)-}$	8	-8	1	-1	0	0	0	0	-8

Obtemos as decomposições:

$$\Gamma^{(5/2)-} = \Gamma_7^- + \Gamma_8^- = E^{(-)}_{5/2} + G^{(-)}_{3/2}$$

$$\Gamma^{(7/2-)} = \Gamma_6^- + \Gamma_7^- + \Gamma_8^- = E^{(-)}_{1/2} + E^{(-)}_{5/2} + G^{(-)}_{3/2}$$



Ainda temos que verificar a possibilidade de degenerescência extra por inversão temporal

Utilizamos o teste de Frobenius - Schur para as RI $\Gamma_6^-, \Gamma_7^-, \Gamma_8^-$ de O_h. Basta verificar o teste para o grupo $\overline{O}$ apenas:

$$\begin{aligned}
E &\xrightarrow{x^2} E \\
\overline{E} &\longrightarrow E \\
6C_2 &\longrightarrow 6\overline{E} \\
12C_2' &\longrightarrow 12\overline{E} \\
8C_3 &\longrightarrow 8\overline{C_3} \\
8\overline{C_3} &\longrightarrow 8\overline{C_3} \\
6C_4 &\longrightarrow 6C_2 \\
6\overline{C_4} &\longrightarrow 6C_2
\end{aligned}$$

As classes dos C_3 estão distribuidas como $4\{C_3, \overline{C_3}^2\} = 8C_3$, e $4\{\overline{C_3}\, C_3^2\} = 8\overline{C_3}$. Assim:

$$\overline{C_3}^2 = \overline{C_3}\,\overline{C_3} = C_3^2 \longrightarrow \overline{C_3}$$
$$\overline{C_4}^2 = \overline{C_4}\,\overline{C_4} = C_4^2 = C_2$$

Para o teste de Frobenius-Schur formamos:

$$\sum_{g\in G} \chi^{(i)}(g^2) = S^{(i)} = 2\chi^{(i)}(E) + 18\chi^{(i)}(\overline{E}) + 12\chi^{(i)}(C_2) + 16\chi^{(i)}(\overline{C_3})$$

e para representações de spin temos:

$$\chi(C_2) = 0, \quad \chi(\overline{E}) = -\chi(E),$$

assim

$$S^{(i)} = -16\chi^{(i)}(E) + 16\chi^{(i)}(\overline{C_3})$$

$$= -16\left[\chi^{(i)}(E) + \chi^{(i)}(C_3)\right]$$

spiral

Obtemos :

$$S^{(6)} = -16 \times 3 = -48 = -h ,$$
$$S^{(7)} = -16 \times 3 = -48 = -h ,$$
$$S^{(8)} = -16 \times 3 = -48 = -h ,$$

que no caso de spin semi-inteiro não significa degenerescência extra. Não existe contradição com o teorema de Kramers, pois este afirma que, tendo um número ímpar de elétrons, todos os níveis do sistema são no mínimo duplamente degenerados, o que é satisfeito no exemplo.

c) As transições dipolares elétricas estão proibidas. Estudamos as transições dipolares magnéticas, que não mudam a paridade. O operador de dipolo magnético transforma como a RI Γ_4^+ de O_h :

	$\bar{O}_h$	E	$\bar{E}$	$8C_3$	$8\bar{C}_3$	$6C_4$	$6\bar{C}_4$	$12C_2'$	$6C_2$	I	
T_{1g}	Γ_4^+	3	3	0	0	1	1	−1	−1	3	
	Γ_6^-	2	−2	1	−1	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	0	−2	
	Γ_7^-	2	−2	1	−1	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	0	−2	
	Γ_8^-	4	−4	−1	1	0	0	0	0	−4	
	$\Gamma_4^+ \times \Gamma_6^-$	6	−6	0	0	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	0	...	$\Gamma_6^- + \Gamma_8^-$
	$\Gamma_4^+ \times \Gamma_7^-$	6	−6	0	0	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	0		$\Gamma_7^- + \Gamma_8^-$
	$\Gamma_4^+ \times \Gamma_8^-$	12	−12	0	0	0	0	0	0		$\Gamma_6^- + \Gamma_7^- + 2\Gamma_8^-$

Transições proibidas: $\Gamma_6^- \rightleftarrows \Gamma_7^-$

permitidas: $\Gamma_6^- \rightleftarrows \Gamma_8^-$, $\Gamma_7^- \rightleftarrows \Gamma_8^-$, $\Gamma_6^- \rightleftarrows \Gamma_6^-$
$\Gamma_7^- \rightleftarrows \Gamma_7^-$, $\Gamma_8^- \rightleftarrows \Gamma_8^-$

Diagonais: $[\Gamma_6^- \times \Gamma_6^-] = \Gamma_4^+ = [\Gamma_7^- \times \Gamma_7^-]$, $[\Gamma_8^- \times \Gamma_8^-] = \Gamma_2^+ + 2\Gamma_4^+ + \Gamma_5^+$
todas permitidas

a) Potencial Cristalino

O potencial cristalino é expandido em funções esféricas que garantem a validez da equação de Laplace:

$$V_c(x,y,z) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{l} A_m^l \left(r^l Y_l^m(\theta,\varphi) \right).$$

Sabemos que $\psi_m^{(l)} = r^l Y_l^m(\theta,\varphi)$ são funções harmônicas e bases de representação do grupo $SO(3)$. Para o grupo O_h as rep. induzidas podem ser redutíveis. Pesquisamos na tabela (basta olhar para O); para as RI's de momentum angular inteiro:

	O	E	$8C_3$	$3C_2$	$6C_4$	$6C_2'$	
Γ_1	A_1	1	1	1	1	1	
Γ_2	A_2	1	1	1	-1	-1	
Γ_3	E	2	-1	2	0	0	
Γ_4	T_1	3	0	-1	1	-1	(x,y,z)
Γ_5	T_2	3	0	-1	-1	1	
	$l=1$	3	0	-1	1	-1	T_{1u}
	2	5	-1	1	-1	1	$E_g + T_{2g}$
	3	7	1	-1	-1	-1	$A_{2u} + T_{1u} + T_{2u}$
	4	9	0	1	1	1	$A_{1g} + E_g + T_{1g} + T_{2g}$

Assim, percebemos que a rep. idêntica A_{1g} aparece pela primeira vez para $l=4$. Agora queremos construir esse invariante (ver listagem anexa).

Testar a operação $C_4(z)$: $(x,y,z) \longrightarrow (y,-x,z)$

$$O_{C_4(z)}\, r^4 \begin{Bmatrix} Y_4^{-4} \\ Y_4^{-3} \\ Y_4^{-2} \\ Y_4^{-1} \\ Y_4^{0} \\ Y_4^{1} \\ Y_4^{2} \\ Y_4^{3} \\ Y_4^{4} \end{Bmatrix} = r^4 \begin{Bmatrix} Y_4^{-4} \\ -i\, Y_4^{-3} \\ -Y_4^{-2} \\ i\, Y_4^{-1} \\ Y_4^{0} \\ -i\, Y_4^{1} \\ -Y_4^{2} \\ +i\, Y_4^{3} \\ Y_4^{4} \end{Bmatrix}$$

Pela ação de $C_4(z)$, só ficam invariantes os harmônicos $(Y_4^0, Y_4^{\pm 4})$. Portanto o invariante tem que ser construído com eles (poderia ser mais restritivo ainda). Precisamos de mais operações. Operemos com um C_2' no plano $\perp$ ao eixo z:

escolhemos o C_2' que faz:

$$C_2' : (x,y,z) \longrightarrow (y,x,-z)$$

Resulta:

$$C_2'\, \Psi_4^4 = \Psi_{-4}^4 , \quad C_2'\, \Psi_{-4}^4 = \Psi_4^4 , \quad C_2'\, \Psi_0^4 = \Psi_0^4$$

Portanto o invariante terá a forma:

$$I = \Psi_0^4 + \alpha\left(\Psi_4^4 + \Psi_{-4}^4\right)$$

Para encontrar o coeficiente α, precisamos ainda de alguma outra operação. Seja esta $C_4(y)$:

$$C_4(y): (x,y,z) \longrightarrow (-z, y, x).$$

Como I será um invariante, deve satisfazer:

$$C_4(y)\, I = I, \qquad (*)$$

e para obter α basta encontrar em ambos lados de $(*)$, o coeficiente de um termo apenas. Resulta conveniente fazer isso para o termo z^4. Obtemos:

$$3\sqrt{1/64} + 2\alpha\sqrt{35/128} = 8\sqrt{1/64},$$

ou

$$2\alpha\sqrt{35/2} = 5 \Rightarrow \alpha = \sqrt{5/14}.$$

O invariante tem a forma:

$$I = Y_0^4 + \sqrt{5/14}\left(Y_4^4 + Y_{-4}^4\right).$$

Fazendo a álgebra e tirando uma constante multiplicativa $\left[\sqrt{9/4\pi} \times 20/\sqrt{64}\right]$, obtemos uma expressão completamente simetrizada nas coordenadas (x,y,z), como tem que ser para simetria cúbica:

$$I'(x,y,z) = (x^4+y^4+z^4) - (3/5)\, r^4,$$

onde $r^2 = x^2+y^2+z^2$. A função I' é harmônica:

$$\nabla^2 I' = 12(x^2+y^2+z^2) - \frac{3}{5}\cdot 5\cdot 4\cdot \frac{r^3}{r} = 0$$

$= 0 \Rightarrow$ satisfaz Laplace.

Outra possibilidade é aproveitar a informação das tabelas de carateres. Via Teorema de Unsöld, podemos formar invariantes de grau 4, usando bases quadráticas. Olhando a página 16 da tabela de Atkins et al., onde aparece o grupo O_h, encontramos bases quadráticas em duas RIs, de dim 2 e 3, E_g e T_{2g}, que correspondem ao espaço com $l=2$. Usamos aqui a base de E_g:

$$\left(2z^2-x^2-y^2,\ \sqrt{3}\,(x^2-y^2)\right).$$

Para o invariante (Unsöld) temos:

$$I = (2z^2-x^2-y^2)^2 + 3\,(x^2-y^2)^2 =$$

$$= 4\,(x^4+y^4+z^4) - 2\left[2\,(x^2z^2+z^2y^2+x^2y^2)\right]$$

$$= 4\,(x^4+y^4+z^4) - 2\left[(x^2+y^2+z^2)^2 - x^4 - y^4 - z^4\right]$$

$$= 2\,(x^4+y^4+z^4) - 2\,r^4.$$

Tomando o Laplaciano:

$$\nabla^2 I = 24\,r^2 - 40\,r^2 = -16\,r^2.$$

Note que: $\nabla^2 r^4 = 20\,r^2$

De maneira que obtemos um invariante de Laplaciano nulo, com:

$$J = I + \frac{16}{20} r^4 = I + \frac{4}{5} r^4$$

Resulta:

$$J = 2\left[(x^4+y^4+z^4) - r^4 + \frac{2}{5} r^4 \right]$$

$$= 2\left[(x^4+y^4+z^4) - \frac{3}{5} r^4 \right].$$

O fator 2 é acessório e multiplicamos por uma constante arbitraria A^4:

$$V_C(x, y, z) = A^4\left[(x^4+y^4+z^4) - \frac{3}{5} r^4 \right].$$

■

TAMOIO Boas Impressões

Cód. 1726

l) Calculamos agora elementos de matriz do potencial cristalino com simetria O_h, usando o método dos operadores equivalentes:

$$\hat{V}_c = A\left(\hat{J}_x^{\,4} + \hat{J}_y^{\,4} + \hat{J}_z^{\,4} - \frac{3}{5}\hat{J}^{\,4}\right)$$

Queremos calcular as energias dos níveis associados com o multipleto fundamental, isto é para as funções $|\Gamma_8^-, \mu\rangle$ e $|\Gamma_7^-, \nu\rangle$. Também queremos encontrar estas funções como combinações lineares das $|JM; LS\rangle$ do $^2F_{5/2}$. Este último espaço tem degenerescência 6.

Reescremos o potencial cristalino em termos dos operadores escadas $J_\pm$:

$$J_\pm = J_x \pm i J_y ,$$

ou inversamente:

$$J_x = \frac{1}{2}\left(J_+ + J_-\right)$$

$$J_y = \frac{1}{2i}\left(J_+ - J_-\right)$$

Assim obtemos:

$$J_x^4 + J_y^4 = \frac{1}{8}\left(J_+^4 + J_-^4 + J_+^2 J_-^2 + J_-^2 J_+^2 + J_+ J_- J_+ J_- + J_- J_+ J_- J_+ + J_+ J_-^2 J_+ + J_- J_+^2 J_-\right),$$

que é manifestamente hermiteano. O outro operador

$$J_z^4 - \frac{3}{5} J^4$$

é diagonal na representação $|JM;LS\rangle$. Para $^2F_{5/2}$, estas funções são:

$$|5/2\, M\rangle \;,\quad M = -5/2, -3/2, -\tfrac{1}{2}, \tfrac{1}{2}, \tfrac{3}{2}, \tfrac{5}{2}$$

Os únicos termos que não conservam o número M são

$$J_+^4 \;,\; J_-^4$$

$$J_+|JM\rangle = \sqrt{J(J+1) - M(M+1)}\;|J, M+1\rangle \;,\qquad J(J+1) = \tfrac{5}{2}\cdot\tfrac{7}{2} = \tfrac{35}{4}$$
$$J_-|JM\rangle = \sqrt{J(J+1) - M(M-1)}\;|J, M-1\rangle$$

com $\hbar \equiv 1$

$$J_+|5/2\, M\rangle = \sqrt{\tfrac{35}{4} - M(M+1)}\;|5/2, M+1\rangle$$

$$J_-|5/2\, M\rangle = \sqrt{\tfrac{35}{4} - M(M-1)}\;|5/2, M-1\rangle$$

$$J_-^2 J_+^2|JM\rangle = \sqrt{J(J+1) - M(M+1)}\sqrt{J(J+1) - (M+1)(M+2)}\;J_-^2|J, M+2\rangle$$

$$= \sqrt{J(J+1) - M(M+1)}\sqrt{J(J+1) - (M+1)(M+2)}\sqrt{J(J+1) - (M+2)(M+1)}\sqrt{J(J+1) - M(M+1)}\;|JM\rangle$$

$$= [J(J+1) - M(M+1)][J(J+1) - (M+1)(M+2)]\;|JM\rangle$$

$$J_+^2 J_-^2|JM\rangle = [J(J+1) - M(M-1)]^{1/2}[J(J+1) - (M-1)(M-2)]^{1/2}\;J_+^2|J, M-2\rangle$$
$$= [J(J+1) - M(M-1)][J(J+1) - (M-1)(M-2)]\;|J, M\rangle$$

$$J_+J_-J_+J_-|JM\rangle = [J(J+1) - M(M-1)]^{1/2}[J(J+1) - (M-1)M]^{1/2}\;J_+J_-|JM\rangle$$

$$= (J_+J_-)^2|JM\rangle = [J(J+1) - M(M-1)]^2\;|JM\rangle$$

$$J_-J_+J_-J_+|JM\rangle = (J_-J_+)^2|JM\rangle = [J(J+1) - M(M+1)]\;J_-J_+|JM\rangle$$
$$= [J(J+1) - M(M+1)]^2\;|JM\rangle$$

$$J_+ J_-^2 J_+ |JM\rangle = [J(J+1) - M(M+1)]\ J_+ J_- |JM\rangle$$
$$= [J(J+1) - M(M+1)][J(J+1) - M(M-1)]\ |JM\rangle$$

$$J_- J_+^2 J_- |JM\rangle = (J_- J_+)(J_+ J_-)|JM\rangle = [J(J+1) - M(M-1)] \cdot$$
$$\cdot [J(J+1) - M(M+1)]\ |JM\rangle$$

A ação dos seis operadores que conservam o número da:

$$[J(J+1) - M(M+1)][J(J+1) - (M+1)(M+2)] + [J(J+1) - M(M-1)][J(J+1) - (M-1)(M-2)]$$
$$+ [J(J+1) - M(M-1)]^2 + [J(J+1) - M(M+1)]^2 +$$
$$+ 2[J(J+1) - M(M-1)][J(J+1) - M(M+1)]$$
$$= 6J^2(J+1)^2 + J(J+1)\Big[-(M+1)(M+2) - M(M+1) - M(M-1) - (M-1)(M-2)$$
$$-2M(M-1) - 2M(M+1) - 2M(M+1) - 2M(M-1)\Big]$$
$$+ M(M+1)^2(M+2) + M(M-1)^2(M-2) + M^2(M-1)^2 + M^2(M+1)^2 + 2M^2(M-1)(M+1)$$
$$= 6J^2(J+1)^2 + J(J+1)\Big[-(M+1)(M+2) - (M-1)(M-2) - 5M(M+1) - 5M(M-1)\Big]$$
$$+ M(M+1)\Big[(M+1)(M+2) + M(M+1) + M(M-1)\Big] + M(M-1)\Big[(M-1)(M-2) + M(M-1)$$
$$+ M(M+1)\Big]$$
$$= 6J^2(J+1)^2 - J(J+1)\Big[12M^2 + 4\Big] + 6M^4 + 10M^2$$

e dividindo por 8:

$$\frac{3}{4}J^2(J+1)^2 - J(J+1)\left(\frac{3M^2+1}{2}\right) + \frac{3}{4}M^4 + \frac{5}{4}M^2.$$

e somando o outro termo diagonal com autovalor

$$M^4 - \frac{3}{5} J^2(J+1)^2 ,$$

obtemos os elementos diagonais (em unidades de A):

$$\frac{3}{20} J^2(J+1)^2 - J(J+1) \frac{3M^2+1}{2} + \frac{7}{4} M^4 + \frac{5}{4} M^2 \equiv R^{(J)}_{MM}$$

$$R_{\frac{5}{2}\frac{5}{2}} = R_{-\frac{5}{2}-\frac{5}{2}} = 1.25 = 1\tfrac{1}{4} = \frac{5}{4}$$

$$R_{\frac{3}{2}\frac{3}{2}} = R_{-\frac{3}{2}-\frac{3}{2}} = -10.75 = -10\tfrac{3}{4} = -\frac{43}{4}$$

$$R_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}} = R_{-\frac{1}{2}-\frac{1}{2}} = 4.25 = 4\tfrac{1}{4} = \frac{17}{4}$$

Os termos não diagonais vem do operador $\frac{1}{8}\left(J_+^4 + J_-^4\right)$

$$J_{\pm}^4 |JM\rangle = \left[J(J+1) - M(M\pm1)\right]^{1/2}\left[J(J+1) - (M\pm1)(M\pm2)\right]^{1/2} \cdot$$
$$\cdot \left[J(J+1) - (M\pm2)(M\pm3)\right]^{1/2}\left[J(J+1) - (M\pm3)(M\pm4)\right]^{1/2} |J, M\pm4\rangle$$

Assim o estado $|5/2\ M\rangle$ é misturado com $|5/2, M\pm4\rangle$ quando possível

M+4	M	M−4
×	5/2	−3/2
×	3/2	−5/2
×	1/2	×
×	−1/2	×
5/2	−3/2	×
3/2	−5/2	×

Os únicos termos não diagonais são $\langle 3/2 | V_c | -5/2 \rangle$

spiral

e $\langle 5/2 | V_c | -3/2 \rangle$ (e os seus complexos conjugados)

$$\langle 3/2 | V_c | -5/2 \rangle = \frac{A}{8} \langle \tfrac{3}{2} | J_+^4 | -5/2 \rangle$$

$$= \frac{A}{8} \left[\left(\frac{35}{4} - \frac{15}{4} \right) \left(\frac{35}{4} - \frac{3}{4} \right) \left(\frac{35}{4} + \frac{1}{4} \right) \left(\frac{35}{4} - \frac{3}{4} \right) \right]^{1/2}$$

$$= \frac{A}{8} \sqrt{\frac{20}{4} \cdot \frac{32}{4} \cdot \frac{36}{4} \cdot \frac{32}{4}} = \frac{A \cdot 8}{8} \sqrt{5 \cdot 9} = 3A\sqrt{5}$$

$$\langle 5/2 | V_c | -3/2 \rangle = \langle -3/2 | V_c | 5/2 \rangle^*$$

$$\langle -3/2 | V_c | 5/2 \rangle = \frac{A}{8} \langle -3/2 | J_-^4 | 5/2 \rangle$$

$$= \frac{A}{8} \left[\left(\frac{35}{4} - \frac{15}{4} \right) \left(\frac{35}{4} - \frac{3}{4} \right) \left(\frac{35}{4} + \frac{1}{4} \right) \left(\frac{35}{4} - \frac{3}{4} \right) \right]^{1/2}$$

$$= \frac{A}{8} \sqrt{\frac{20}{4} \cdot \frac{32}{4} \cdot \frac{36}{4} \; \frac{32}{4}} = 3A\sqrt{5}$$

A matriz do potencial cristalino tem o formato abaixo:

V_c	$\vert -5/2 \rangle$	$\vert -3/2 \rangle$	$\vert -1/2 \rangle$	$\vert 1/2 \rangle$	$\vert 3/2 \rangle$	$\vert 5/2 \rangle$
$\langle -5/2 \vert$	●	X	X	X	●	X
$\langle -3/2 \vert$	X	●	X	X	X	●
$\langle -1/2 \vert$	X	X	●	X	X	X
$\langle 1/2 \vert$	X	X	X	●	X	X
$\langle 3/2 \vert$	●	X	X	X	●	X
$\langle 5/2 \vert$	X	●	X	X	X	●

spiral

Reordenamos a matriz da maneira seguinte

$$
\begin{array}{c|cccccc}
 & |1/2\rangle & |-1/2\rangle & |3/2\rangle & |-5/2\rangle & |5/2\rangle & |-3/2\rangle \\
\hline
\langle 1/2| & \frac{17}{4}A & & & & & \\
\langle -1/2| & & \frac{17}{4}A & & & & \\
\langle 3/2| & & & -\frac{43}{4}A & 3A\sqrt{5} & & \\
\langle -5/2| & & & 3A\sqrt{5} & \frac{5}{4}A & & \\
\langle 5/2| & & & & & \frac{5}{4}A & 3A\sqrt{5} \\
\langle -3/2| & & & & & 3A\sqrt{5} & -\frac{43}{4}A
\end{array}
$$

Temos que diagonalizar apenas uma matriz 2×2. Sabemos também que um autovalor é duas vezes degenerado (nível Γ_7^-) e o outro é 4 vezes degenerado (Γ_8^-).

A equação secular é

$$\left(\frac{5}{4}A-\lambda\right)\left(-\frac{43}{4}A-\lambda\right)-45A^2=0$$

$$\lambda^2+\frac{38}{4}A\lambda-\frac{5\cdot 43}{16}A^2-45A^2=0$$

$$\lambda^2+\frac{38}{4}A\lambda-\frac{935}{16}A^2=0$$

Uma raiz é $\lambda_1=\frac{17}{4}A$, de maneira que o polinômio caraterístico pode ser fatorado como:

$$\left(\lambda - \frac{17}{4}A\right)\left(\lambda - x\right) = 0$$

$$\frac{17}{4}A\,x = -\frac{935}{16}A^2$$

$$x = -\frac{55}{4}A = \lambda_2$$

Comprovar:

$$\lambda_1 + \lambda_2 = \left(\frac{17}{4} - \frac{55}{4}\right)A = -\frac{38}{4}A \quad , \text{ OK!}$$

Logo obtemos:

$$\begin{cases} E_{\Gamma_8^-} = \frac{17}{4}A \\ E_{\Gamma_7^-} = -\frac{55}{4}A \end{cases} \Rightarrow \Delta E = 18A$$

Se $A>0$, Γ_7^- é o estado fundamental;
Se $A<0$, Γ_8^- é o estado fundamental

e)

ea) Γ_7^- : as funções de onda do dupleto são combinações lineares da forma

$$|\Gamma_7^-;1\rangle = \alpha\,|3/2\rangle + \beta\,|-5/2\rangle$$

$$|\Gamma_7^-;2\rangle = \gamma\,|-3/2\rangle + \delta\,|5/2\rangle$$

Para os coeficientes (α,β) temos:

$$-\frac{43}{4}A\alpha + 3A\sqrt{5}\beta = -\frac{55}{4}A\alpha$$

ou $\quad 3A\alpha + 3A\sqrt{5}\beta = 0 \Rightarrow \beta = -\frac{1}{\sqrt{5}}\alpha$

spiral

e normalizando :

$$\alpha^2\left(1+\frac{1}{5}\right) = \alpha^2\,\frac{6}{5} = 1 \Rightarrow \alpha = \sqrt{\frac{5}{6}}$$

$$\beta = -\frac{1}{\sqrt{6}}$$

$$\boxed{\begin{aligned} |\Gamma_7^-;1\rangle &= \sqrt{\frac{5}{6}}\,|5/2,3/2\rangle - \sqrt{\frac{1}{6}}\,|5/2,-5/2\rangle \\ |\Gamma_7^-;2\rangle &= \sqrt{\frac{5}{6}}\,|5/2,-3/2\rangle - \sqrt{\frac{1}{6}}\,|5/2,5/2\rangle \end{aligned}}$$

eb) Γ_8^- : para o quadrupleto temos :

$$|\Gamma_8^-;1\rangle = |5/2,1/2\rangle$$

$$|\Gamma_8^-;2\rangle = |5/2,-1/2\rangle$$

$$|\Gamma_8^-;3\rangle = a\,|5/2,3/2\rangle + b\,|5/2,-5/2\rangle$$

$$|\Gamma_8^-;4\rangle = a\,|5/2,-3/2\rangle + b\,|5/2,5/2\rangle ,$$

com

$$-\frac{43}{4}A\,a + 3A\sqrt{5}\,b = \frac{17}{4}Aa$$

$$3A\sqrt{5}\,b = \frac{60}{4}Aa = 15Aa$$

$$b = \sqrt{5}\,a$$

Normalização: $a^2(1+5) = 1 \Rightarrow a = \sqrt{\frac{1}{6}}\ ,\ b = \sqrt{\frac{5}{6}}$

isto é, para o quadrupleto temos:

$$\boxed{\begin{aligned}
|\Gamma_8^-;1\rangle &= |5/2, 1/2\rangle \\
|\Gamma_8^-;2\rangle &= |5/2, -1/2\rangle \\
|\Gamma_8^-;3\rangle &= \sqrt{\tfrac{1}{6}}\,|5/2, 3/2\rangle + \sqrt{\tfrac{5}{6}}\,|5/2, -5/2\rangle \\
|\Gamma_8^-;4\rangle &= \sqrt{\tfrac{1}{6}}\,|5/2, -3/2\rangle + \sqrt{\tfrac{5}{6}}\,|5/2, 5/2\rangle
\end{aligned}}$$

spiral