

LEONARDO MARCHIORI

*Novas bases para cálculos de estruturas eletrônicas e parâmetros
espectroscópicos de compostos inorgânicos*

Monografia apresentada no Instituto de
Química, Universidade Estadual Paulista,
como parte dos requisitos para obtenção do
título de Bacharel em Química.

Orientador: Marco Aurélio Cebim

Araraquara
2017

FICHA CATALOGRÁFICA

M315n Marchiori, Leonardo
Novas bases para cálculos de estruturas eletrônicas e
parâmetros espectroscópicos de compostos inorgânicos /
Leonardo Marchiori. – Araraquara : [s.n.], 2017
56 f. : il.

Trabalho de conclusão (bacharelado) – Universidade
Estadual Paulista, Instituto de Química
Orientador: Marco Aurélio Cebim

1. Química quântica. 2. Orbitais atômicos. 3. Teoria de
campos (Física). 4. Espectroscopia atômica. 5. Estrutura
eletrônica. I. Título.

Elaboração: Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação
Biblioteca do Instituto de Química, Unesp, câmpus de Araraquara

LEONARDO MARCHIORI

Novas bases para cálculos de estruturas eletrônicas e parâmetros
espectroscópicos de compostos inorgânicos

Monografia apresentada no Instituto de
Química, Universidade Estadual Paulista,
como parte dos requisitos para obtenção do
título de Bacharel em Química.

Araraquara, 19 de dezembro de 2017.

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Marco Aurélio Cebim
Instituto de Química – UNESP, Araraquara



Prof.ª Dr.ª Marian Rosaly Davolos
Instituto de Química – UNESP, Araraquara



Prof. Dr. Sergio Roberto de Andrade Leite
Instituto de Química – UNESP, Araraquara

Dedico esta monografia primeiramente aos meus pais, Márcio Alexandre e Lucélia, por todo o suporte e apoio em meus estudos desde o começo da minha jornada acadêmica, que sempre estão me instruindo a ser o melhor que puder ser.

Dedico também ao meu professor, orientador e amigo, Cebim, por toda a paciência, motivação, empenho e apoio que me deu desde o meu primeiro semestre na faculdade, se dispondo a sempre me ajudar nas mais diversas dúvidas e devaneios.

Dedicatória também a muitos professores do Instituto de Química que me ajudaram a tomar um rumo, em especial ao professor Humberto Milagre pelos conselhos e apoio e a professora Vivian Vanessa França pelo incentivo na parte da física num geral.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer ao professor Marco Aurélio Cebim por me dar essa oportunidade de trabalho, que começou com uma mera dúvida e gerou um trabalho completo do qual me orgulho em ter participado e não poderia ter escolhido melhor orientador para tal.

Também merece estar aqui o atual mestrando Luís Felipe Bricks Bim, que durante todo o trabalho participou de muitas das discussões com ótimas ideias e também sempre disposto a ajudar.

RESUMO

Sabendo, de dados experimentais e teóricos, que o ambiente químico onde um átomo ou molécula está inserido exerce grande influência nas propriedades microscópicas e macroscópicas do sistema, é de grande importância conhecer a forma e intensidade que este ambiente químico afeta o átomo central. Nesta monografia foi apresentada, como uma prova de conceito, uma nova forma de separação da equação de Schrödinger para um átomo hidrogenóide confinado em um campo cristalino e o efeito de campos elétricos estáticos nesse sistema, que é uma primeira aproximação para o estudo dessa relação do efeito do ambiente químico e comportamento atômico. Essa aproximação foi feita utilizando-se do método hiperesférico adiabático juntamente com a teoria das perturbações, onde, além dos cálculos para a contribuição de cada ordem em energias e funções de onda, também foi estudado o tamanho da base, que seria utilizado para tal aproximação. A excentricidade da proposta, foi que a perturbação agora encontra-se aplicada à parte angular do sistema, e não a parte radial, como feito anteriormente. Isso resultou em curvas de potencial, que se mostraram sendo a perturbação na parte radial do sistema e, conseqüentemente, o fator que a modifica. Os resultados obtidos para essa aproximação coincidiram com o esperado, sendo satisfatórios, isso porque apesar das vantagens proporcionadas por essa nova separação, ainda é preciso ter em mente as desvantagens que estão inclusas na metodologia e na aproximação utilizada, fatores negativos que mesmo relevantes, não foram determinantes para barrar o progresso do trabalho, tornando possível essa análise e abordagem teórica do problema e proporcionando base para trabalhos futuros.

Palavras-chave: *Campo cristalino, método hiperesférico adiabático, átomo confinado, teoria das perturbações.*

ABSTRACT

From experimental and theoretical data, the atom's chemical environment implies in different system properties for both micro- and micro- scale and, for those reasons, it's essential understanding how it affects and the how much it transforms the main atom. In this monography are shown, as proof of concept, a new way to separate the Schrödinger's equation for hydrogen alike atoms confined in a crystal field and the effects caused by a static electrical field in this system, which's the first approach to study the correlation between chemistry environment and atomic behavior. This approach was made by the methodology of hiperspherical adiabatic approach herewith the perturbation theory that, besides the energy and wave functions calculations for each contributing order, was studied the base size which was utilized for this approach. The proposal eccentricity was made when the perturbation is applied to the angular part instead of the radial part, which is most common and have been dine before. That separation results in potential curves that turn out to be the perturbation in the radial part of the wave function of the system and, evidently, an important modifying factor. The obtained results for this approach goes with the expected, being satisfactory, that because even with the advantages provided by this new separation, it's still substantial keep in mind the down sides, but them were not determinant barriers to forbid the work, making future works possible with this analyses and theoretical approaches of the problem.

Keywords: *crystal field, hiperspherical adiabatic approach, confined atom, perturbation theory*

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fluxograma esquemático sobre o desenvolvimento da monografia.	13
Figura 2 – Representação das geometrias tetraédrica (Td) e octaédrica (Oh). Em azul são as cargas e em vermelho o átomo central.	22
Figura 3 - Análise da convergência de $U\mu(x)$, com $x = 3$ em relação à μ_{max}	25
Figura 4 - Análise da convergência de $U\mu(x)$, com $x = 4$ em relação à ℓ_{max}	26
Figura 5 - Análise da convergência de $U\mu(x)$, com $x = 5$ em relação à ℓ_{max}	26
Figura 6 - Análise dos potenciais $U\mu$, com $\ell_{max} = 10$ em relação a ordem do campo k	27
Figura 7 - Análise dos poços de potenciais, com $\ell_{max} = 10$ e $b = 0,01$ em relação a ordem do campo k	27
Figura 8 - Representação gráfica do orbital ns, não perturbado a esquerda e com a contribuição de primeira ordem a direita.	28
Figura 9 - Representação gráfica do orbital np, não perturbado a esquerda e com a contribuição de primeira ordem a direita.	29
Figura 10- Representação gráfica do orbital nd, não perturbado a esquerda e com a contribuição de primeira ordem a direita.	29
Figura 11 - Representação gráfica do orbital nf, não perturbado a esquerda e com a contribuição de primeira ordem a direita.	30
Figura 12 - Representação gráfica do orbital ng, não perturbado a esquerda e com a contribuição de primeira ordem a direita.	30
Figura 13 - Funções radiais considerando o campo estático que o sistema $ \mathcal{s}$ foi submetido, sendo (A) dipolar; (B) única carga, $NC = 1$ com destaque no pico de baixa intensidade; (C) geometria T_d , $NC = 4$; (D) geometria O_h , $NC = 6$	32

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Localização espacial das cargas em coordenadas esféricas para a geometria tetraédrica (Td), seguindo como referência o eixo z.	22
Tabela 2 - Localização espacial das cargas em coordenadas esféricas para a geometria octaédrica (Oh), seguindo como referência o eixo z.	23
Tabela 3: Valores da contribuição individual de cada $U\mu(x)$ quando a base tem tamanho $\ell_{max} = 10$	25
Tabela 4 – Contribuições em θ de primeira ordem para as funções de canal angular.	28
Tabela 5 – Parâmetros de campo para quando NC = 1. Todos os valores de q diferentes de zero são nulos.	31
Tabela 6 – Correções da energia para as funções de canal angular dependentes de NC do sistema.	31
Tabela 7 – Contribuições de primeira ordem na energia das perturbações associadas aos campos cristalinos.	31
Tabela 8 - Valores da contribuição individual de cada $U\mu(x)$ quando a base tem tamanho $\ell_{max} = 5$	46
Tabela 9 - Valores da contribuição individual de cada $U\mu(x)$ quando a base tem tamanho $\ell_{max} = 15$	46
Tabela 10 - Valores da contribuição individual de cada $U\mu(x)$ quando a base tem tamanho $\ell_{max} = 20$	46
Tabela 11 - Valores da contribuição individual de cada $U\mu(x)$ quando a base tem tamanho $\ell_{max} = 25$	47
Tabela 12 - Parâmetros de campo para quando NC = 4.	54
Tabela 13 - Parâmetros de campo para quando NC = 6.	55

SUMÁRIO

1. Introdução.....	11
2. Objetivo.....	13
3. Método de Cálculo	14
3.1. O potencial de campo cristalino	15
3.2. Separação Adiabática da função de onda	16
3.3. Curvas de potencial e funções de canal angular	18
3.3.1. Campo multipolar ao longo do eixo z	18
3.3.2. Campo cristalino.....	20
3.3.3 Geometrias O_h e T_d	21
3.4. Parte Radial	23
4. Resultados	25
5. Discussão.....	33
6. Conclusão	37
7. Referências	39
APÊNDICE A: Funções matemáticas	41
APÊNDICE B: Teoria das Perturbações	42
APÊNDICE C: Programas	48
APÊNDICE D: Parâmetros de campo cristalino	54

1. Introdução

Novos materiais introduzem cátions em ambientes químicos diferentes, que implicarão em diferentes propriedades espectroscópicas por terem diferentes comportamentos. Assim, conhecer a estrutura eletrônica destes sistemas e principalmente o efeito do ambiente químico nos níveis de energia e nas transições eletrônicas entre estes níveis é fundamental para interpretação de resultados experimentais e caracterização, para então planejar e construir de novos materiais¹.

Cátions polivalentes de metais de transição e principalmente os cátions trivalentes de lantanídeos são os protagonistas de muitos materiais magnéticos e luminescentes. Suas propriedades espectroscópicas definem uma gama de aplicações que vão desde simples lâmpadas de iluminação² até detectores de radiações de altíssima energia³. Com a nanotecnologia, a produção de materiais avançados, conformados não só como nanopartículas⁴, mas como filmes finos⁵ e híbridos⁶ permite a associação de materiais com propriedades complementares, tais como óxidos inorgânicos e polímeros, resultando numa busca por sistemas mais complexos, mais eficientes e que combinem o maior número possível de propriedades.

As propriedades espectroscópicas desses cátions estão relacionadas com cálculos envolvendo campos cristalinos e campos ligantes⁷. O campo cristalino ou ligante é considerado uma perturbação e expandido em somas de campos multipolares, sendo que cada simetria ao redor do cátion central resultará numa combinação de diferentes componentes no campo multipolar. Uma vez que a posição atômica das cargas (no modelo das cargas pontuais) ou dos ligantes (em modelos mais sofisticados) seja conhecida, a forma do campo multipolar ao redor do íon central pode ser completamente determinada e cálculos perturbativos em relação ao cátion central podem ser obtidos, assim como todas as propriedades relacionadas a eles.

Os métodos de cálculos envolvendo campos cristalinos/ligantes podem ser divididos em duas vertentes (aproximações): fenomenológica e *ab initio*. Na primeira, é feito uso de expressões parametrizadas lineares de operadores, as quais são ajustadas para reproduzirem dados experimentais. Enquanto que na segunda, os cálculos são conduzidos a partir de princípios básicos, sem a utilização de nenhuma parametrização. Ambas as aproximações têm conseguido resultados importantes na descrição dos espectros de cátions trivalentes de lantanídeos nas mais diferentes matrizes. Além disso, grande parte do formalismo utilizado nesses cálculos se baseia em funções de onda monoelétrônicas e elementos de matriz de

operadores que envolvam funções de onda monoelétrônicas. Assim, o problema de se obter a estrutura eletrônica e as probabilidades de transição em cátions submetidos a campos cristalinos/ligantes está essencialmente relacionado ao problema da interação de campos multipolares perturbando níveis (configurações) hidrogenoides e as transições multipolares entre os níveis perturbados para determinar amplitudes de transição e forças de oscilador.

Em qualquer aproximação, a qualidade da função de onda utilizada é fundamental para a obtenção de resultados mais condizentes. Aproximações foram aplicadas com sucesso na determinação da estrutura eletrônica de sistema de poucos corpos fortemente correlacionados e na determinação de intensidades de transições eletrônicas envolvendo níveis de energia destes sistemas. A aproximação escolhida é o método hiperesférico adiabático, o qual foi introduzido por Fano⁸ para o tratamento da dinâmica eletrônica no átomo de hélio. Nesse método as coordenadas esféricas do sistema são redefinidas e passam a apresentar apenas uma variável radial (chamada de hiper-raio) sendo todas as demais compactas. A função de onda é separada adiabaticamente, dando origem a curvas de potencial para parte da interação elétron-elétron e uma parte radial da equação da Schrödinger que depende dessas curvas e está acoplada não adiabaticamente com as autofunções que geram as curvas de potencial. A quantidade de acoplamentos não adiabáticos considerados na determinação parte radial da função de onda determina limites inferiores e superiores para a energia, que pode ser obtida com precisão⁹.

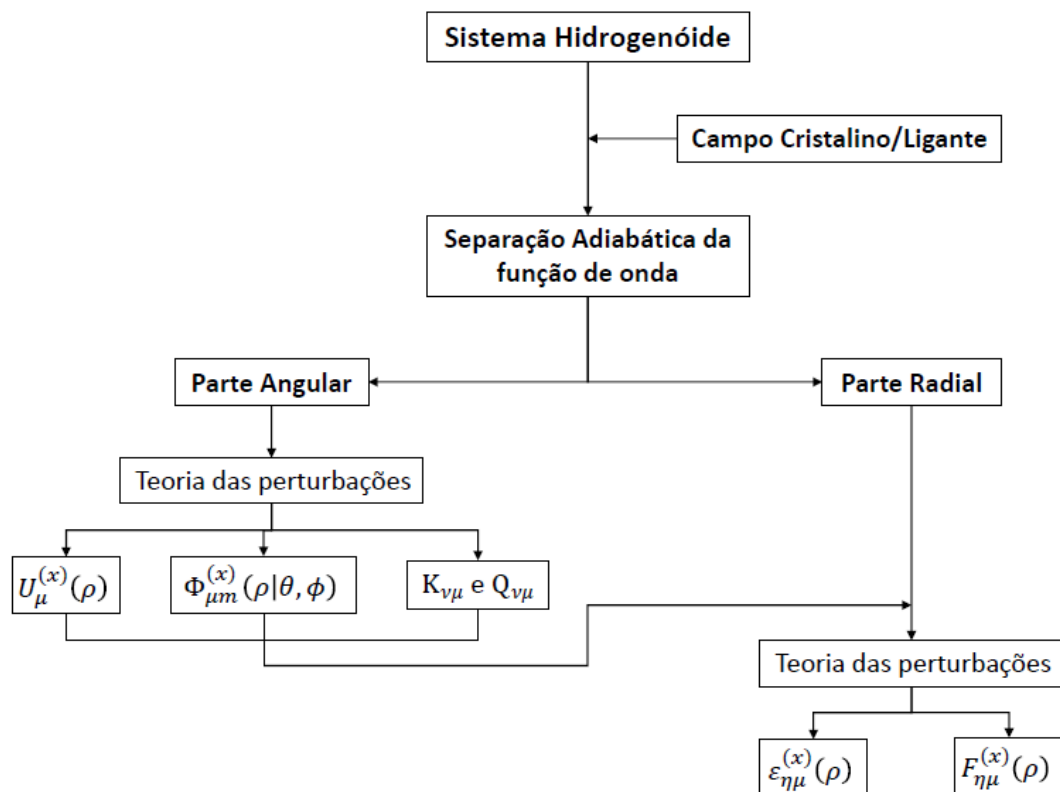
Os sistemas estudados são variados, sendo que abordagens diferenciadas e análises mais profundas podem surgir com estudos teóricos voltados para a espectroscopia de lantanídeos. Apesar de considerar a interação do ambiente químico com cátions metálicos uma perturbação, esse sistema pode apresentar fortes contribuições de correlação e covalência. Se o potencial associado ao ambiente químico for introduzido na parte angular da equação de Schrödinger de um sistema hidrogenoide, a função de onda total pode ser separada adiabaticamente num componente radial e um componente angular, que podem ser considerados polinômios associados de Legendre (ou harmônicos esféricos) modificados. Os autovalores desse novo operador angular formam curvas de potencial, que dependerão do valor médio de r^k ($\langle r^k \rangle$) e dependerão linearmente dos parâmetros de campo (B_{kq}). Como a separação adiabática não é analítica, a parte radial da equação de Schrödinger apresentará acoplamentos não adiabáticos. Apesar dessa complicação, o número de acoplamentos considerados leva a determinação de limites inferior e superior da energia exata do sistema, além de introduzir a visão intuitiva de curvas de potencial na interação entre sistemas atômicos e campos ligantes.

2. Objetivo

Construir novas bases para cálculos de estrutura eletrônica e parâmetros espectroscópicos de compostos inorgânicos, esquematizado na Figura 1. Os objetivos específicos são:

- Análise de sistemas hidrogenóides em campos cristalinos;
- Separação adiabática da função de onda do sistema hidrogenóide;
- Obtenção de curvas de potencial e funções de canal angular (funções angulares perturbadas) utilizando a teoria das perturbações;
- Obtenção das energias e funções de onda radiais pela teoria das perturbações

Figura 1 - Fluxograma esquemático sobre o desenvolvimento da monografia.



3. Método de Cálculo

Considerando um sistema hidrogenóide confinado em um campo cristalino, tem-se a equação (1) que é a equação de Schrödinger não relativística independente do tempo, escrita como

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 - \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \frac{Z}{r} + \sum_{\lambda=1}^{NC} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \frac{Q_\lambda}{|\vec{r} - \vec{R}_\lambda|} - E \right] \Psi(r, \theta, \phi) = 0, \quad (1)$$

tem-se que a equação (2) refere-se ao termo potencial do campo cristalino da equação (1)

$$v(NC, \vec{r}) = \sum_{\lambda=1}^{NC} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \frac{Q_\lambda}{|\vec{r} - \vec{R}_\lambda|} \quad (2)$$

onde ∇^2 é o operador Laplaciano¹⁰, descrito pela equação (3) abaixo

$$\nabla^2 \equiv \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \cot \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right), \quad (3)$$

utilizando-se da substituição da parte angular do Laplaciano por L^2 , obteremos a equação (4) que, substituída na equação (3) possibilita a simplificação da mesma, resultando na equação (5).

$$L^2 \equiv - \left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \cot \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right), \quad (4)$$

$$\nabla^2 \equiv \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{L^2}{r^2}. \quad (5)$$

Reescrevendo a equação (5) na equação (1), teremos a equação (6).

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{L^2}{r^2} \right) - \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \frac{Z}{r} + \sum_{\lambda=1}^{NC} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \frac{Q_\lambda}{|\vec{r} - \vec{R}_\lambda|} - E \right] \Psi(r, \theta, \phi) = 0, \quad (6)$$

substituindo os valores de \vec{r} e \vec{R}_λ por variáveis adimensionais dependentes do raio atômico de Bohr (a_0), equações (7) e (8) respectivamente, teremos

$$r = \rho a_0, \quad (7)$$

$$R_\lambda \rightarrow R_\lambda a_0, \quad (8)$$

multiplicando a equação (6) por $\frac{\mu}{\hbar^2}$, permite simplificações, e as constantes que acompanham a energia, podem ser resumidas à energia de Hartree (E_h). Utilizando, portanto, a substituição da energia por ϵ , representado na equação (9), obtém-se a equação (10).

$$\epsilon = \frac{E}{E_h}, \quad (9)$$

$$\left[-\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} - \frac{L^2}{\rho^2} \right) - \frac{Z}{\rho} + \sum_{\lambda=1}^{NC} \frac{Q_\lambda}{|\vec{\rho} - \vec{R}_\lambda|} - \epsilon \right] \Psi(\rho, \theta, \phi) = 0. \quad (10)$$

Fazendo a substituição mostrada na equação (11) do termo potencial de interação com NC cargas, resulta na equação (12)

$$v(NC, \vec{\rho}) = \sum_{\lambda=1}^{NC} \frac{Q_\lambda}{|\vec{\rho} - \vec{R}_\lambda|}, \quad (11)$$

$$\left[-\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} - \frac{L^2}{\rho^2} \right) - \frac{Z}{\rho} + v(NC, \vec{\rho}) - \epsilon \right] \Psi(\rho, \theta, \phi) = 0. \quad (12)$$

3.1. O potencial de campo cristalino

Desenvolvendo o termo em questão na equação (11), de energia potencial de NC cargas, para o caso, pôde-se aplicar do teorema das expansões¹¹, obtendo a equação (13).

$$v(\vec{R}_\lambda, \vec{\rho}) = \sum_{\lambda=1}^{NC} \sum_{k=0}^{+\infty} \sum_{q=-k}^k \left(\frac{4\pi}{2k+1} \right) Q_\lambda \frac{r_{>}^k}{r_{<}^{k+1}} Y_{kq}^*(\theta_\lambda, \phi_\lambda) Y_{kq}(\theta, \phi), \quad (13)$$

onde Q_λ é o valor de cada carga λ e as funções $Y_{kq}(\theta, \phi)$ e $Y_{kq}^*(\theta_\lambda, \phi_\lambda)$ são os harmônicos esféricos, que definem o comportamento do elétron e da carga. É razoável considerar que o valor médio de R_λ é maior que o valor médio de ρ ,¹ a equação (13) se simplifica em (14).

$$v(\vec{R}_\lambda, \vec{\rho}) = \sum_{\lambda=1}^{NC} \sum_{k=0}^{+\infty} \sum_{q=-k}^k \left(\frac{4\pi}{2k+1} \right) Q_\lambda \frac{\rho^k}{R_\lambda^{k+1}} Y_{kq}^*(\theta_\lambda, \phi_\lambda) Y_{kq}(\theta, \phi), \quad (14)$$

que pode ainda ser reescrita de forma a separar a contribuição da carga (primeiro termo entre colchetes) e a contribuição do elétron (segundo termo), como feito na equação (15).

$$v(\vec{R}_\lambda, \vec{\rho}) = \sum_{\lambda=1}^{NC} \sum_{k=0}^{+\infty} \sum_{q=-k}^k \left[\sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} Q_\lambda \frac{Y_{kq}^*(\theta_\lambda, \phi_\lambda)}{R_\lambda^{k+1}} \right] \left[\sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} Y_{kq}(\theta, \phi) \rho^k \right]. \quad (15)$$

Utilizando a relação (16)¹⁰, transforma-se a equação (15) na equação (17).

$$Y_{kq}^*(\theta_\lambda, \phi_\lambda) = (-1)^q Y_{k-q}(\theta_\lambda, \phi_\lambda), \quad (16)$$

$$v(\vec{R}_\lambda, \vec{\rho}) = \sum_{\lambda=1}^{NC} \sum_{k=0}^{+\infty} \sum_{q=-k}^k \left[\sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} Q_\lambda \frac{(-1)^q Y_{k-q}(\theta_\lambda, \phi_\lambda)}{R_\lambda^{k+1}} \right] \left[\sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} Y_{kq}(\theta, \phi) \rho^k \right]. \quad (17)$$

A contribuição das cargas λ é uma constante (\vec{R}_λ é constante). Assim, definem-se $B_{kq}(\lambda)$, como expressa na equação (18). Em função dos parâmetros de campo cristalino (18) a equação (16) torna-se,

$$B_{kq}(\lambda) = (-1)^q \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} Q_\lambda \frac{Y_{k-q}(\theta_\lambda, \phi_\lambda)}{R_\lambda^{k+1}}, \quad (18)$$

$$\nu(NC, \vec{\rho}) = \sum_{\lambda=1}^{NC} \sum_{k=0}^{+\infty} \sum_{q=-k}^k B_{kq}(\lambda) \left[\sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} Y_{kq}(\theta, \phi) \rho^k \right]. \quad (19)$$

Porém, $B_{kq}(\lambda)$ depende de harmônicos esféricos, o que o faz poder assumir valores imaginários para quaisquer $q \neq 0$, sendo assim, cabem as condições descritas nas expressões (20), (21) e (22) para esta função ser sempre real. Essas expressões são permitidas devido ao primeiro princípio da mecânica quântica¹.

$$B_{kq}(\lambda) = \frac{1}{\sqrt{2}} [B_{kq}(\lambda) + B_{k-q}(\lambda)], \text{ para } q > 0, \quad (20)$$

$$B_{kq}(\lambda) = \frac{i}{\sqrt{2}} [B_{k-q}(\lambda) - B_{kq}(\lambda)], \text{ para } q < 0, \quad (21)$$

$$B_{kq}(\lambda) = B_{k0}(\lambda), \text{ para } q = 0. \quad (22)$$

3.2. Separação Adiabática da função de onda

A separação adiabática⁸ para a função de onda é,

$$\Psi_\mu(\rho, \theta, \phi) = F_\mu(\rho) \Phi_\mu(\rho|\theta, \phi). \quad (23)$$

Aplicando na equação de Schrödinger, obtém-se

$$\left[-\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} - \frac{L^2}{\rho^2} \right) - \frac{Z}{\rho} + \nu(NC, \vec{\rho}) - \epsilon \right] F_\mu(\rho) \Phi_\mu(\rho|\theta, \phi) = 0. \quad (24)$$

Separando, a seguir, a parte radial da parte angular no operador, obter-se a equação (25).

$$\left[-\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \right) - \frac{Z}{\rho} + \frac{L^2 + 2\nu(NC, \vec{\rho})\rho^2}{2\rho^2} - \epsilon \right] F_\mu(\rho) \Phi_\mu(\rho|\theta, \phi) = 0. \quad (25)$$

A separação adiabática permite expressar a parte angular da equação de Schrödinger em termos do operador \hat{U} e das curvas de potencial $U_\mu(NC, \rho)$

$$\hat{U}(NC, \vec{\rho}) = L^2 + 2\nu(NC, \vec{\rho})\rho^2, \quad (26)$$

$$\hat{U}(NC, \vec{\rho}) \Phi_\mu(\rho|\theta, \phi) = U_\mu(NC, \vec{\rho}) \Phi_\mu(\rho|\theta, \phi). \quad (27)$$

Buscando a resolução dessa nova equação angular, $\hat{U}(\vec{\rho}, N)$, desenvolve-se o termo referente a tal substituindo a equação (26) na equação (27),

$$[L^2 + 2\nu(NC, \vec{\rho})\rho^2 - U_\mu(NC, \vec{\rho})] \Phi_\mu(\rho|\theta, \phi) = 0, \quad (28)$$

substituindo a equação (4) na equação (28), tem-se a equação (29) que pode ser simplificada para a equação (30), ou seja,

$$\left[-\left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \cot \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) + 2\nu(NC, \vec{\rho})\rho^2 - U_\mu(NC, \rho) \right] \Phi_\mu(\rho|\theta, \phi) = 0, \quad (29)$$

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \cot \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} - 2\nu(NC, \vec{\rho})\rho^2 + U_\mu(NC, \rho) \right] \Phi_\mu(\rho|\theta, \phi) = 0. \quad (30)$$

A separação da equação angular depende do tipo de campo elétrico em questão. Campos com contribuições em ϕ tornam a equação não separável, isso porque obtém-se um conjunto de equações diferenciais acopladas pelo potencial de campo cristalino. Portanto, a simplificação do campo cristalino para campos multipolares ao longo do eixo z torna a equação separável, pois o potencial dependerá apenas de ρ e θ .

Para analisar agora a parte radial da função, primeiramente deve ser feita a substituição da equação (26) na equação (25), substituição mostrada na equação (31)

$$\left[-\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \right) - \frac{Z}{\rho} + \frac{\hat{U}(NC, \vec{\rho})}{2\rho^2} - \epsilon \right] F_\mu(\rho) \Phi_\mu(\rho|\theta, \phi) = 0, \quad (31)$$

que, rearranjada, pode ser descrita como a equação (32).

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} + \frac{2Z}{\rho} - \frac{\hat{U}(NC, \vec{\rho})}{\rho^2} + 2\epsilon \right] F_\mu(\rho) \Phi_\mu(\rho|\theta, \phi) = 0. \quad (32)$$

Desenvolvendo-se (32)

$$\begin{aligned} & \left\{ [\Phi_\mu(\rho|\theta, \phi)] \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + \left[\frac{\partial \Phi_\mu(\rho|\theta, \phi)}{\partial \rho} \right] 2 \frac{\partial}{\partial \rho} + \left[\frac{\partial^2 \Phi_\mu(\rho|\theta, \phi)}{\partial \rho^2} \right] + [\Phi_\mu(\rho|\theta, \phi)] \frac{2}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} + \left[\frac{2 \partial \Phi_\mu(\rho|\theta, \phi)}{\partial \rho} \right] \right. \\ & \left. + [\Phi_\mu(\rho|\theta, \phi)] \frac{2Z}{\rho} - [\Phi_\mu(\rho|\theta, \phi)] \frac{U_\mu(\rho, N)}{\rho^2} + [\Phi_\mu(\rho|\theta, \phi)] 2\epsilon \right\} F_\mu(\rho) = 0, \end{aligned} \quad (33)$$

multiplicando a equação (33) por $\Phi_\nu^*(\rho|\theta, \phi)$, tem-se a equação (34).

$$\begin{aligned} & \sum_\nu \left\{ \Phi_\nu^*(\rho|\theta, \phi) [\Phi_\mu(\rho|\theta, \phi)] \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + \Phi_\nu^*(\rho|\theta, \phi) \left[\frac{\partial \Phi_\mu(\rho|\theta, \phi)}{\partial \rho} \right] 2 \frac{\partial}{\partial \rho} + \Phi_\nu^*(\rho|\theta, \phi) \left[\frac{\partial^2 \Phi_\mu(\rho|\theta, \phi)}{\partial \rho^2} \right] \right. \\ & + \Phi_\nu^*(\rho|\theta, \phi) [\Phi_\mu(\rho|\theta, \phi)] \frac{2}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} + \Phi_\nu^*(\rho|\theta, \phi) \left[\frac{2 \partial \Phi_\mu(\rho|\theta, \phi)}{\partial \rho} \right] \\ & + \Phi_\nu^*(\rho|\theta, \phi) [\Phi_\mu(\rho|\theta, \phi)] \frac{2Z}{\rho} - \Phi_\nu^*(\rho|\theta, \phi) [\Phi_\mu(\rho|\theta, \phi)] \frac{U_\mu(\rho, N)}{\rho^2} \\ & \left. + \Phi_\nu^*(\rho|\theta, \phi) [\Phi_\mu(\rho|\theta, \phi)] 2\epsilon \right\} F_\mu(\rho) = 0. \end{aligned} \quad (34)$$

Integrando a equação (34) por todo espaço e fazendo as simplificações mostradas em (35), (36) e (37)

$$\delta_{\nu\mu} = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \Phi_\nu^*(\rho|\theta, \phi) \Phi_\mu(\rho|\theta, \phi) \sin \theta d\theta d\phi, \quad (35)$$

$$K_{\nu\mu} = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \Phi_\nu^*(\rho|\theta, \phi) \frac{\partial \Phi_\mu(\rho|\theta, \phi)}{\partial \rho} \sin \theta d\theta d\phi = \left\langle \Phi_\nu(\rho|\theta, \phi) \left| \frac{\partial \Phi_\mu(\rho|\theta, \phi)}{\partial \rho} \right. \right\rangle, \quad (36)$$

$$Q_{\nu\mu} = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \Phi_\nu^*(\rho|\theta, \phi) \frac{\partial^2 \Phi_\mu(\rho|\theta, \phi)}{\partial \rho^2} \sin \theta d\theta d\phi = \left\langle \Phi_\nu(\rho|\theta, \phi) \left| \frac{\partial^2 \Phi_\mu(\rho|\theta, \phi)}{\partial \rho^2} \right. \right\rangle, \quad (37)$$

Rearranjando os termos,

$$\sum_{\nu} \left\{ \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} + \frac{2Z}{\rho} - \frac{U_{\mu}(\rho, N)}{\rho^2} + 2\epsilon + 2K_{\nu\mu} \left(\frac{\partial}{\partial \rho} + \frac{1}{\rho} \right) + Q_{\nu\mu} \right\} F_{\mu}(\rho) = 0 \quad (38)$$

3.3. Curvas de potencial e funções de canal angular

Para este tópico, foram estudados os casos para diferentes campos estáticos, o campo multipolar ao longo do eixo z , o campo produzido por uma única carga, o campo produzido por cargas em geometria tetraédrica (T_d) e octaédrica (O_h).

3.3.1. Campo multipolar ao longo do eixo z

Para a resolução do problema, primeiramente observa-se o caso mais simples, o caso do campo multipolar estático ao longo do eixo z , onde existe não existe carga em torno do átomo ($NC = 0$). Neste caso específico $q = 0$ e k define a ordem do campo (2^k), e o parâmetro do campo $B_{kq}(\lambda)$ torna-se a amplitude do campo multipolar, mas, para isso, o parâmetro precisa obedecer ao limite da equação (39), que quando é aplicado a equação (19), modifica-a gerando a equação (40)

$$\lim_{R_{\lambda} \rightarrow +\infty} B_{kq}(\lambda) = b, \quad (39)$$

$$\lim_{R_{\lambda} \rightarrow +\infty} \mathcal{V}(1, \vec{\rho}) \Rightarrow \mathcal{V}_k(\vec{\rho}) = b \left[\sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} Y_{k0}(\theta, \phi) \rho^k \right]. \quad (40)$$

Pela definição dos harmônicos esféricos, no qual são expressos em função dos polinômios associados de Legendre¹²,

$$Y_{kq}(\theta, \phi) = P_{kq}(\cos \theta) G_q(\phi), \quad (41)$$

$$\mathcal{V}_k(\vec{\rho}) = b \left[\sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} P_{k0}(\cos \theta) G_0(\phi) \rho^k \right], \quad (42)$$

onde a função $G_q(\phi)$ respeita as mesmas restrições das equações (20) e (21), mas para o caso de $q = 0$, a equação análoga à (22) para essa função pode ser escrita de acordo com o mostrado na equação (43). Sendo a equação (42) simplificada com essa consideração, obtém-se a equação (44).

$$G_0(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}, \quad (43)$$

$$v_k(\rho, \theta) = b \sqrt{\frac{2}{2k+1}} P_{k0}(\cos \theta) \rho^k. \quad (44)$$

Com estas simplificações, as curvas de potencial $U_\mu(NC, \rho)$ apresentadas na equação (28) tornam-se $U_\mu(NC, \rho)$ (45), onde o número de coordenação NC do campo cristalino foi substituído pela ordem k do campo multipolar considerado, isto é,

$$U_\mu(NC, \rho) \rightarrow U_\mu(k, \rho). \quad (45)$$

A equação angular então torna-se

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \cot \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} - 2v_k(\theta, \rho) \rho^2 + U_\mu(k, \rho) \right] \Phi_\mu(\rho|\theta, \phi) = 0. \quad (46)$$

Neste problema, a função $\Phi_\mu(\rho|\theta, \phi)$ pode ser expressa como um produto simples entre uma função em θ e a função hidrogenóide em ϕ , como na equação (47), mas sabendo também que a função hidrogenóide se apresenta como a equação (48), ou seja

$$\Phi_{\mu m}(\rho|\theta, \phi) = T_{\mu m}(\rho|\theta) g_m(\phi), \quad (47)$$

$$g_m(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi}, \quad (48)$$

onde são válidas as considerações nas equações (20), (21) e (22), para $g_m(\phi)$. Já para $T_{\mu m}(\rho|\theta)$, precisa-se considerar o limite apresentado na equação (49).

$$\lim_{\rho \rightarrow 0} T_{\mu|m|}(\rho|\theta) = P_{\mu|m|}(\cos \theta), \quad (49)$$

onde $P_{\mu|m|}(\cos \theta)$ é um polinômio associado de Legendre normalizado com $N_{\mu|m|}$, definidos no APÊNDICE A. Tendo em vista então a equação (49), podemos dizer então, que a equação (47) pode assumir a igualdade presente na equação (50).

$$\lim_{\rho \rightarrow 0} \Phi_{\mu m}(\rho|\theta, \phi) = Y_{\mu m}(\theta, \phi). \quad (50)$$

Portanto, considerando a equação (50) junto à (41) com a (43), a equação (46) poderá ser descrita como a equação (51).

$$\left[\frac{d^2}{d\theta^2} + \cot \theta \frac{d}{d\theta} + \frac{m^2}{\sin^2 \theta} - 2v_k(\rho, \theta) \rho^2 + U_\mu(k, \rho) \right] T_{\mu m}(\rho|\theta) = 0. \quad (51)$$

Esta equação (51) pode, então, ser resolvida numericamente. Outra opção é a obtenção de seus autovalores e autofunções através da teoria das perturbações. A separação adiabática da função de onda possibilita a obtenção de curvas de potencial relativas à uma configuração específica $|n\ell\rangle$.

Para calcular as curvas de potencial $U_\mu(k, \rho)$ e da parte em θ da função de onda $T_{\mu|m|}(\rho|\theta)$ pela teoria das perturbações referentes a equação (51), considera-se

$$U_\mu(k, \rho) = \sum_{x=0}^{+\infty} U_\mu^{(x)}(k, \rho), \quad (52)$$

$$T_{\mu|m|}(\rho|\theta) = \sum_{x=0}^{+\infty} T_{\mu|m|}^{(x)}(\rho|\theta), \quad (53)$$

onde x é a ordem da perturbação¹⁰. Aplicando-se a teoria das perturbações, as correções de primeira e segunda ordem em $U_\mu(k, \rho)$ e $T_{\mu|m|}(\rho|\theta)$ são,

$$U_\mu^{(1)}(k, \rho) = \left\langle T_{\mu|m|}^{(0)}(\rho|\theta) \left| -2v_k(\rho, \theta)\rho^2 \right| T_{\mu|m|}^{(0)}(\rho|\theta) \right\rangle, \quad (54)$$

$$T_{\mu|m|}^{(1)}(\rho|\theta) = \sum_{\mu \neq \mu'} \left[\frac{\left\langle T_{\mu'|m|}^{(0)}(\rho|\theta) \left| -2v_k(\rho, \theta)\rho^2 \right| T_{\mu|m|}^{(0)}(\rho|\theta) \right\rangle}{U_\mu^{(0)}(k, \rho) - U_{\mu'}^{(0)}(k, \rho)} \right] T_{\mu'|m|}^{(0)}(\rho|\theta), \quad (55)$$

$$U_\mu^{(2)}(k, \rho) = \sum_{\mu \neq \mu'} \left[\frac{\left| \left\langle T_{\mu'|m|}^{(0)}(\rho|\theta) \left| -2v_k(\rho, \theta)\rho^2 \right| T_{\mu|m|}^{(0)}(\rho|\theta) \right\rangle \right|^2}{U_\mu^{(0)}(k, \rho) - U_{\mu'}^{(0)}(k, \rho)} \right], \quad (56)$$

$$\begin{aligned} T_{\mu|m|}^{(2)}(\rho|\theta) &= \sum_v \sum_{\mu'} \left\{ \frac{\left\langle T_{\mu|m|}^{(0)}(\rho|\theta) \left| -2v_k(\rho, \theta)\rho^2 \right| T_{\mu'|m|}^{(0)}(\rho|\theta) \right\rangle \left\langle T_{v|m|}^{(0)}(\rho|\theta) \left| -2v_k(\rho, \theta)\rho^2 \right| T_{\mu'|m|}^{(0)}(\rho|\theta) \right\rangle}{\left[U_\mu^{(0)}(k, \rho) - U_{\mu'}^{(0)}(k, \rho) \right] \left[U_\mu^{(0)}(k, \rho) - U_v^{(0)}(k, \rho) \right]} \right. \\ &\quad \left. - \frac{\left\langle T_{\mu|m|}^{(0)}(\rho|\theta) \left| -2v_k(\rho, \theta)\rho^2 \right| T_{\mu|m|}^{(0)}(\rho|\theta) \right\rangle \left\langle T_{\mu'|m|}^{(0)}(\rho|\theta) \left| -2v_k(\rho, \theta)\rho^2 \right| T_{\mu|m|}^{(0)}(\rho|\theta) \right\rangle}{\left[U_\mu^{(0)}(k, \rho) - U_{\mu'}^{(0)}(k, \rho) \right]^2} \right\} T_{v|m|}^{(0)}(\rho|\theta). \end{aligned} \quad (57)$$

Observando os termos de primeira e segunda ordem, junto com seus termos seguintes (correções de ordem $x > 2$ estão no APÊNDICE B), se fez possível a formulação de uma equação geral para a energia potencial e para a função de onda de uma ordem x qualquer, equações (58) e (59) respectivamente.

$$U_\mu^{(x)}(k, \rho) = \left\langle T_{\mu|m|}^{(0)}(\rho|\theta) \left| H' \right| T_{\mu|m|}^{(x-1)}(\rho|\theta) \right\rangle \quad (58)$$

$$T_{\mu|m|}^{(x)}(\rho|\theta) = \sum_\omega \left\{ \frac{-\left\langle T_{\omega|m|}^{(0)}(\rho|\theta) \left| H' \right| T_{\mu|m|}^{(x-1)}(\rho|\theta) \right\rangle + \sum_{\gamma=1}^x \left\langle T_{\omega|m|}^{(0)}(\rho|\theta) \left| T_{\mu|m|}^{(x-1)}(\rho|\theta) \right\rangle U_\mu^{(\gamma)}}{\left[U_\omega^{(0)} - U_n^{(0)} \right]} \right\} T_{\omega|m|}^{(0)}(\rho|\theta), \quad (59)$$

Essas equações gerias foram utilizadas para fazer os cálculos utilizando o Programa 1 criado no software Maple® 15 e 17, APÊNDICE C.

3.3.2. Campo cristalino

Para um campo cristalino genérico, as funções de canal angular $\Phi_\mu(\rho|\theta, \phi)$ não são mais separáveis, portanto,

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \cot \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} - 2\nu(NC, \vec{\rho})\rho^2 + U_\mu(NC, \rho) \right] \Phi_\mu(\rho|\theta, \phi) = 0, \quad (60)$$

Seguindo os cálculos feitos para a energia potencial e a função de onda presentes na equação (60), têm-se considerações análogas para a parte do potencial e da função de onda da equação (51) em relação às perturbações. Para a perturbação de ordem zero, têm-se as equações (61) e (62) para as curvas de potencial e para a funções de canal angular, respectivamente.

$$U_\mu^{(0)}(NC, \rho) = U_\mu^{(0)}(NC, 0) = \mu(\mu + 1), \quad (61)$$

$$\Phi_{\mu m}^{(0)}(\rho|\theta, \phi) = \Phi_{\mu m}^{(0)}(0|\theta, \phi) = Y_{\mu m}(\theta, \phi), \quad (62)$$

Já para a primeira ordem, é obtido a equação (63) para a energia potencial e a equação (64) para a função de onda, e para a segunda ordem a equação (65) para a energia potencial. Essas equações, levando em consideração as equações (18) e (19), podem ser reescritas na forma das equações (66), (67) e (68).

$$U_\mu^{(1)}(NC, \rho) = \left\langle \Phi_{\mu m}^{(0)}(\rho|\theta, \phi) \left| -2\nu(NC, \vec{\rho})\rho^2 \right| \Phi_{\mu m}^{(0)}(\rho|\theta, \phi) \right\rangle, \quad (63)$$

$$\Phi_{\mu m}^{(1)}(\rho|\theta, \phi) = \sum_{\substack{\mu' \neq \mu \\ m' \neq m}} \left[\frac{\left\langle \Phi_{\mu' m'}^{(0)}(\rho|\theta, \phi) \left| -2\nu(NC, \vec{\rho})\rho^2 \right| \Phi_{\mu m}^{(0)}(\rho|\theta, \phi) \right\rangle}{U_\mu^{(0)}(NC, \rho) - U_{\mu'}^{(0)}(NC, \rho)} \right] \Phi_{\mu' m'}^{(0)}(\rho|\theta, \phi), \quad (64)$$

$$U_\mu^{(2)}(NC, \rho) = \sum_{\substack{\mu' \neq \mu \\ m' \neq m}} \left[\frac{\left| \left\langle \Phi_{\mu' m'}^{(0)}(\rho|\theta, \phi) \left| -2\nu(NC, \vec{\rho})\rho^2 \right| \Phi_{\mu m}^{(0)}(\rho|\theta, \phi) \right\rangle \right|^2}{U_\mu^{(0)}(NC, \rho) - U_{\mu'}^{(0)}(NC, \rho)} \right], \quad (65)$$

$$U_\mu^{(1)}(NC, \rho) = 2(-1)^{m+1} \sum_{\lambda=1}^{NC} \sum_{k=0}^{+\infty} \sum_{q=-k}^k B_{kq}(\lambda) \sqrt{(2\mu+1)(2\mu+1)} \begin{pmatrix} \mu & k & \mu \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mu & k & \mu \\ -m & q & m \end{pmatrix} \rho^{k+2}, \quad (66)$$

$$\begin{aligned} & \Phi_{\mu m}^{(1)}(\rho|\theta, \phi) \\ &= 2 \sum_{\substack{\mu' \neq \mu \\ m' \neq m}} \sum_{\lambda=1}^{NC} \sum_{k=0}^{+\infty} \sum_{q=-k}^k (-1)^{m'+1} \frac{B_{kq}(\lambda) \sqrt{(2\mu'+1)(2\mu+1)} \begin{pmatrix} \mu' & k & \mu \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mu' & k & \mu \\ -m' & q & m \end{pmatrix} \rho^{k+2}}{U_\mu^{(0)}(NC, \rho) - U_{\mu'}^{(0)}(NC, \rho)} Y_{\mu' m'}(\theta, \phi), \end{aligned} \quad (67)$$

$$U_\mu^{(2)}(NC, \rho) = 4 \sum_{\substack{\mu' \neq \mu \\ m' \neq m}} \sum_{\lambda=1}^{NC} \sum_{k=0}^{+\infty} \sum_{q=-k}^k \frac{(2\mu'+1)(2\mu+1) \left[B_{kq}(\lambda) \begin{pmatrix} \mu' & k & \mu \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mu' & k & \mu \\ -m' & q & m \end{pmatrix} \right]^2}{U_\mu^{(0)}(NC, \rho) - U_{\mu'}^{(0)}(NC, \rho)} \rho^{2k+4}. \quad (68)$$

3.3.3 Geometrias O_h e T_d

Considerando que as geometrias T_d e O_h são as mais comuns para compostos inorgânicos, em especial os que possuem o íon central como sendo um metal de transição, isso por terem o número de coordenação mais comumente quatro e seis, enquanto outros sólidos

inorgânicos, como os baseados em lantanídeos e actinídeos, possuem números de coordenação mais comuns como sendo sete, oito, nove e dez. Analisando então os sistemas tetraédrico e o sistema octaédrico, considerando-os como sendo ideais e com cargas equivalentes, a disposição espacial das cargas em cada uma dessas geometrias está representada na Figura 2, associada também às Tabela 1 e Tabela 2 onde são descritas as posições de cada carga em termo de coordenadas esféricas. Para tais representações, se considerou que $Q_\lambda = 1,0$ u.a. e $R_\lambda = 1,0$ u.a.

Figura 2 – Representação das geometrias tetraédrica (Td) e octaédrica (Oh). Em azul são as cargas e em vermelho o átomo central.

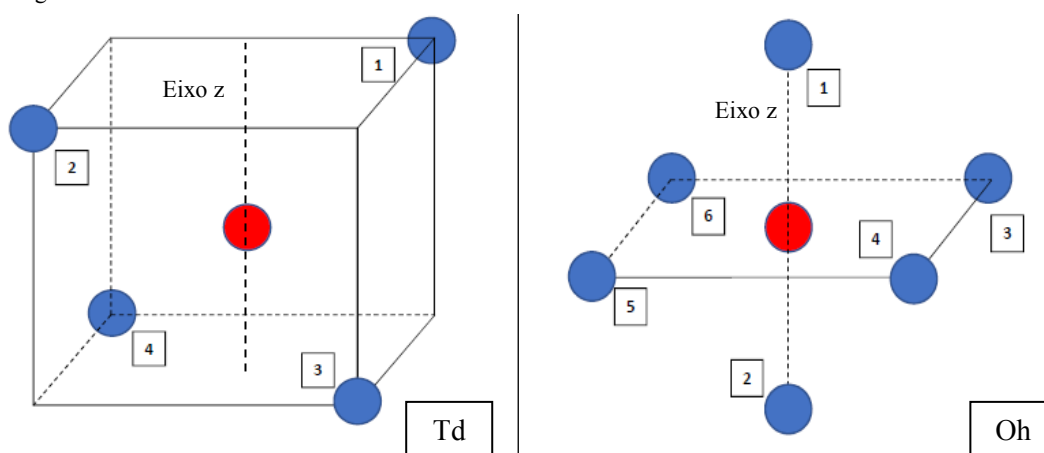


Tabela 1 - Localização espacial das cargas em coordenadas esféricas para a geometria tetraédrica (Td), seguindo como referência o eixo z.

Carga λ	θ / rad	ϕ / rad
1	$\frac{54,74\pi}{180}$	$\frac{\pi}{4}$
2	$\frac{54,74\pi}{180}$	$\frac{5\pi}{4}$
3	$\frac{125,26\pi}{180}$	$\frac{3\pi}{4}$
4	$\frac{125,26\pi}{180}$	$\frac{7\pi}{4}$

Tabela 2 - Localização espacial das cargas em coordenadas esféricas para a geometria octaédrica (Oh), seguindo como referência o eixo z.

Carga λ	θ / rad	ϕ / rad
1	0	0
2	π	0
3	$\frac{\pi}{2}$	$\frac{\pi}{4}$
4	$\frac{\pi}{2}$	$\frac{3\pi}{4}$
5	$\frac{\pi}{2}$	$\frac{5\pi}{4}$
6	$\frac{\pi}{2}$	$\frac{7\pi}{4}$

3.4. Parte Radial

Para fazer a análise da parte radial dessa função, precisa-se retomar a equação (32), que pode ser separada de forma a se evidenciar as aproximações possíveis, equação essa descrita pela (69) como

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} + \frac{2Z}{\rho} - \frac{U_\mu(NC, \vec{\rho})}{\rho^2} + 2\epsilon \right] F_\mu(\rho) + \sum_v \left[2K_{v\mu}(\rho) \left(\frac{\partial}{\partial \rho} + \frac{1}{\rho} \right) + Q_{v\mu}(\rho) \right] F_\mu(\rho) = 0. \quad (69)$$

A aproximação extremamente desacoplada $K_{v\mu} = Q_{v\mu} = 0$ (Extreme uncoupled adiabatic approach, EUAA); A aproximação desacoplada, onde considera-se apenas os acoplamentos diagonais K_{11} e Q_{11} (Uncoupled adiabatic approach, UAA) e a aproximação acoplada (Coupled adiabatic approach, CAA)⁹. No método hiperesférico adiabático as perturbações tornam-se as curvas de potencial e os acoplamentos.

$$-\frac{U_\mu(NC, \vec{\rho})}{\rho^2} + \sum_v \left[2K_{v\mu}(\rho) \left(\frac{\partial}{\partial \rho} + \frac{1}{\rho} \right) + Q_{v\mu}(\rho) \right]. \quad (70)$$

Sendo assim, pode-se escrever as perturbações de ordem (x) para a energia potencial do sistema 2ϵ e função de onda radial $F_{\eta\mu}(\rho)$. Sendo a ordem zero para cada um deles, respectivamente, a equação (71) e (72), define-se que

$$2\epsilon^{(0)} = -\frac{Z^2}{\eta^2}, \quad (71)$$

$$F_{\eta\mu}^{(0)}(\rho) = \mathcal{R}_{\eta\mu}(\rho), \quad (72)$$

onde η é análogo ao número quântico principal e $\mathcal{R}_{\eta\mu}$ a função radial para o átomo de hidrogênio, não perturbado. A correção de primeira ordem para a energia e a função radial é

$$2\epsilon^{(1)} = \left\langle F_{\eta\mu}^{(0)}(\rho) \left| -\frac{U_{\mu}(NC, \vec{\rho})}{\rho^2} + \sum_v \left[2K_{v\mu}(\rho) \left(\frac{\partial}{\partial \rho} + \frac{1}{\rho} \right) + Q_{v\mu}(\rho) \right] \right| F_{\eta\mu}^{(0)}(\rho) \right\rangle, \quad (73)$$

$$F_{\eta\mu}^{(1)}(\rho) = \sum_{\eta', \mu'} \frac{\left\{ -\left\langle F_{\eta'\mu'}^{(0)}(\rho) \left| -\frac{U_{\mu}(NC, \vec{\rho})}{\rho^2} + \sum_v \left[2K_{v\mu}(\rho) \left(\frac{\partial}{\partial \rho} + \frac{1}{\rho} \right) + Q_{v\mu}(\rho) \right] \right| F_{\eta\mu}^{(0)}(\rho) \right\rangle \right\}}{2\epsilon_{\eta\mu}^{(0)} - 2\epsilon_{\eta'\mu'}^{(0)}} F_{\eta'\mu'}^{(0)}(\rho). \quad (74)$$

A correção de segunda ordem na energia, é

$$2\epsilon^{(2)} = \left\langle F_{\eta\mu}^{(0)}(\rho) \left| -\frac{U_{\mu}(NC, \vec{\rho})}{\rho^2} + \sum_v \left[2K_{v\mu}(\rho) \left(\frac{\partial}{\partial \rho} + \frac{1}{\rho} \right) + Q_{v\mu}(\rho) \right] \right| F_{\eta\mu}^{(1)}(\rho) \right\rangle. \quad (75)$$

Para simplificar a escrita dessas equações, são consideradas as simplificações $\mathcal{K}_{\eta, v\mu}$ e $\mathcal{Q}_{\eta, v\mu}$ descritas pelas equações (76) e (77) respectivamente,

$$\mathcal{K}_{\eta, v\mu} = 2 \left\langle F_{\eta\mu}^{(0)}(\rho) \left| K_{v\mu}(\rho) \left(\frac{\partial}{\partial \rho} + \frac{1}{\rho} \right) \right| F_{\eta\mu}^{(0)}(\rho) \right\rangle, \quad (76)$$

$$\mathcal{Q}_{\eta, v\mu} = \left\langle F_{\eta\mu}^{(0)}(\rho) \left| Q_{v\mu}(\rho) \right| F_{\eta\mu}^{(0)}(\rho) \right\rangle, \quad (77)$$

onde a função $F_{\eta\mu}^{(1)}(\rho)$ pode ser descrita como uma combinação linear de funções de ordem zero, como descrito na equação (78), dependente de um coeficiente de mesma ordem dessa função de onda, $a_{\eta', \mu'}^{(1)}$ definido em (79). Permitindo então que a equação (75) pudesse ser reescrita utilizando as equações (76), (77), (78) e (79) de forma a simplificar os cálculos como mostra a equação (80) descrita a seguir

$$F_{\eta\mu}^{(1)}(\rho) = \sum_{\eta', \mu'} a_{\eta', \mu'}^{(1)} F_{\eta'\mu'}^{(0)}(\rho) \quad (78)$$

$$a_{\eta', \mu'}^{(1)} = \frac{\left\{ -\left\langle F_{\eta'\mu'}^{(0)}(\rho) \left| \frac{U_{\mu}(NC, \vec{\rho})}{\rho^2} \right| F_{\eta\mu}^{(0)}(\rho) \right\rangle + \sum_v [\mathcal{K}_{\eta, v\mu} + \mathcal{Q}_{\eta, v\mu}] \right\}}{2\epsilon_{\eta\mu}^{(0)} - 2\epsilon_{\eta'\mu'}^{(0)}} \quad (79)$$

$$2\epsilon^{(2)} = - \sum_{\eta', \mu'} \frac{\left\{ -\left\langle F_{\eta'\mu'}^{(0)}(\rho) \left| \frac{U_{\mu}(NC, \vec{\rho})}{\rho^2} \right| F_{\eta\mu}^{(0)}(\rho) \right\rangle + \sum_v [\mathcal{K}_{\eta, v\mu} + \mathcal{Q}_{\eta, v\mu}] \right\}}{2\epsilon_{\eta\mu}^{(0)} - 2\epsilon_{\eta'\mu'}^{(0)}} \left\{ \left\langle F_{\eta\mu}^{(0)}(\rho) \left| \frac{U_{\mu}(NC, \vec{\rho})}{\rho^2} \right| F_{\eta'\mu'}^{(0)}(\rho) \right\rangle + \sum_v [\mathcal{K}_{\eta', \mu', v\mu} + \mathcal{Q}_{\eta', \mu', v\mu}] \right\} \quad (80)$$

4. Resultados

Primeiramente foram feitos os cálculos de convergência da energia potencial de um campo multipolar, descrito na equação (51), com diferentes valores para o tamanho da base (ℓ_{max}) para os orbitais perturbados com $\mu = [0,4]$ e a ordem de perturbação (x) variando de $x = 0$ à $x = 5$ [equações (54), (56) e APÊNDICE B]. Alguns desses dados foram sintetizados na Tabela 3 abaixo, enquanto os demais estão no APÊNDICE B.

Tabela 3: Valores da contribuição individual de cada $U_{\mu}^{(x)}$ quando a base tem tamanho $\ell_{max} = 10$.

$k = 1$	Valores de contribuição $U_{\mu}^{(x)}/(b\rho^3)^x$					
	$x = 0$	$x = 1$	$x = 2$	$x = 3$	$x = 4$	$x = 5$
$\mu = 0$	0	0	$-\frac{2}{3}$	4,618 802 153 517 006 116 073 190 244 03 . 10^1	-3,165 442 128 672 593 340 338 693 308 45 . 10^3	2,150 671 753 290 107 120 663 846 016 31 . 10^5
$\mu = 1$	2	0	$\frac{2}{5}$	3,323 123 358 018 455 500 935 561 560 82 . 10^1	2,061 627 800 339 865 230 393 084 448 32 . 10^3	1,440 293 961 438 899 166 493 918 008 21 . 10^5
$\mu = 2$	6	0	$\frac{2}{21}$	6,119 563 874 302 509 430 684 941 104 28 . 10^0	1,180 540 955 213 201 271 904 999 962 66 . 10^2	4,727 131 117 179 264 582 053 691 781 25 . 10^3
$\mu = 3$	12	0	$\frac{2}{45}$	2,665 005 773 907 430 874 132 442 182 14 . 10^0	2,511 866 214 200 401 270 200 208 907 18 . 10^1	8,442 975 568 928 423 062 064 152 867 11 . 10^2
$\mu = 4$	20	0	$\frac{2}{77}$	1,499 456 938 581 131 355 541 270 733 10 . 10^0	8,317 235 137 658 383 452 016 766 304 31 . 10^0	2,566 623 115 303 802 902 675 240 219 63 . 10^2

Os dados dos demais tamanhos de base foram reunidos (um gráfico para cada ordem de perturbação), para facilitar a visualização, Figura 3 à Figura 5 a seguir.

Figura 3 - Análise da convergência de $U_{\mu}^{(x)}$, com $x = 3$ em relação à μ_{max} .

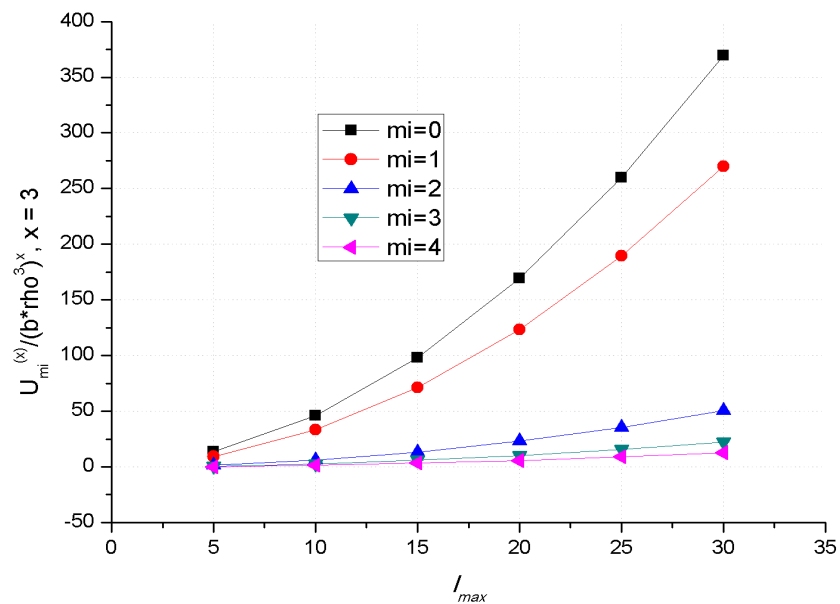


Figura 4 - Análise da convergência de $U_{\mu}^{(x)}$, com $x = 4$ em relação à ℓ_{max} .

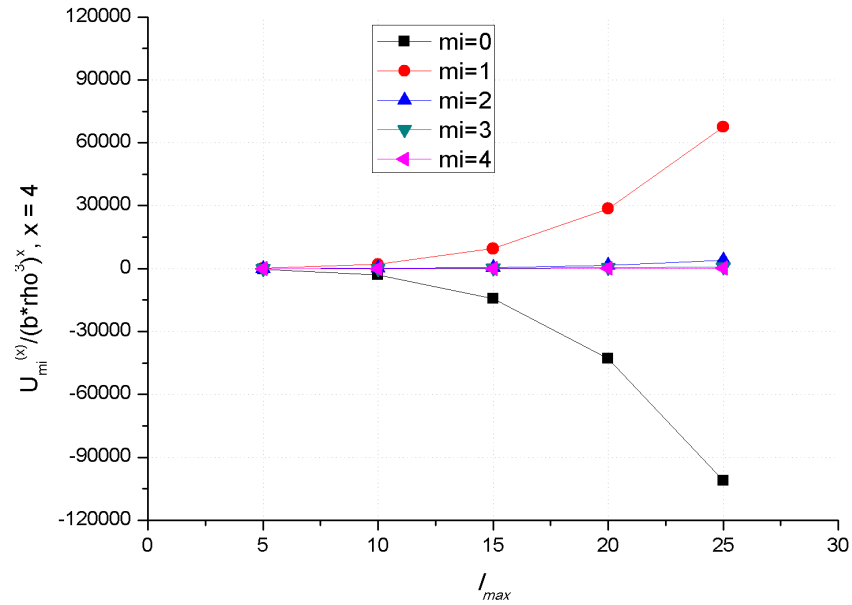
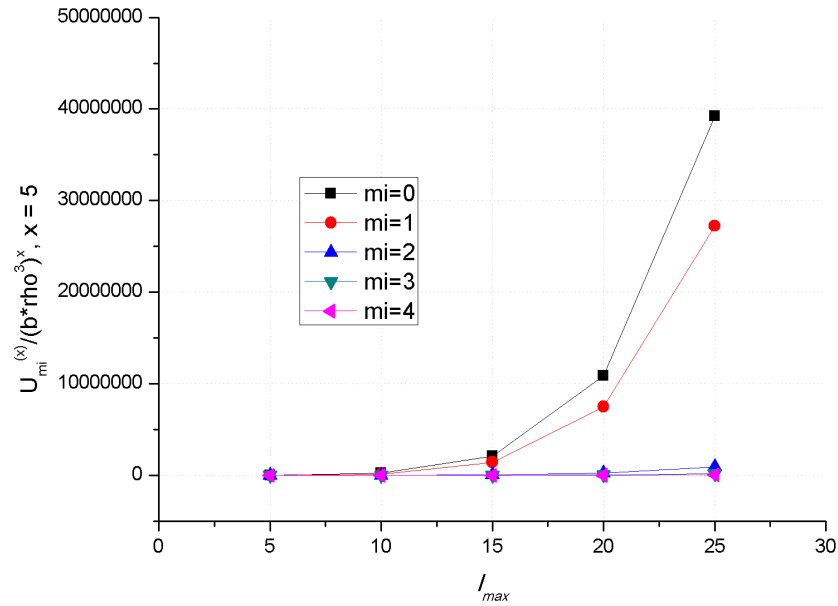


Figura 5 - Análise da convergência de $U_{\mu}^{(x)}$, com $x = 5$ em relação à ℓ_{max} .

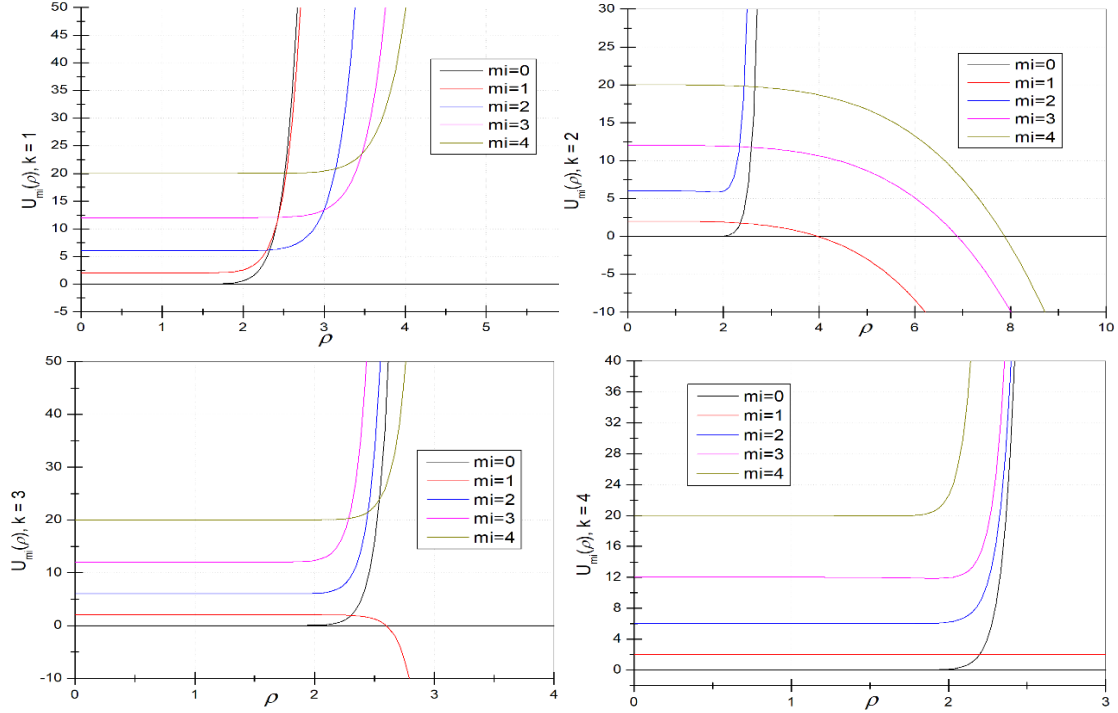


Além disso, como no limite $\rho \rightarrow 0$ as funções $T_{\mu m}(\rho|\theta)$ comportam-se como polinômios associados de Legendre, no qual os somatórios presentes na teoria das perturbações em relação a base completa $|\ell m\rangle$ tornam-se particularmente restrito a poucos termos, o que pode ser considerado uma alternativa ao problema de convergência do método.

Tendo escolhido um tamanho fixo para a base ($\ell_{max} = 10$), foi possível então plotar as curvas de potencial, permitindo observar o comportamento do potencial $U_{\mu}(k, \rho)$ em relação a variável radial ρ e também em relação a ordem do campo k ($k = [1, 4]$), isso considerando

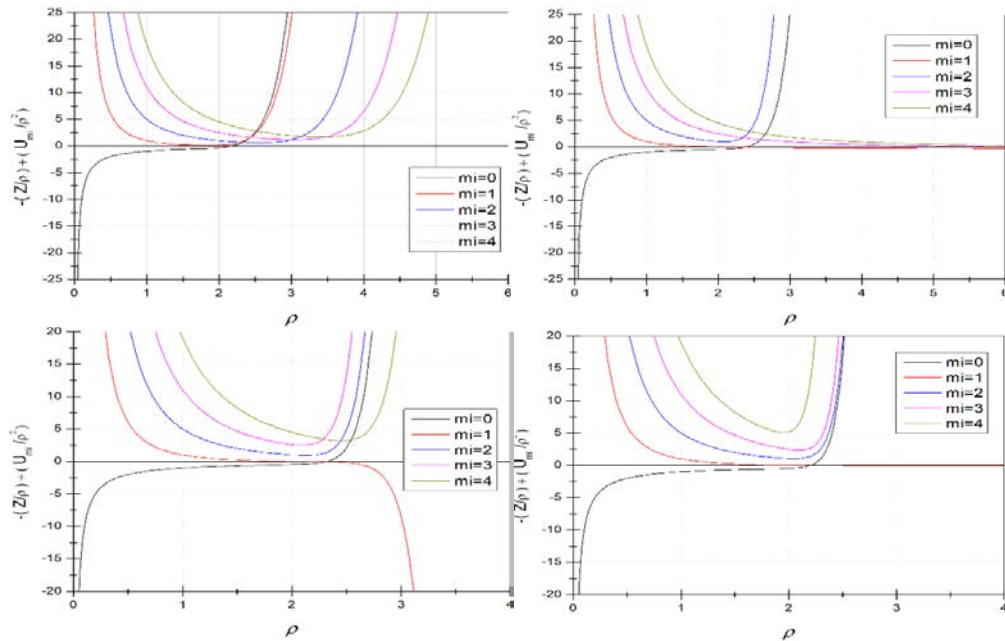
um valor aproximado para a amplitude de campo b como sendo $b = 0,01$. Para tais considerações, têm-se então a Figura 6.

Figura 6 - Análise dos potenciais U_μ , com $\ell_{max} = 10$ em relação a ordem do campo k .



Já para quando se trata do potencial completo para um sistema hidrogenóide em um campo cristalino, esse potencial será descrito por $-\frac{Z}{\rho} + \frac{U_\mu}{\rho^2}$, assim, portanto, as curvas de potencial, ou poços de potencial como são chamadas nesse caso, sofrem uma mudança que é representada na Figura 7,

Figura 7 - Análise dos poços de potenciais, com $\ell_{max} = 10$ e $b = 0,01$ em relação a ordem do campo k



Quando foram obtidas as equações de canal angular, também foram obtidas utilizando o Programa 2 (APÊNDICE C) contribuições de primeira (Tabela 4), segunda, terceira e até quarta ordem para elas, que não são apresentadas em tabelas devido ao seu tamanho, mas seus efeitos podem ser observados nas Figuras Figura 8 à **Erro! Fonte de referência não encontrada.** que representa em um gráfico essas funções de onda perturbadas.

Tabela 4 – Contribuições em θ de primeira ordem para as funções de canal angular.

Estado μ	$T_{\mu m }^{(x)}(\rho \theta)$	
	$x = 0$, (não perturbado)	$x = 1$
$\mu = 0$	$\frac{\sqrt{2}}{2}$	$0,0050000000001\sqrt{3}\rho^3 \cos(\theta)$
$\mu = 1$	$\frac{\sqrt{6} \cos(\theta)}{2}$	$0,001666666666\sqrt{6}\left(-\rho^3 + \frac{3}{2}\cos^2(\theta) - \frac{1}{2}\right)$
$\mu = 2$	$\frac{\sqrt{10}}{2}\left(\frac{3}{2}\cos^2(\theta) - \frac{1}{2}\right)$	$-0,0003333333333\sqrt{90}\rho^3 \cos(\theta)$ $+ 0,0001428571429\sqrt{490}\rho^3\left(\cos^3(\theta)\right.$ $\left. + \frac{3 \cos(\theta)}{2}(\cos(\theta) - 1)\right)$
$\mu = 3$	$\frac{\sqrt{14}}{2}\left(\cos^3(\theta) + \frac{3 \cos(\theta)}{2}(\cos^2(\theta) - 1)\right)$	$-0,0001428571429\sqrt{350}\rho^3\left(\frac{3}{2}\cos^2(\theta) - \frac{1}{2}\right)$ $+ 0,0007142857143\sqrt{14}\rho^3$ $+ 0,0001428571429\sqrt{490}\rho^3\left(4 \cos^4(\theta) - 3 \cos^2(\theta)\right.$ $\left. + \frac{3}{8}(\cos^2(\theta) - 1)^2\right)$
$\mu = 4$	$\frac{3\sqrt{2}}{2}\left(4 \cos^4(\theta) - 3 \cos^2(\theta)\right.$ $\left. + \frac{3}{8}(\cos^2(\theta) - 1)^2\right)$	$-0,0002380952381\sqrt{38}\rho^3\left(\cos^3(\theta)\right.$ $\left. + \frac{3 \cos(\theta)}{2}(\cos(\theta) - 1)\right) + 0,0001515151515\sqrt{242}\rho^3$ $+ 0,0001428571429\sqrt{490}\rho^3\left(6 \cos^5(\theta) - 5 \cos^3(\theta)\right.$ $\left. + \frac{15 \cos(\theta)}{8}(\cos^2(\theta) - 1)^2\right)$

Figura 8 - Representação gráfica do orbital ns , não perturbado a esquerda e com a contribuição de primeira ordem a direita.

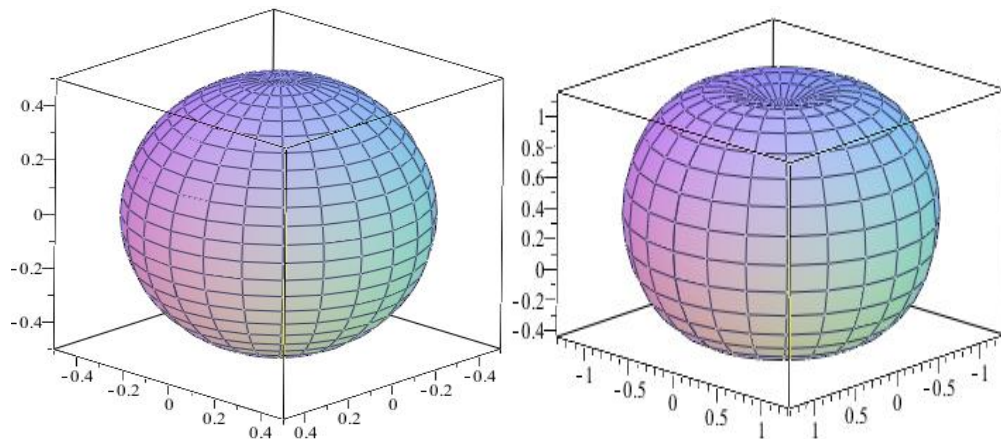


Figura 9 - Representação gráfica do orbital np , não perturbado a esquerda e com a contribuição de primeira ordem a direita.

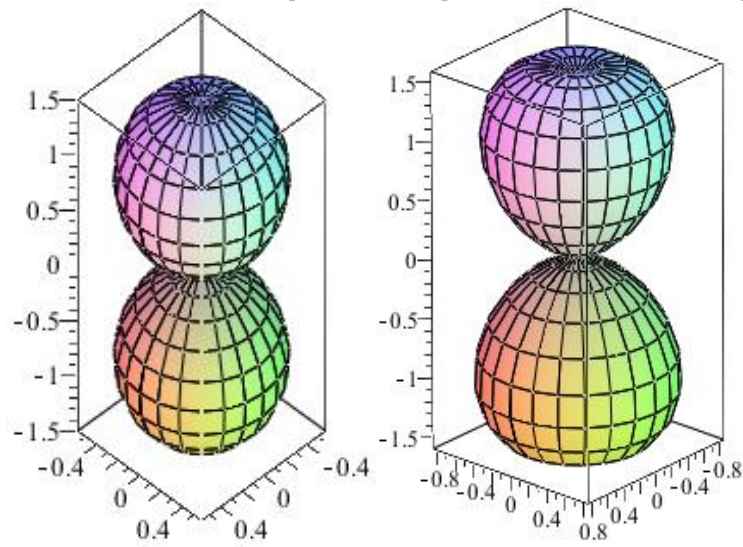


Figura 10- Representação gráfica do orbital nd , não perturbado a esquerda e com a contribuição de primeira ordem a direita.

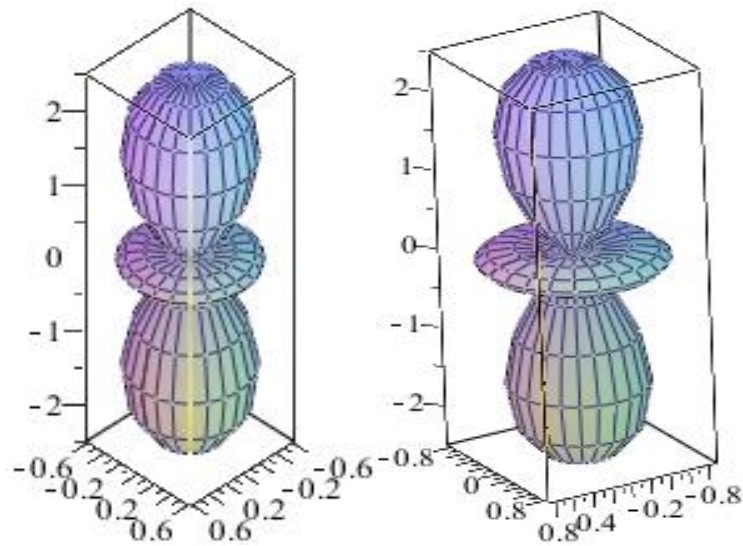


Figura 11 - Representação gráfica do orbital nf , não perturbado a esquerda e com a contribuição de primeira ordem a direita.

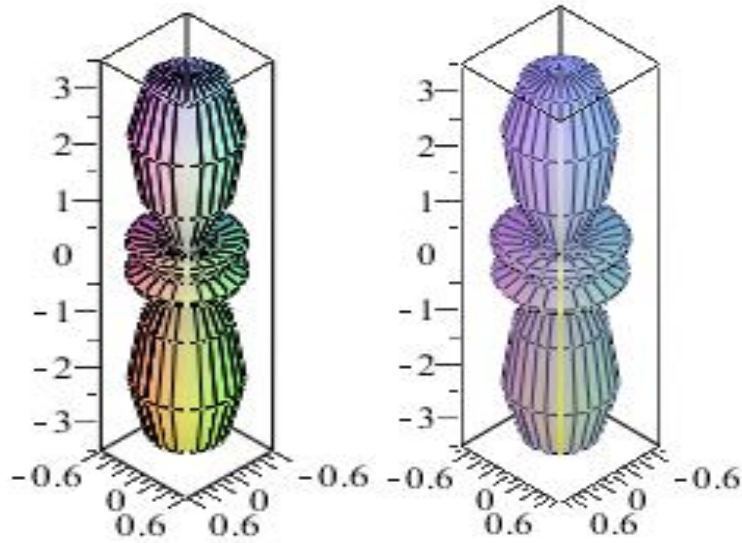
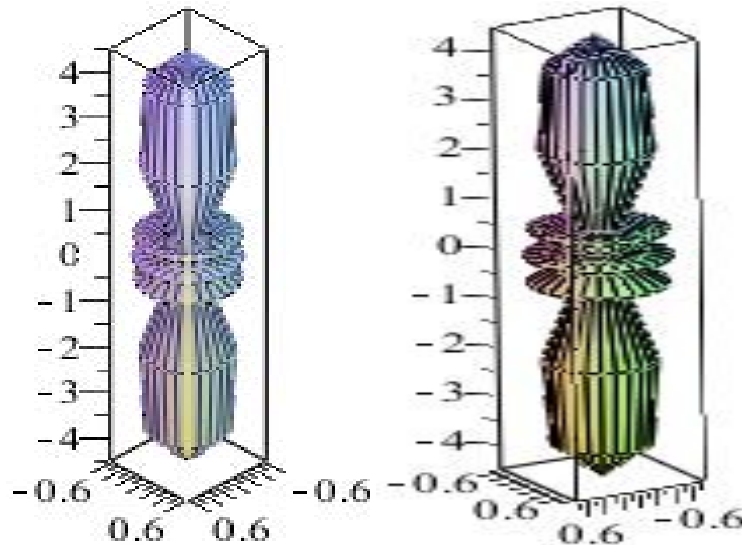


Figura 12 - Representação gráfica do orbital ng , não perturbado a esquerda e com a contribuição de primeira ordem a direita.



Juntamente com a definição das funções de canal angular, precisou-se também fazer uso de valores para os parâmetros de campo B_{kq} para que pudessem ser obtidas. Para as geometrias (carga única, T_d e O_h) estudadas foi feita a utilização de que todas as cargas obedecem às condições de $Q_\lambda = 1,0$ u.a. e $R_\lambda = 1,0$ u.a., para tais então, foram obtidas as Tabela 5, Tabela 12 e Tabela 13, enquanto as tabelas para demais quantidades de cargas podem ser obtidas pelo Programa 2.

Tabela 5 – Parâmetros de campo para quando $NC = 1$. Todos os valores de q diferentes de zero são nulos.

k	q	B_{kq}
0	0	1,000 000 000 000 000
1	0	1,000 000 000 000 000
2	0	0,999 999 999 999 999
3	0	0,999 999 999 999 999
4	0	1,000 000 000 000 000
5	0	1,000 000 000 000 000
6	0	0,999 999 999 999 999
7	0	0,999 999 999 999 999
8	0	0,999 999 999 999 999

Ao se fazer o cálculo da energia para as funções de canal angular, obtém-se as correções de primeira à quarta ordem, como representados na Tabela 6, mostrando que apenas o primeiro termo é não nulo e os demais são. Nela estão explicitados os casos com o número de cargas que foram estudados, obtidos com o Programa 2.

Tabela 6 – Correções da energia para as funções de canal angular dependentes de NC do sistema.

NC	1ª Ordem	2ª Ordem	3ª Ordem	4ª Ordem
$NC = 1$	$-2\rho^2$	0	0	0
$NC = 4$	$-8\rho^2$	0	0	0
$NC = 6$	$-12\rho^2$	0	0	0

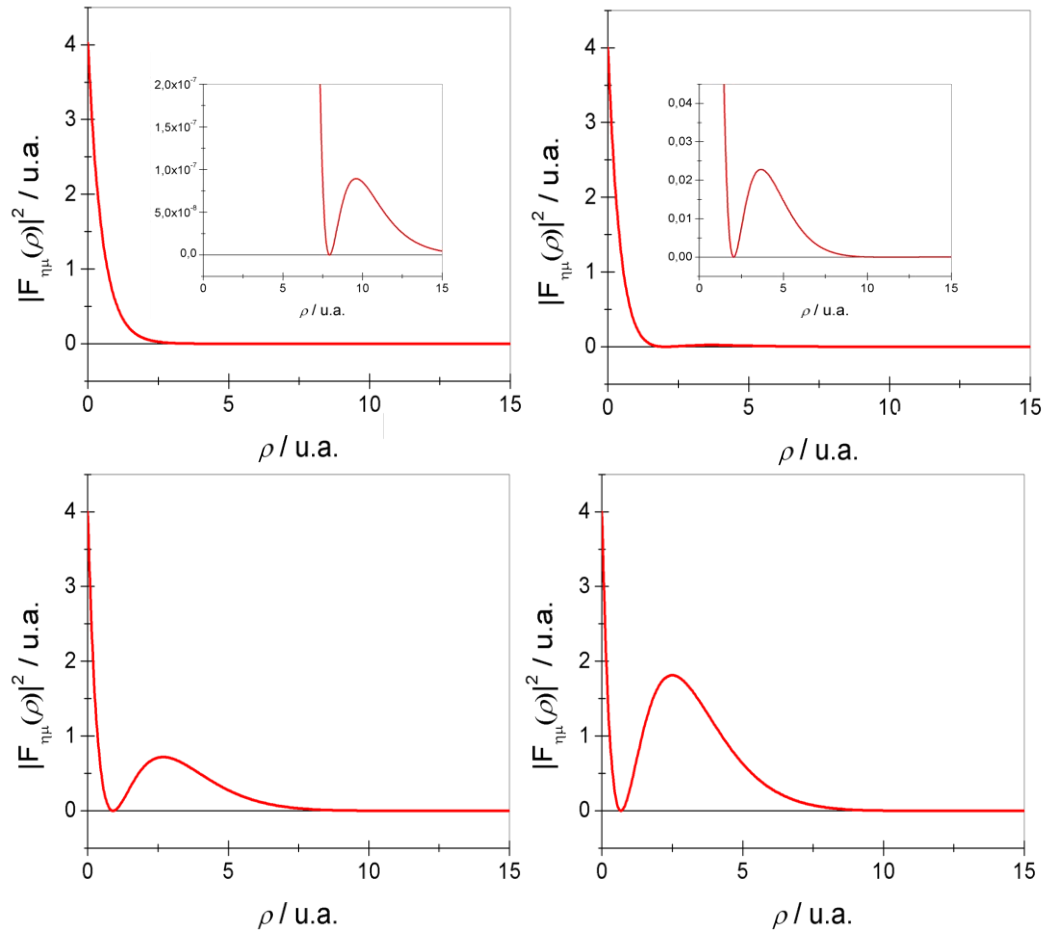
Com essas correções para a energia potencial para o campo cristalino, pôde-se então calcular a correção de primeira ordem para o estado fundamental, como mostra a Tabela 7.

Tabela 7 – Contribuições de primeira ordem na energia das perturbações associadas aos campos cristalinos.

NC	$u(\rho)$	$\epsilon^{(1)}$
$NC = 1$	$-2\rho^2$	1
$NC = 4$	$-8\rho^2$	4
$NC = 6$	$-12\rho^2$	6

Com tais valores de $u(\rho)$ e $\epsilon^{(1)}$ foi possível então fazer o cálculo para se obter as funções de onda da parte radial, $F_{\eta\mu}(\rho)$, como é mostrado na **Erro! Fonte de referência não encontrada.** e analisar o efeito do ambiente físico-químico que no átomo central, no caso, o átomo de hidrogênio no estado fundamental.

Figura 13 - Funções radiais considerando o campo estático que o sistema $|s\rangle$ foi submetido, sendo (A) dipolar; (B) única carga, NC = 1 com destaque no pico de baixa intensidade; (C) geometria T_d , NC = 4; (D) geometria O_h , NC = 6.



5. Discussão

A separação adiabática da função de onda permite a obtenção de curvas de potencial para as configurações $|n\ell\rangle$ do sistema hidrogenóide confinado ao potencial de campo cristalino. A parte angular da equação de Schrödinger não-relativística independente do tempo apresentará uma perturbação, que contém os termos de interação com o campo cristalino. As funções angulares perturbadas são chamadas de funções de canal angular e seus autovalores são as curvas de potencial.

As configurações perturbadas são representadas pelos números quânticos $|\mu m\rangle$. Utilizando a teoria das perturbações, é possível se obter as contribuições de perturbação das curvas de potencial e das funções de canal angular para cada valor permitido do número quântico secundário perturbado $|\mu\rangle$. Apesar de apresentar convergência lenta, a teoria das perturbações, no caso da separação adiabática da função de onda, permite calcular os valores exatos das contribuições de primeira e segunda ordens para as curvas de potencial e a convergência destas curvas em relação ao tamanho da base utilizada – sendo uma combinação linear de harmônicos esféricos – para ordens maiores ou iguais a 3 (três).

Para se testar a viabilidade do método hiperesférico adiabático no tratamento da interação de sistemas atômicos com campos cristalinos, optou-se por se calcular as curvas de potencial e as funções de canal angular para o caso do átomo de hidrogênio interagindo com campos elétricos estáticos multipolares ao longo da direção z . A Tabela 3 apresentam as curvas de potencial para os estados perturbados com valores de $\mu = [0,4]$ (configurações perturbadas $|s\rangle, |p\rangle, |d\rangle, |f\rangle$ e $|g\rangle$, que a partir de agora serão grafados com fonte escrita como $|s\rangle, |p\rangle, |d\rangle, |f\rangle$ e $|g\rangle$) para campos multipolares de ordem 2^k ($k = [1,4]$).

A convergência das perturbações de ordem maior ou igual a três das curvas de potencial foram analisadas no caso de um campo dipolar estático ($k = 1$) para os estados perturbados com $\mu = [0,4]$. Como esperado, a convergência é lenta (Figura 3 à Figura 5), e utilizou-se a teoria das perturbações como uma primeira aproximação ao problema de sistemas atômicos interagindo com campos multipolares (o restante dos dados obtidos estão representados nas Tabela 8 à Tabela 11). Além disso, a aproximação permite a resolução numérica (e de outros métodos) da equação diferencial, o que permitirá a obtenção de valores precisos para as curvas de potencial e as funções de canal angular. Também cabe ressaltar que as contribuições de ordem menores são independentes do tamanho da base, sendo constantes. As curvas de potencial estão representadas na Figura 6. Estas figuras foram obtidas utilizando-se tamanho da

base (representado por ℓ_{max}) até 10. As curvas de potencial com correções até a quinta ordem estão representadas na Figura 6.

Os poços de potencial resultantes da soma das curvas de potencial com o potencial de atração eletrostático estão representados na Figura 7. O efeito das curvas de potencial é reduzir drasticamente a profundidade dos poços de potencial, principalmente nos casos de configurações perturbadas de alto valor de $|\mu\rangle$. O poço mais profundo é da configuração $|s\rangle$ ($\mu = 0$).

Com relação as funções de canal angular, estas são obtidas com $m = 0$, pois o campo multipolar é sempre considerado ao longo do eixo z . Neste caso, a contribuição da parte em ϕ nas funções será a constante $1/\sqrt{2\pi}$. Para os demais valores de m a perturbação não tem efeito, já que o campo multipolar é aplicado ao longo de z . As contribuições para a função de canal angular ($T_{\mu|m|}^{(x)}(\rho|\theta)$) para as configurações de $\mu = [0,4]$, sob a ação de um campo dipolar estático estão na Tabela 4. A representação gráfica da probabilidade angular está nas Figura 8 à **Erro! Fonte de referência não encontrada.** para as funções não-perturbadas e perturbadas em primeira ordem das configurações com $\mu = [0,4]$.

As curvas de potencial e as funções de canal angular foram obtidas pela teoria das perturbações, sendo calculadas contribuições até 4ª ordem, para os campos de carga única ($NC = 1$), campo tetraédrico ($NC = 4$) e octaédrico ($NC = 6$). Os parâmetros de campo cristalino (Tabela 5, Tabela 12 e Tabela 13) foram calculados considerando as cargas pontuais e as distâncias entre o sistema hidrogenóides centras e as cargas como sendo unitárias ($Q_\lambda = 1,0$ e $R_\lambda = 1,0$). As posições das cargas (ângulos θ_λ e ϕ_λ) foram determinadas em sentido horário das cargas superiores para as cargas inferiores em relação ao eixo de simetria de maior ordem para aquele campo cristalino. As curvas de potencial têm apenas a contribuição de primeira ordem diferente de zero. Todas as demais até quarta ordem são nulas. As contribuições para as curvas de potencial das configurações $|\mu\rangle$ estão representadas na Tabela 6. Como observado, o fato de ter apenas um termo não nulo, torna a obtenção das curvas de potencial exatas. Pelas características do problema, contribuições de maior ordem também devem ser nulas. Os poços de potencial (levando em consideração o potencial de atração eletrostático) estão representadas na Figura 7. As representações gráficas das funções radiais de onda perturbadas em primeira ordem estão na **Erro! Fonte de referência não encontrada.**

A resolução da parte radial da equação de Schrödinger não-relativística independente do tempo para o sistema hidrogenóide interagindo com campos estáticos multipolares ao longo do eixo z fornece as energias e parte radial das funções de onda dos estados estacionários perturbados. Mais uma vez pode-se recorrer a teoria das perturbações para obtenção das correções na energia e na função de onda. A separação adiabática da função de onda permite a definição de três limites para a energia: (i) numa primeira aproximação, todos os acoplamentos adiabáticos são desconsiderados, sendo definido o limite superior chamado de EUAA (*extreme uncoupled adiabatic approach*); (ii) levando em conta apenas os acoplamentos diagonais define-se um limite inferior chamado de UAA (*uncoupled adiabatic approach*) e finalmente, levando-se em conta todos os acoplamentos, (iii) a energia converge para o valor esperado, chamado de CAA (*coupled adiabatic approach*).

Aplicando-se a teoria das perturbações ao problema citado, as curvas de potencial tornam-se as perturbações da parte radial da equação de Schrödinger. Como uma primeira aproximação e afim de comprovar a eficiência do método neste trabalho foi calculada as perturbações de primeira ordem na energia, fazendo uso das curvas potencial com correções até a segunda ordem. Se o campo multipolar for definido como unitário $b = 1,0$ u.a. e $Z = 1$, as correções de primeira ordem na energia tornam-se as polarizabilidades estáticas multipolares do átomo de hidrogênio, representadas por α_k . A aproximação mais simples que se pode definir é o esquema de acoplamentos EUAA. Neste caso, o limite superior para a polarizabilidade de dipolo elétrico do átomo de hidrogênio em seu estado fundamental (1s) é 3,75 (15/4) u.a. O valor exato para esta grandeza é 4,5 u.a.¹³. Com apenas uma contribuição na curva de potencial o valor obtido é significativamente melhor (17% de erro para este método) que obtido diretamente pela teoria das perturbações (3,3 u.a., erro de 27%), com um tamanho de base de 10^4 termos.

As contribuições de primeira ordem na energia das perturbações associadas aos campos cristalinos com $NC = 1$ (carga única); $NC = 4$ (simetria tetraédrica) e $NC = 6$ (simetria octaédrica) calculados para o estado fundamental ($\mu = 0$) do átomo de hidrogênio ($Z = 1$) estão na Tabela 4. Nota-se um abaixamento (estabilização) da energia do estado em questão devido a interação com o campo cristalino. A diminuição da energia do estado depende diretamente do número de coordenação do campo cristalino. As energias para as demais configurações de sistema hidrogenóides podem ser obtidas de maneira similar, utilizando a teoria das perturbações para níveis de energia degenerados.

A parte radial da função de onda está representada na **Erro! Fonte de referência não encontrada.** Dependendo da simetria da configuração analisada e do campo (multipolar ou cristalino) aplicado ao sistema atômico, são combinadas funções de paridade diferente ao estado analisado. No caso de um campo estático dipolar ao longo do eixo z , no estado fundamental $1s$ são combinados preferencialmente funções de onda de simetria “ p ”.

6. Conclusão

Neste trabalho foi possível demonstrar uma nova separação para a função de onda e, consequente resolução, para a equação de Schrödinger não relativística independente do tempo para um átomo hidrogenóide confinado em um campo cristalino ou ligante. Essa proposta de resolução consiste na separação adiabática da parte radial e da parte angular da função de onda, sendo que a perturbação – interação do campo com átomo central – foi analisada para a parte angular que, com o uso da teoria das perturbações, gerou um conjunto de curvas de potencial que foram utilizadas para obtenção das funções angulares (funções de canal angular) e também foram usadas para a obtenção das energias para parte radial perturbada e, consequentemente, a obtenção das próprias funções radiais.

Essa separação apresentou resultados satisfatórios, isso porquê com ela as contribuições de primeira e segunda ordem são exatas e simples, facilitando o uso e a resolução por esse método. Porém, existem desvantagens para esse método. Uma desvantagem é que as funções resultantes (contribuições) de ordens maiores que a primeira, resultam em somatórias que vão, teoricamente, de zero à infinito (tamanho da base), mas para a metodologia de resolução escolhida, era preciso determinar um tamanho de base específico, menor que infinito. Quanto maior o tamanho de base, implica em um maior de tempo computacional, o que é um fator limitante para a execução de um trabalho. E, unido a isso, está outro problema que é, teoricamente, quando maior o tamanho da base, mais o valor obtido será próximo ao real e com os tamanhos de base estudados, as curvas de potencial não convergiram, pior ainda, o valor divergia cada vez mais. O que implicou em uma determinação para essa tal variável, qual foi determinada se baseando no tempo hábil para os cálculos e melhor resultado.

Como esperado, pôde-se observar que o efeito de campo elétrico combina funções com paridades opostas, fazendo com que a simetria e distribuição espacial das mesmas seja alterada. Em outras palavras, pelo observado quando são plotadas as equações em gráficos tridimensionais, além da evidente combinação entre orbitais (estados) e a convergência do estado inicial a um outro estado com o aumento da intensidade do campo ou parâmetro de campo, também é possível observar que existe uma contração das extremidades da função ao longo do eixo z , principalmente para o campo estático dipolar, que pode ser justificado por não apresentar simetria como os outros campos estudados neste trabalho.

Na resolução da parte radial, um problema que é encontrado é o tipo de aproximação que será escolhido (EUAA, UAA e CAA). Esse problema tem uma resolução facilitada neste

caso, por que a resolução das aproximações UAA e CAA é necessário resolver produtos internos de esféricos harmônicos, o que têm soluções exatas, bem conhecidas e principalmente fazendo somente os valores onde as funções devem ser iguais para não ter resultado nulo, o que torna essas duas aproximações iguais e, além disso, simplifica sua resolução.

As perspectivas para trabalhos futuros são aplicações deste método para estudar estados excitados perturbados, como os estados $|p\rangle$, $|d\rangle$, $|f\rangle$ e $|g\rangle$, isso porque se aproximam ainda mais de estados reais e são mais comuns do o estado $|s\rangle$. Com esse estudo completo dos efeitos de perturbações nos diferentes estados e casos, será possível ter uma melhor percepção acerca de ligações químicas e interações interatômicas em geral por já ter a descrição do comportamento atômico em cada uma das situações.

7. Referências

- 1 NEWMAN, D. J.; NG, B. **Crystal field handbook**. Cambridge, UK ; New York: Cambridge University Press, 2000. xi, 290 p. ISBN 0521591244. Disponível em: < Publisher description <http://www.loc.gov/catdir/description/cam0210/99052178.html> Table of contents <http://www.loc.gov/catdir/toc/cam021/99052178.html> >.

- 2 BLASSE, G.; GRABMAIER, B. C. **Luminescent materials**. Berlin ; New York: Springer-Verlag, 1994. x, 232 p. ISBN 3540580190 (Berlin acid-free paper) 0387580190 (New York acid-free paper).

- 3 NIKL, M.; LAGUTA, V. V.; VEDA, A. Complex oxide scintillators: Material defects and scintillation performance. **Physica Status Solidi B**, v. 9, p. 1701-1722. 2008.

- 4 TISSUE, B. M. Synthesis and luminescence of lanthanide ions in nanoscale insulating hosts. **Chemistry of Materials**, v. 10, n. 6, p. 2837-2845. 1998.

- 5 OLIVEIRA, H. H. O.; CEBIM, M.; DAVOLOS, M. R. Preparation and spectroscopic properties of gdalo3:Re3+/polymethylmethacrylate (pmma) composite films with re = pr, eu or tb. **Materials Chemistry and Physics**. 2011.

- 6 BINNEMANS, K. Lanthanide-based luminescent hybrid materials. **Chemical Reviews**, v. 109, n. 9, p. 4283-4359. 2009.

- 7 SINHA, P.; SIMAS, A. M.; MOURA, G. L. C. Comparison between the theoretical models and experimental structures of some octacoordinated ln(iii)-bis-dipyridyl-bis-dichloroacetato-diaquo complexes and their phenanthroline analogues. **Journal of Rare Earths**, v. 28, n. Special, p. 83-85. 2010.

- 8 LIN, C. D. Hyperspherical coordinate approach to atomic and other coulombic 3-body systems. **Physics Report**, v. 257, n. 1, p. 2-83. 1995.

- 9 MASILI, M.; DE GROOTE, J. J.; E., H. J. Nonadiabatic calculations of the oscillator strengths for the helium atom in the hyperspherical adiabatic approach. **Journal of Physics Part B - Atomic and Molecular Physics**, v. 33, n. 14, p. 2641-2652. 2000.

- 10 LEVINE, I. N. **Química quântica**. 6ed. 2013.

- 11 EYRING, H.; WALTER, J. E.; KIMBALL, G. E. **Quantum chemistry**. New York, London, : J. Wiley & Sons Chapman & Hall, 1944. vi, 394 p.

12 PAULING, L.; WILSON, E. B. **Introduction to quantum mechanics : With applications to chemistry**. New York, N.Y.: Dover Publications, 1985. xi, 468 p. ISBN 0486648710 (pbk.).

Disponível em: < Publisher description

<http://www.loc.gov/catdir/description/dover032/84025919.html> >.

13 DIAS, J. J. C. T. **Química quântica: Fundamentos e métodos**. 1982. 448

APÊNDICE A: Funções matemáticas

Polinômios associados de Legendre¹⁰:

$$P_{\mu|m|}(y) = N_{\mu|m|} \frac{(-1)^{|m|}}{2^\mu \mu!} (1 - y^2)^{|m|/2} \frac{d^{\mu+|m|}}{dy^{\mu+|m|}} (y^2 - 1)^\mu ,$$

onde $y = \cos \theta$ e a constante de normalização $N_{\mu|m|}$ é descrita por

$$N_{\mu|m|} = \sqrt{\frac{2}{(2\mu + 1)} \frac{(\mu + |m|)!}{(\mu - |m|)!}}$$

APÊNDICE B: Teoria das Perturbações

Perturbações do potencial maiores de 2ª:

$$\begin{aligned}
 U_{\mu}^{(3)} = \sum_y \sum_x & \left\{ \frac{\left\langle T_{xm}^{(0)} \right| -2\mathcal{V}(\vec{\rho})\rho^2 \left| T_{\mu m}^{(0)} \right\rangle \left\langle T_{\mu m}^{(0)} \right| -2\mathcal{V}(\vec{\rho})\rho^2 \left| T_{ym}^{(0)} \right\rangle \left\langle T_{ym}^{(0)} \right| -2\mathcal{V}(\vec{\rho})\rho^2 \left| T_{xm}^{(0)} \right\rangle}{\left[U_{\mu}^{(0)} - U_x^{(0)} \right] \left[U_{\mu}^{(0)} - U_y^{(0)} \right]} \right. \\
 & \left. + \frac{\left\langle T_{\mu m}^{(0)} \right| -2\mathcal{V}(\vec{\rho})\rho^2 \left| T_{\mu m}^{(0)} \right\rangle \left\langle T_{xm}^{(0)} \right| -2\mathcal{V}(\vec{\rho})\rho^2 \left| T_{\mu m}^{(0)} \right\rangle \left\langle T_{\mu m}^{(0)} \right| -2\mathcal{V}(\vec{\rho})\rho^2 \left| T_{ym}^{(0)} \right\rangle}{\left[U_{\mu}^{(0)} - U_x^{(0)} \right]^2} \right\} \\
 \\
 U_{\mu}^{(4)} = \sum_y \sum_z \sum_x & \left\{ \left(\frac{\left\langle T_{xm}^{(0)} \right| H' \left| T_{ym}^{(0)} \right\rangle \left\langle T_{xm}^{(0)} \right| H' \left| T_{\mu m}^{(0)} \right\rangle}{\left[U_{\mu}^{(0)} - U_x^{(0)} \right] \left[U_y^{(0)} - U_{\mu}^{(0)} \right]} \right) + \left(\begin{aligned} & - \frac{\left\langle T_{zm}^{(0)} \right| H' \left| T_{xm}^{(0)} \right\rangle \left\langle T_{ym}^{(0)} \right| H' \left| T_{zm}^{(0)} \right\rangle}{\left[U_{\mu}^{(0)} - U_z^{(0)} \right]} \\ & - \frac{\left\langle T_{\mu m}^{(0)} \right| H' \left| T_{\mu m}^{(0)} \right\rangle \left\langle T_{ym}^{(0)} \right| H' \left| T_{zm}^{(0)} \right\rangle}{\left[U_{\mu}^{(0)} - U_x^{(0)} \right]} \\ & + \frac{\left\langle T_{\mu m}^{(0)} \right| H' \left| T_{\mu m}^{(0)} \right\rangle \delta_{yz} \left\langle T_{zm}^{(0)} \right| H' \left| T_{xm}^{(0)} \right\rangle}{\left[U_{\mu}^{(0)} - U_z^{(0)} \right]} \\ & + \frac{\left| \left\langle T_{\mu m}^{(0)} \right| H' \left| T_{\mu m}^{(0)} \right\rangle \right|^2 \delta_{yz}}{\left[U_{\mu}^{(0)} - U_x^{(0)} \right]} \\ & + \frac{\left| \left\langle T_{xm}^{(0)} \right| H' \left| T_{\mu m}^{(0)} \right\rangle \right|^2 \delta_{yx}}{\left[U_{\mu}^{(0)} - U_x^{(0)} \right]} \end{aligned} \right) \right\}
 \end{aligned}$$

$$U_\mu^{(5)}$$

$$\begin{aligned}
&= \sum_z \sum_p \sum_x \sum_y \left(\frac{\langle T_{xm}^{(0)} | H' | T_{\mu m}^{(0)} \rangle \langle T_{xm}^{(0)} | H' | T_{ym}^{(0)} \rangle}{[U_y^{(0)} - U_\mu^{(0)}][U_\mu^{(0)} - U_x^{(0)}]} \right) \\
&\quad + \left[\begin{aligned}
&\left(\frac{\langle T_{ym}^{(0)} | H' | T_{zm}^{(0)} \rangle}{[U_z^{(0)} - U_\mu^{(0)}]} + \frac{\langle T_{\mu m}^{(0)} | H' | T_{\mu m}^{(0)} \rangle \langle T_{zm}^{(0)} | T_{pm}^{(0)} \rangle \langle T_{pm}^{(0)} | H' | T_{xm}^{(0)} \rangle}{[U_\mu^{(0)} - U_p^{(0)}]} \right. \\
&\quad \left. + \frac{|\langle T_{\mu m}^{(0)} | H' | T_{\mu m}^{(0)} \rangle|^2 \langle T_{zm}^{(0)} | T_{pm}^{(0)} \rangle}{[U_\mu^{(0)} - U_x^{(0)}]} + \frac{|\langle T_{xm}^{(0)} | H' | T_{\mu m}^{(0)} \rangle|^2 \langle T_{zm}^{(0)} | T_{xm}^{(0)} \rangle}{[U_\mu^{(0)} - U_x^{(0)}]} \right) \\
&\quad + \left(\frac{\langle T_{pm}^{(0)} | H' | T_{xm}^{(0)} \rangle \langle T_{zm}^{(0)} | H' | T_{pm}^{(0)} \rangle}{[U_\mu^{(0)} - U_p^{(0)}]} - \frac{\langle T_{\mu m}^{(0)} | H' | T_{\mu m}^{(0)} \rangle \langle T_{zm}^{(0)} | H' | T_{pm}^{(0)} \rangle}{[U_\mu^{(0)} - U_x^{(0)}]} \right. \\
&\quad \left. + \frac{\langle T_{\mu m}^{(0)} | H' | T_{\mu m}^{(0)} \rangle \langle T_{zm}^{(0)} | T_{pm}^{(0)} \rangle \langle T_{pm}^{(0)} | H' | T_{xm}^{(0)} \rangle}{[U_\mu^{(0)} - U_p^{(0)}]} + \frac{\langle T_{\mu m}^{(0)} | H' | T_{\mu m}^{(0)} \rangle \langle T_{zm}^{(0)} | T_{pm}^{(0)} \rangle \langle T_{\mu m}^{(0)} | H' | T_{\mu m}^{(0)} \rangle}{[U_\mu^{(0)} - U_x^{(0)}]} \right. \\
&\quad \left. + \frac{|\langle T_{xm}^{(0)} | H' | T_{\mu m}^{(0)} \rangle|^2 \langle T_{zm}^{(0)} | T_{xm}^{(0)} \rangle}{[U_\mu^{(0)} - U_x^{(0)}]} \right) \\
&\quad + \left(\frac{\langle T_{xm}^{(0)} | H' | T_{\mu m}^{(0)} \rangle^2 \langle T_{ym}^{(0)} | T_{pm}^{(0)} \rangle}{[U_\mu^{(0)} - U_x^{(0)}]} \right) \frac{\langle T_{pm}^{(0)} | H' | T_{xm}^{(0)} \rangle}{[U_\mu^{(0)} - U_p^{(0)}]} \\
&\quad + \left(\frac{\langle T_{xm}^{(0)} | H' | T_{\mu m}^{(0)} \rangle \langle T_{\mu m}^{(0)} | H' | T_{ym}^{(0)} \rangle}{[U_\mu^{(0)} - U_x^{(0)}]} \right) \frac{\langle T_{ym}^{(0)} | H' | T_{xm}^{(0)} \rangle}{[U_\mu^{(0)} - U_y^{(0)}]} + \frac{\langle T_{\mu m}^{(0)} | H' | T_{\mu m}^{(0)} \rangle \langle T_{ym}^{(0)} | T_{xm}^{(0)} \rangle}{[U_\mu^{(0)} - U_x^{(0)}]} \Bigg]
\end{aligned}$$

Perturbações da função de onda maiores de 2^a

$$\begin{aligned}
& T_{\mu m}^{(3)} \\
&= \sum_y \sum_z \sum_x \left\{ - \frac{\left\langle T_{xm}^{(0)} \right| - 2b(k)P_{k0}(\cos \theta) \rho^k \rho^2 \left| T_{\mu m}^{(0)} \right\rangle \left\langle T_{zm}^{(0)} \right| - 2b(k)P_{k0}(\cos \theta) \rho^k \rho^2 \left| T_{xm}^{(0)} \right\rangle \left\langle T_{ym}^{(0)} \right| - 2b(k)P_{k0}(\cos \theta) \rho^k \rho^2 \left| T_{zm}^{(0)} \right\rangle}{\left[E_{\mu}^{(0)} - E_x^{(0)} \right] \left[E_{\mu}^{(0)} - E_z^{(0)} \right] \left[E_y^{(0)} - E_{\mu}^{(0)} \right]} \right. \\
&- \frac{\left\langle T_{xm}^{(0)} \right| - 2b(k)P_{k0}(\cos \theta) \rho^k \rho^2 \left| T_{\mu m}^{(0)} \right\rangle^2 \left\langle T_{ym}^{(0)} \right| - 2b(k)P_{k0}(\cos \theta) \rho^k \rho^2 \left| T_{zm}^{(0)} \right\rangle}{\left[E_{\mu}^{(0)} - E_x^{(0)} \right]^2 \left[E_y^{(0)} - E_{\mu}^{(0)} \right]} \\
&+ \frac{\left\langle T_{\mu m}^{(0)} \right| - 2b(k)P_{k0}(\cos \theta) \rho^k \rho^2 \left| T_{\mu m}^{(0)} \right\rangle \left\langle T_{ym}^{(0)} \right| T_{zm}^{(0)} \left\rangle \left\langle T_{xm}^{(0)} \right| - 2b(k)P_{k0}(\cos \theta) \rho^k \rho^2 \left| T_{\mu m}^{(0)} \right\rangle \left\langle T_{zm}^{(0)} \right| - 2b(k)P_{k0}(\cos \theta) \rho^k \rho^2 \left| T_{xm}^{(0)} \right\rangle}{\left[E_{\mu}^{(0)} - E_x^{(0)} \right] \left[E_{\mu}^{(0)} - E_z^{(0)} \right] \left[E_y^{(0)} - E_{\mu}^{(0)} \right]} \\
&+ \frac{\left\langle T_{\mu m}^{(0)} \right| - 2b(k)P_{k0}(\cos \theta) \rho^k \rho^2 \left| T_{\mu m}^{(0)} \right\rangle^2 \left\langle T_{ym}^{(0)} \right| T_{zm}^{(0)} \left\rangle \left\langle T_{xm}^{(0)} \right| - 2b(k)P_{k0}(\cos \theta) \rho^k \rho^2 \left| T_{\mu m}^{(0)} \right\rangle}{\left[E_{\mu}^{(0)} - E_x^{(0)} \right]^2 \left[E_y^{(0)} - E_{\mu}^{(0)} \right]} \\
&+ \left. \frac{\left| \left\langle T_{xm}^{(0)} \right| - 2b(k)P_{k0}(\cos \theta) \rho^k \rho^2 \left| T_{\mu m}^{(0)} \right\rangle \right|^3 \left\langle T_{ym}^{(0)} \right| T_{xm}^{(0)} \left\rangle}{\left[E_{\mu}^{(0)} - E_x^{(0)} \right]^2 \left[E_y^{(0)} - E_{\mu}^{(0)} \right]} \right\} T_{ym}^{(0)}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
T_{\mu m}^{(4)} = & \sum_z \sum_p \sum_x \sum_y \left(\frac{\langle T_{xm}^{(0)} | H' | T_{\mu m}^{(0)} \rangle}{[U_y^{(0)} - U_\mu^{(0)}][U_\mu^{(0)} - U_x^{(0)}]} \right) - \left\{ \left(\frac{\langle T_{ym}^{(0)} | H' | T_{zm}^{(0)} \rangle}{[U_z^{(0)} - U_\mu^{(0)}]} + \frac{\langle T_{\mu m}^{(0)} | H' | T_{\mu m}^{(0)} \rangle \langle T_{zm}^{(0)} | T_{pm}^{(0)} \rangle \langle T_{pm}^{(0)} | H' | T_{xm}^{(0)} \rangle}{[U_\mu^{(0)} - U_p^{(0)}]} \right. \right. \\
& \left. \left. + \frac{|\langle T_{\mu m}^{(0)} | H' | T_{\mu m}^{(0)} \rangle|^2 \langle T_{zm}^{(0)} | T_{pm}^{(0)} \rangle}{[U_\mu^{(0)} - U_x^{(0)}]} + \frac{|\langle T_{xm}^{(0)} | H' | T_{\mu m}^{(0)} \rangle|^2 \langle T_{zm}^{(0)} | T_{xm}^{(0)} \rangle}{[U_\mu^{(0)} - U_x^{(0)}]} \right\} \\
& + \left\{ \left(\frac{\langle T_{\mu m}^{(0)} | H' | T_{\mu m}^{(0)} \rangle \langle \psi_k^{(0)} | \psi_u^{(0)} \rangle}{[U_z^{(0)} - U_\mu^{(0)}]} + \frac{\langle T_{\mu m}^{(0)} | H' | T_{\mu m}^{(0)} \rangle \langle T_{zm}^{(0)} | T_{pm}^{(0)} \rangle \langle T_{pm}^{(0)} | H' | T_{xm}^{(0)} \rangle}{[U_\mu^{(0)} - U_p^{(0)}]} \right. \right. \\
& \left. \left. + \frac{|\langle T_{\mu m}^{(0)} | H' | T_{\mu m}^{(0)} \rangle|^2 \langle T_{zm}^{(0)} | T_{pm}^{(0)} \rangle}{[U_\mu^{(0)} - U_x^{(0)}]} + \frac{|\langle T_{xm}^{(0)} | H' | T_{\mu m}^{(0)} \rangle|^2 \langle T_{zm}^{(0)} | T_{xm}^{(0)} \rangle}{[U_\mu^{(0)} - U_x^{(0)}]} \right\} \\
& + \left\{ \left(\frac{|\langle T_{xm}^{(0)} | H' | T_{\mu m}^{(0)} \rangle|^2 \langle T_{zm}^{(0)} | T_{pm}^{(0)} \rangle}{[U_\mu^{(0)} - U_x^{(0)}]} \right) + \frac{\langle T_{pm}^{(0)} | H' | T_{xm}^{(0)} \rangle}{[U_\mu^{(0)} - U_p^{(0)}]} \right. \\
& \left. \left. + \frac{\langle T_{\mu m}^{(0)} | H' | T_{\mu m}^{(0)} \rangle}{[U_\mu^{(0)} - U_x^{(0)}]} \right\} \\
& + \left\{ \left(\frac{\langle T_{xm}^{(0)} | H' | T_{\mu m}^{(0)} \rangle \langle T_{\mu m}^{(0)} | H' | T_{ym}^{(0)} \rangle}{[U_\mu^{(0)} - U_x^{(0)}]} \right) + \frac{\langle T_{ym}^{(0)} | H' | T_{xm}^{(0)} \rangle \langle T_{ym}^{(0)} | T_{xm}^{(0)} \rangle}{[U_\mu^{(0)} - U_y^{(0)}]} \right. \\
& \left. \left. + \frac{\langle T_{\mu m}^{(0)} | H' | T_{\mu m}^{(0)} \rangle \langle T_{ym}^{(0)} | T_{xm}^{(0)} \rangle}{[U_\mu^{(0)} - U_x^{(0)}]} \right\} T_{ym}^{(0)} \right\}
\end{aligned}$$

Análises da convergência de potencial para diferentes tamanhos de base

Tabela 8 - Valores da contribuição individual de cada $U_{\mu}^{(x)}$ quando a base tem tamanho $\ell_{max} = 5$.

$k = 1$	Valores de contribuição $U_{\mu}^{(x)}/(b\rho^3)^x$					
	$x = 0$	$x = 1$	$x = 2$	$x = 3$	$x = 4$	$x = 5$
$\mu = 0$	0	0	$-\frac{2}{3}b^2\rho^6$	1,347 150 628 109 126 783 854 680 487 84 . 10^1	-2,621 848 183 937 039 217 963 164 124 93 . 10^2	4,938 236 626 912 932 149 915 087 691 72 . 10^3
$\mu = 1$	2	0	$\frac{2}{5}b^2\rho^6$	9,293 480 577 509 239 960 243 519 619 29 . 10^0	1,571 817 956 080 192 239 047 276 388 74 . 10^2	2,961 720 305 728 081 123 148 049 574 94 . 10^3
$\mu = 2$	6	0	$\frac{2}{21}b^2\rho^6$	1,635 400 690 546 360 278 889 941 157 18 . 10^0	8,210 650 877 125 123 340 834 308 270 30 . 10^0	8,511 121 650 731 485 460 164 556 880 99 . 10^1
$\mu = 3$	12	0	$\frac{2}{45}b^2\rho^6$	6,779 400 652 922 411 872 793 054 673 89 . 10^{-1}	1,578 029 602 734 919 008 893 387 378 47 . 10^0	1,305 568 346 453 724 346 106 041 906 95 . 10^1
$\mu = 4$	20	0	$\frac{2}{77}b^2\rho^6$	3,614 762 262 650 941 660 679 849 088 72 . 10^{-1}	4,714 357 380 502 150 518 542 510 956 70 . 10^{-1}	3,392 853 330 447 461 758 186 654 981 77 . 10^0

Tabela 9 - Valores da contribuição individual de cada $U_{\mu}^{(x)}$ quando a base tem tamanho $\ell_{max} = 15$.

$k = 1$	Valores de contribuição $U_{\mu}^{(x)}/(b\rho^3)^x$					
	$x = 0$	$x = 1$	$x = 2$	$x = 3$	$x = 4$	$x = 5$
$\mu = 0$	0	0	$-\frac{2}{3}b^2\rho^6$	9,814 954 576 223 637 996 655 529 268 56 . 10^1	-1,437 649 785 676 259 418 155 305 661 39 . 10^4	2,097 407 514 958 563 720 299 280 977 56 . 10^6
$\mu = 1$	2	0	$\frac{2}{5}b^2\rho^6$	7,125 001 776 090 417 302 853 365 041 43 . 10^1	9,526 726 430 496 604 135 555 659 550 01 . 10^3	1,437 200 517 874 706 670 965 874 599 63 . 10^6
$\mu = 2$	6	0	$\frac{2}{21}b^2\rho^6$	1,324 147 010 732 698 161 294 758 807 91 . 10^1	5,556 705 195 294 889 756 889 003 851 53 . 10^2	4,843 295 229 410 922 589 032 863 442 08 . 10^4
$\mu = 3$	12	0	$\frac{2}{45}b^2\rho^6$	5,820 933 664 060 967 435 605 071 082 03 . 10^0	1,205 020 144 056 472 766 539 310 240 62 . 10^2	8,898 232 290 118 754 394 992 282 230 55 . 10^3
$\mu = 4$	20	0	$\frac{2}{77}b^2\rho^6$	3,306 838 069 906 602 185 881 195 277 46 . 10^0	4,068 529 622 890 657 464 169 273 974 29 . 10^1	2,785 112 538 530 213 384 721 087 597 27 . 10^3

Tabela 10 - Valores da contribuição individual de cada $U_{\mu}^{(x)}$ quando a base tem tamanho $\ell_{max} = 20$.

$k = 1$	Valores de contribuição $U_{\mu}^{(x)}/(b\rho^3)^x$					
	$x = 0$	$x = 1$	$x = 2$	$x = 3$	$x = 4$	$x = 5$
$\mu = 0$	0	0	$-\frac{2}{3}b^2\rho^6$	1,693 560 789 622 902 242 560 169 756 14 . 10^2	-4,289 535 200 266 370 644 543 940 632 87 . 10^4	1,083 981 713 912 253 127 204 221 748 87 . 10^7
$\mu = 1$	2	0	$\frac{2}{5}b^2\rho^6$	1,233 498 331 196 680 940 177 776 240 38 . 10^2	2,860 755 532 657 861 448 585 594 034 02 . 10^4	7,490 950 303 647 578 714 234 800 291 06 . 10^6
$\mu = 2$	6	0	$\frac{2}{21}b^2\rho^6$	2,300 111 938 961 977 682 567 788 208 16 . 10^1	1,679 913 361 624 541 186 525 754 702 35 . 10^3	2,548 934 212 100 485 082 305 893 257 09 . 10^5
$\mu = 3$	12	0	$\frac{2}{45}b^2\rho^6$	1,014 572 373 575 285 087 169 719 216 71 . 10^1	3,668 125 711 467 398 411 429 307 497 62 . 10^2	4,730 857 780 160 182 013 609 695 056 57 . 10^4
$\mu = 4$	20	0	$\frac{2}{77}b^2\rho^6$	5,783 619 620 241 506 657 087 758 541 95 . 10^0	1,247 100 032 553 723 647 873 572 625 98 . 10^2	1,496 189 778 255 347 448 144 803 207 55 . 10^4

Tabela 11 - Valores da contribuição individual de cada $U_{\mu}^{(x)}$ quando a base tem tamanho $\ell_{max} = 25$.

$k = 1$	Valores de contribuição $U_{\mu}^{(x)}/(b\rho^3)^x$					
	$x = 0$	$x = 1$	$x = 2$	$x = 3$	$x = 4$	$x = 5$
$\mu = 0$	0	0	$-\frac{2}{3}b^2\rho^6$	2,598 076 211 353 315 940 291 169 512 26 . 10^2	-1,010 553 378 997 092 634 653 310 757 86 . 10^5	3,924 810 543 321 253 552 756 930 251 40 . 10^7
$\mu = 1$	2	0	$\frac{2}{5}b^2\rho^6$	1,895 306 796 564 763 179 770 875 364 78 . 10^2	6,760 181 347 741 974 836 348 463 176 98 . 10^4	2,723 278 359 753 607 668 896 759 185 65 . 10^7
$\mu = 2$	6	0	$\frac{2}{21}b^2\rho^6$	3,539 851 172 118 089 506 887 582 311 19 . 10^1	3,982 544 741 537 871 283 942 530 037 29 . 10^3	9,309 174 236 018 263 904 226 747 159 33 . 10^5
$\mu = 3$	12	0	$\frac{2}{45}b^2\rho^6$	1,563 937 598 898 308 118 240 880 543 73 . 10^1	8,724 253 670 269 031 809 947 520 300 36 . 10^2	1,736 129 550 022 704 883 285 781 647 57 . 10^5
$\mu = 4$	20	0	$\frac{2}{77}b^2\rho^6$	8,929 801 589 585 844 769 160 960 526 57 . 10^0	2,975 805 516 801 944 087 471 676 647 26 . 10^2	5,517 602 520 795 853 745 497 183 098 47 . 10^4

APÊNDICE C: Programas

Programa 1: Curvas de Potencial Geral.

```

restart;
NULL;
E := array(0 .. 100);
c := array(0 .. 100, 0 .. 100, -100 .. 100);
NULL;
vm:=proc(j1::integer,j2::integer,j3::integer,m1::integer,m2::integer,m3::integer)::integer;
  _local(N, Nmin, w);
  N := array(0 .. 10);
  N[1] := j1+m1; N[2] := j1-m1; N[3] := j2+m2; N[4] := j2-m2; N[5] := j3+m3; N[6] := j3-m3; N[7] :=
j1+j2-j3; N[8] := j2+j3-j1; N[9] := j3+j1-j2;
  Nmin := N[1];
  for w from 2 to 9 do if N[w] < Nmin then Nmin := N[w] end if end do;
  Nmin;
end:
NULL;
tjs:=proc(j1::integer,j2::integer,j3::integer,m1::integer,m2::integer,m3::integer)::float;
  _local(Delta, fj, fu, k, q, fx, t, ft, nu);
  if j3=0 and j1=j2 then ((-1)^((j1-m1)))/(sqrt(2*j1+1)) else;
  Delta := proc (j1, j2, j3) options operator, arrow; factorial(j1+j2-j3)*factorial(j3+j1-
j2)*factorial(j2+j3-j1)/factorial(j1+j2+j3+1) end proc;
  fu := proc (k, q) options operator, arrow; factorial(k+q)*factorial(k-q) end proc;
  fj := proc (j1, j2, j3, m1, m2, m3) options operator, arrow; sqrt(fu(j1, m1)*fu(j2, m2)*fu(j3, m3))
end proc;
  fx := proc (j1, j2, j3, m1, m2, m3, t) options operator, arrow; factorial(t)*factorial(j3-
j2+t+m1)*factorial(j3-j1+t-m2)*factorial(j1+j2-j3-t)*factorial(j1-t-m1)*factorial(j2-t+m2) end proc;
  nu := vm(j1, j2, j3, m1, m2, m3);
  ft := proc (j1, j2, j3, m1, m2, m3, nu) options operator, arrow; sum((-1)^t/fx(j1, j2, j3, m1, m2, m3,
t), t = 0 .. nu+1) end proc;
  (-1)^(j1-j2-m3)*sqrt(Delta(j1, j2, j3))*fj(j1, j2, j3, m1, m2, m3)*ft(j1, j2, j3, m1, m2, m3, nu);
  fi:
end:
NULL;
tj:=proc(j1::integer,j2::integer,j3::integer,m1::integer,m2::integer,m3::integer)::float;
  _local(M, Jp, Jn, L, J);
  M := proc (m1, m2, m3) options operator, arrow; m1+m2+m3 end proc;
  Jp := proc (L, J) options operator, arrow; L+J end proc;
  Jn := proc (L, J) options operator, arrow; abs(L-J) end proc;
  if `and`(`and`(`and` (M(m1, m2, m3) = 0, Jn(j1, j2) <= j3 and j3 <= Jp(j1, j2)), Jn(j1, j3) <= j2 and
j2 <= Jp(j1, j3)), Jn(j2, j3) <= j1 and j1 <= Jp(j2, j3)) then tjs(j1, j2, j3, m1, m2, m3) else 0 end if;
end:
NULL;
f:=proc(x::integer,xm::integer,y::integer,ym::integer,z::integer,zm::integer,b,rho)::float;
  -2*b*sqrt((2*x+1)*(2*z+1))*tj(x, y, z, 0, 0, 0)*tj(x, y, z, xm, ym, zm)*rho^(y+2);
end:
NULL;
delta:=proc(a::integer,b::integer)::integer;
  if a = b then 1 else 0 end if;
end:
NULL;
E0:=proc(l::integer)::float;
  l*(l+1);
end:
NULL;
A:=proc(x::integer,kt::integer,mt::integer,lm::integer)::float;

```



```

    _local(y, w, wm, a);
    a := 0;
    for y from 1 to x do for w from 0 to lm do for wm from -w to w do;
    a := a+c[x-y, w, wm]*delta(kt, w)*delta(mt, wm)*E[y];
    od:od:od:
    end:
    NULL;
    om := 4; lm := 10;
    mu := 0; m := 0;
    k := 1; q := 0;
    NULL;
    E[0] := E0(mu);
    NULL;
    for ot from 0 to om do for j from 0 to lm do for jm from -j to j do if ot = 0 then c[ot, j, jm] := 1 else
c[ot, j, jm] := 0 end if end do end do end do;
    NULL;
    for o from 1 to om do;
    E[o] := 0;
    if (o=1) then;
    E[o] := c[o-1, 1, m]*f(mu, m, k, q, mu, m, b, rho);
    for k1 from 0 to lm do if k1 = mu then c[o, k1, m1] := c[o, k1, m1] else for m1 from -k1 to k1 do c[o,
k1, m1] := c[o, k1, m1]+(-f(k1, m1, k, q, mu, m, b, rho)+delta(k1, mu)*delta(m1, m)*E[o])/(E0(k1)-E0(mu))
end do end if end do;
    else;
    for k2 from 0 to lm do ;
    if (k2=mu) then;
    E[o] := E[o];
    c[o, k2, m2] := c[o, k2, m2];
    else;
    for m2 from -k2 to k2 do;
    E[o] := E[o]+c[o-1, k2, m2]*f(mu, m, k, q, k2, m2, b, rho);
    for k3 from 0 to lm do;
    if (k3=mu) then ;
    c[o, k2, m2] := c[o, k2, m2];
    else;
    for m3 from -k3 to k3 do;
    c[o, k2, m2] := c[o, k2, m2]+(-c[o-1, k3, m3]*f(k2, m2, k, q, k3, m3, b, rho)+A(o, k2, m2,
lm))/(E0(k2)-E0(mu));
    od:
    fi:
    od:od:fi:od:fi: print(o,E[o]): od:
    NULL;
    psi:=proc(l::integer,m::integer,theta)::float;
    _local(fy, ft, y);
    fy := proc (l, m, y) options operator, arrow; sqrt((1/2)*(2*I+1)*factorial(l-
abs(m))/factorial(l+abs(m)))*(1-y^2)^((1/2)*abs(m))*(diff((y^2-1)^l/(2^l*factorial(l)), `S`(y, l+abs(m))))
end proc;
    ft := proc (l, m, theta) options operator, arrow; subs(y = cos(theta), fy(l, m, y)) end proc;
    if l = 0 then (1/2)*sqrt(2) else ft(l, m, theta) end if;
    end:
    NULL;
    tau:=proc(om::integer, lm::integer, b,rho,theta)::float;
    _local(x, xm, f);
    f := 0;
    for x from 0 to lm do;
    for xm from -x to x do f:=f+c[om,x,xm]*psi(x,xm,theta): od: od:end:

```

Programa 2: Curvas de Potencial Campo Cristalino Geral

```

restart;
NULL;
fa := fopen("C://..//Oh.dat", READ);
C := readdata(fa, float, 4);
E := array(0 .. 100);
NULL;
vm:=proc(j1::integer,j2::integer,j3::integer,m1::integer,m2::integer,m3::integer)::integer;
  _local(N, Nmin, w);
  N := array(0 .. 10);
  N[1] := j1+m1; N[2] := j1-m1; N[3] := j2+m2; N[4] := j2-m2; N[5] := j3+m3; N[6] := j3-m3; N[7] :=
j1+j2-j3; N[8] := j2+j3-j1; N[9] := j3+j1-j2;
  Nmin := N[1];
  for w from 2 to 9 do if N[w] < Nmin then Nmin := N[w] end if end do;
  Nmin;
end:
NULL;
tjs:=proc(j1::integer,j2::integer,j3::integer,m1::integer,m2::integer,m3::integer)::float;
  _local(Delta, fj, fu, k, q, fx, t, ft, nu);
  if j3=0 and j1=j2 then ((-1)^(j1-m1))/(sqrt(2*j1+1)) else;
  Delta := proc (j1, j2, j3) options operator, arrow; factorial(j1+j2-j3)*factorial(j1-j2+j3)*factorial(-
j1+j2+j3)/factorial(j1+j2+j3+1) end proc;
  fu := proc (k, q) options operator, arrow; factorial(k+q)*factorial(k-q) end proc;
  fj := proc (j1, j2, j3, m1, m2, m3) options operator, arrow; sqrt(fu(j1, m1)*fu(j2, m2)*fu(j3, m3)) end
proc;
  fx := proc (j1, j2, j3, m1, m2, m3, t) options operator, arrow; factorial(t)*factorial(j3-
j2+t+m1)*factorial(j3-j1+t-m2)*factorial(j1+j2-j3-t)*factorial(j1-t-m1)*factorial(j2-t+m2) end proc;
  nu := vm(j1, j2, j3, m1, m2, m3);
  ft := proc (j1, j2, j3, m1, m2, m3, nu) options operator, arrow; sum((-1)^t/fx(j1, j2, j3, m1, m2, m3, t), t =
0 .. nu+1) end proc;
  (-1)^(j1-j2-m3)*sqrt(Delta(j1, j2, j3))*fj(j1, j2, j3, m1, m2, m3)*ft(j1, j2, j3, m1, m2, m3, nu);
  fi: end:
  NULL;
  tj:=proc(j1::integer,j2::integer,j3::integer,m1::integer,m2::integer,m3::integer)::float;
  _local(M, Jp, Jn, L, J);
  M := proc (m1, m2, m3) options operator, arrow; m1+m2+m3 end proc;
  Jp := proc (L, J) options operator, arrow; L+J end proc;
  Jn := proc (L, J) options operator, arrow; abs(L-J) end proc;
  if M(m1, m2, m3) = 0 and Jn(j1, j2) <= j3 and j3 <= Jp(j1, j2) and Jn(j1, j3) <= j2 and j2 <= Jp(j1, j3) and
Jn(j2, j3) <= j1 and j1 <= Jp(j2, j3) then tjs(j1, j2, j3, m1, m2, m3) else 0 end if;
  end:
  NULL;
  f:=proc(l::integer,m::integer,theta)::float;
  _local(fy, ft, y);
  fy := proc (l, m, y) options operator, arrow; sqrt((1/2)*(2*l+1)*factorial(l-
abs(m))/factorial(l+abs(m)))*(1-y^2)^((1/2)*abs(m))*(diff((y^2-1)^(1/2)/(2*l*factorial(l)), `$(y, l+abs(m)))) end
proc;
  ft := proc (l, m, theta) options operator, arrow; subs(y = cos(theta), fy(l, m, y)) end proc;
  if l = 0 then (1/2)*sqrt(2) else ft(l, m, theta) end if;
  end:
  g:=proc(m::integer,phi)::float;
  _local(Pp, Pn, Fs, Fd);
  Pp := proc (m, phi) options operator, arrow; (cos(abs(m)*phi)+I*sin(abs(m)*phi))/sqrt(2*Pi) end proc;
  Pn := proc (m, phi) options operator, arrow; (cos(abs(m)*phi)-I*sin(abs(m)*phi))/sqrt(2*Pi) end proc;
  Fs := proc (m, phi) options operator, arrow; simplify((Pp(m, phi)+Pn(m, phi))/sqrt(2)) end proc;
  Fd := proc (m, phi) options operator, arrow; simplify((-I*(Pp(m, phi)-Pn(m, phi))/sqrt(2)) end proc;
  if m = 0 then Pp(m, phi) else if m < 0 then Fd(m, phi) else Fs(m, phi) end if end if;
  end:
  Y := proc (l, m, theta, phi) options operator, arrow; f(l, m, theta)*g(m, phi) end proc;

```

```

NULL;
B:=proc(NC::integer,k::integer,q::integer)::float;
  _local(x, b, Q, R, theta, phi);
  b := 0;
  for x from 1 to NC do;
    Q := C[x, 1]; R := C[x, 2]; theta := C[x, 3]; phi := C[x, 4];
    b := b+simplify(evalf((-1)^q*sqrt(4*Pi/(2*k+1))*Q*Y(k, -q, theta, phi)/R^(k+1)));
  od: end;
NULL;
A:=proc(x::integer,kt::integer,mt::integer,lm::integer)::float;
  _local(y, w, wm, a);
  a := 0;
  for y from 1 to x do for w from 0 to lm do for wm from -w to w do;
    a := a+c[x-y, w, wm]*delta(kt, w)*delta(mt, wm)*E[y];
  od:od:od: end;
NULL;
E0 := proc (l) options operator, arrow; l*(l+1) end proc;
NULL;
ff:=proc(NC::integer,x::integer,xm::integer,y::integer, ym::integer,z::integer,zm::integer,rho)::float;
  2*(-1)^(xm+1)*B(NC, y, ym)*sqrt((2*x+1)*(2*z+1))*tj(x, y, z, 0, 0, 0)*tj(x, y, z, xm, ym,
zm)*rho^(y+2);
end;
NULL;
NC := 6; mu := 0: m := 0: om := 4: lm := 10:
NULL;
for ot from 0 to om do for j from 0 to lm do for jm from -j to j do if ot = 0 then c[ot, j, jm] := 1 else c[ot,
j, jm] := 0 end if end do end do end do;
NULL;
for o from 1 to om do;
  E[o] := 0;
  for k from 0 to 2*mu do for q from -k to k do if (o=1) then;
    E[o] := c[o-1, 1, m]*ff(NC, mu, m, k, q, mu, m, rho);
    for k1 from 0 to lm do if k1 = mu then c[o, k1, m1] := c[o, k1, m1] else for m1 from -k1 to k1 do c[o, k1,
m1] := c[o, k1, m1]+(-ff(NC, k1, m1, k, q, mu, m, rho)+delta(k1, mu)*delta(m1, m)*E[o])/(E0(k1)-E0(mu)) end
do end if end do;
  else;
    for k2 from 0 to lm do ;
      if (k2=mu) then;
        E[o] := E[o];
        c[o, k2, m2] := c[o, k2, m2];
      else;
        for m2 from -k2 to k2 do;
          E[o] := E[o]+c[o-1, k2, m2]*ff(NC, mu, m, k, q, k2, m2, rho);
          for k3 from 0 to lm do;
            if (k3=mu) then ;
              c[o, k2, m2] := c[o, k2, m2];
            else;
              for m3 from -k3 to k3 do;
                c[o, k2, m2] := c[o, k2, m2]+(-c[o-1, k3, m3]*ff(NC, k2, m2, k, q, k3, m3, rho)+A(o, k2, m2,
lm))/(E0(k2)-E0(mu));
              od: fi: od:od:fi:od:fi: od:od:print(o,E[o]): od:
            NULL;
          u1:=proc(NC::integer,mu::integer,m::integer,rho)::float;
            _local(kmax, v, k, q);
            kmax := 2*mu;
            v := 0;
            for k from 0 to kmax do for q from -k to k do v := v+2*(-1)^(m+1)*B(NC, k, q)*(2*mu+1)*tj(mu, k, mu,
0, 0, 0)*tj(mu, k, mu, -m, q, m)*rho^(k+2) end do end do;
          end;
          NULL;

```

```

u2:=proc(NC::integer, lm::integer, mu::integer, m::integer, rho)::float;
  _local(kmax, v, k, q, mu1, m1);
  kmax := 2*mu;
  v := 0;
  for mu1 from 0 to lm do for m1 from -mu1 to mu1 do if (mu1=mu) or (m1=m) then v:=v: else;
    for k from 0 to kmax do for q from -k to k do v := v+(4*(2*mu1+1))*(2*mu+1)*(B(NC, k, q)*tj(mu1, k,
mu, 0, 0, 0)*tj(mu1, k, mu, -m1, q, m)*rho^(k+2))^2/(u0(mu)-u0(mu1)) end do end do;
    fi :od:od: end:
  NULL;
  Phi:=proc(NC::integer, lm::integer, mu::integer, m::integer, rho, theta, phi)::float;
    _local(kmax, v, k, q, mu1, m1);
    kmax := 2*mu;
    v := 0;
    for mu1 from 0 to lm do for m1 from -mu1 to mu1 do if (mu1=mu) or (m1=m) then v:=v: else;
      for k from 0 to kmax do for q from -k to k do v := v+2*sqrt((2*mu1+1)*(2*mu+1))*B(NC, k, q)*tj(mu1,
k, mu, 0, 0, 0)*tj(mu1, k, mu, -m1, q, m)*rho^(k+2)*Y(mu1, m1, theta, phi)/(u0(mu)-u0(mu1)) end do end do;
      fi :od:od: Y(mu, m, theta, phi)+v: end:

```

Como entrada para esse programa, se fazem necessários os arquivos abaixo para ordenação especial das cargas, juntamente com as constantes Q_λ (primeira coluna) e R_λ (segunda coluna)

Arquivo	Edit	Format	View	Help
1.0	1.0	0.9556777	0.78539816	
1.0	1.0	0.9556777	3.92699080	
1.0	1.0	2.1860249	2.35619450	
1.0	1.0	2.1860249	5.49778710	

Arquivo	Edit	Format	View	Help
1.0	1.0	0	0	
1.0	1.0	3.1415926	0.7853982	
1.0	1.0	1.5707963	2.3561945	
1.0	1.0	1.5707963	3.9269908	
1.0	1.0	1.5707963	5.4977871	

Programa 3: Energia EUAA

```

restart;
fl:=proc(Z,n::integer,l::integer,r)::float;
  _local(k);
  sum((-1)^k*factorial(n+1)^2*(2*Z*r/n)^k/(factorial(n-l-1-k)*factorial(2*l+1+k)*factorial(k)), k = 0 .. n-
l-1);
end:
R := proc (Z, n, l, r) options operator, arrow; sqrt(4*Z^3*factorial(n-l-
1)/(n^3*n*factorial(n+1)^3))*exp(-Z*r/n)*(2*Z*r/n)^l*fl(Z, n, l, r) end proc;
u := proc (b, rho) options operator, arrow; -(2/3)*b^2*rho^6 end proc;
E1 := proc (Z, n, l, b) options operator, arrow; -(1/2)*(int(R(Z, n, l, rho)*u(b, rho)*R(Z, n, l, rho), rho =
0 .. infinity)) end proc;
E0 := proc (Z, n) options operator, arrow; -(1/2)*Z^2/n^2 end proc;
Phi := proc (b, rho, theta) options operator, arrow; b*rho^3*sqrt(1-
cos(theta)^2)+(1/6)*b*sqrt(3)*rho^3*sqrt(6)*cos(theta) end proc;
int(Phi(1, rho, theta)*(diff(Phi(1, rho, theta), `(rho, 1)))`*sin(theta), theta = 0 .. Pi);
Kappa := int((2*R(1, 1, 0, rho)*5*rho^2*(diff(R(1, 1, 0, rho), rho)+R(1, 1, 0, rho)/rho)*(rho^2), rho =
0 .. infinity);
Q := int(5*R(1, 1, 0, rho)*rho^2*(diff(R(1, 1, 0, rho), `(rho, 2)))`*(rho^2), rho = 0 .. infinity);

a:=proc(Z::integer,n::integer,l::integer,eta::integer,mu::integer,b)::float;
  if n = eta then 0 else -(int(R(Z, n, l, rho)*u(b, rho)*R(Z, eta, mu, rho), rho = 0 .. infinity))/(2*E0(Z, n)-
2*E0(Z, eta)) end if; end:

```

```

f := proc (Z, n, l, eta, mu, b, rho) options operator, arrow; a(Z, n, l, eta, mu, b)*R(Z, eta, mu, rho) end
proc;
Rho:=proc(Z::integer,n::integer,l::integer,nm::integer,b,rho)::float;
  _local(z, zl, g);
  g := 0;
  for z from 0 to nm do for zl from 0 to z-1 do g := g+f(Z, n, l, z, zl, b, rho) end do end do; end;

FR := proc (Z, n, l, nm, b, rho) options operator, arrow; Rho(Z, n, l, nm, b, rho)+R(Z, n, l, rho) end
proc;

E2:=proc(Z::integer,n::integer,l::integer,b::integer,nm::integer)::float;
  _local(x, y, E); E := 0;
  for x from 1 to nm do for y from 0 to x-1 do;
    if n = x then E := E else E := E-a(Z, n, l, x, y, b)*(int(R(Z, n, l, rho)*u(b, rho)*R(Z, x, y, rho), rho = 0 ..
infinity))/(2*(E0(Z, n)-E0(Z, x))) end if;
    od:od: E := evalf((1/2)*E); end;

```

APÊNDICE D: Parâmetros de campo cristalino

Tabela 12 - Parâmetros de campo para quando $NC = 4$.

k	q	B_{kq}
0	0	4,000 000 000 000 000
	-1	-2,077 282 088 144 613. 10^{-8}
1	0	5,358 979 503 846 262. 10^{-8}
	+1	-1,414 213 581 319 947
	-2	-4,641 011 990 319 296. 10^{-8}
2	-1	9,165 151 542 215 642. 10^{-8}
	0	0,999 999 999 999 998
	+1	-6,563 382 530 706 853. 10^{-8}
	+2	-2,153 903 373 073 694. 10^{-15}
	-3	7,783 227 974 820 113. 10^{-8}
	-2	-8,202 848 923 592 548. 10^{-15}
3	-1	-1,513 638 581 512 571. 10^{-7}
	0	-8,038 468 124 209 604. 10^{-8}
	+1	0,866 025 415 386 965
	+2	-1.290 515 735 435 169. 10^{-22}
	+3	-1,118 033 943 813 482
	-4	-1,479 019 945 774 893
	-3	5,517 735 554 769 984. 10^{-15}
4	-2	2,995 761 477 787 125. 10^{-8}
	-1	1,694 658 038 855 237. 10^{-7}
	0	2,749 999 999 999 980
	1	8,987 281 664 008 697. 10^{-8}
	2	1,390 338 648 875 725. 10^{-15}
	3	-7,926 036 990 397 873. 10^{-8}
	4	-1,372 832 429 757 015. 10^{-7}
	-5	-1,151 155 065 107 529. 10^{-7}
	-4	-1,188 905 596 344 581. 10^{-7}
	-3	-5,148 121 404 673 768. 10^{-8}
5	-2	-1,066 724 746 148 522. 10^{-14}
	-1	-1,916 649 305 047 377. 10^{-7}
	0	1,004 808 828 221 172. 10^{-7}
	1	-0,684 653 206 054 056
	2	1,707 191 849 488 537. 10^{-22}
	3	0,739 509 943 164 804
	4	-1,103 547 090 926 020. 10^{-14}
	5	0,992 156 808 111 054
	-6	1,079 877 134 928 343. 10^{-7}
	-5	-1,023 015 601 799 534. 10^{-14}
	-4	0,992 156 741 649 206
	-3	-7,167 747 209 387 978. 10^{-15}
6	-2	-2,426 841 357 360 211. 10^{-8}
	-1	2,424 871 155 781 295. 10^{-7}
	0	1,374 999 999 999 979
	1	-1,085 317 370 977 250. 10^{-7}
	2	-1,126 303 033 292 284. 10^{-15}
	3	1,029 622 407 752 954. 10^{-7}

7	4	$9,209\ 239\ 903\ 958\ 598.10^{-8}$
	5	$8,817\ 160\ 475\ 547\ 438.10^{-8}$
	6	$1,503\ 519\ 633\ 272\ 441.10^{-14}$
	-7	$-1,486\ 877\ 441\ 368\ 850.10^{-7}$
	-6	$1,043\ 273\ 335\ 354\ 217.10^{-14}$
	-5	$7,793\ 356\ 632\ 187\ 240.10^{-8}$
	-4	$1,527\ 176\ 889\ 912\ 266.10^{-7}$
	-3	$4,229\ 613\ 333\ 172\ 238.10^{-8}$
	-2	$-3,158\ 125\ 588\ 802\ 978.10^{-14}$
	-1	$-2,971\ 370\ 262\ 539\ 867.10^{-7}$
	0	$-1,172\ 276\ 337\ 091\ 362.10^{-7}$
	1	$0,584\ 633\ 974\ 516\ 020$
	2	$-2,024\ 480\ 492\ 722\ 169.10^{-22}$
	3	$-0,607\ 569\ 416\ 056\ 084$
	4	$1,417\ 531\ 904\ 445\ 401.10^{-14}$
	5	$-0,671\ 693\ 334\ 376\ 263$
	6	$1,452\ 555\ 936\ 077\ 645.10^{-21}$
	7	$0,915\ 363\ 571\ 397\ 521$
	-8	$1,253\ 413\ 308\ 480\ 056$
	-7	$-1,543\ 024\ 734\ 380\ 508.10^{-14}$
8	-6	$-7,358\ 122\ 369\ 442\ 519.10^{-8}$
	-5	$1,304\ 094\ 129\ 071\ 418.10^{-14}$
	-4	$-0,822\ 652\ 911\ 317\ 990$
	-3	$8,404\ 93\ 254\ 115\ 708.10^{-15}$
	-2	$2,101\ 711\ 537\ 386\ 797.10^{-8}$
	-1	$3,174\ 901\ 544\ 424\ 501.10^{-7}$
	0	$2,546\ 874\ 999\ 999\ 936$
	1	$1,243\ 387\ 251\ 388\ 425.10^{-7}$
	2	$9,754\ 070\ 391\ 905\ 764.10^{-16}$
	3	$-1,207\ 339\ 291\ 997\ 946.10^{-7}$
	4	$-7,635\ 898\ 341\ 449\ 736.10^{-8}$
	5	$-1,123\ 971\ 832\ 982\ 381.10^{-7}$
	6	$-1,024\ 475\ 941\ 627\ 566.10^{-14}$
	7	$9,499\ 294\ 241\ 204\ 845.10^{-8}$
	8	$2,326\ 846\ 832\ 168\ 906.10^{-7}$

Tabela 13 - Parâmetros de campo para quando $NC = 6$.

k	q	B_{kq}
0	0	$6,000\ 000\ 000\ 000\ 000$
1	-1	$2,219\ 762\ 017\ 949\ 913.10^{-8}$
	0	$1,071\ 795\ 879\ 128\ 582.10^{-7}$
	+1	$-2,720\ 611\ 442\ 483\ 721.10^{-16}$
2	-2	$-9,282\ 024\ 216\ 901\ 931.10^{-8}$
	-1	$9,282\ 024\ 817\ 343\ 134.10^{-8}$
	0	0
	+1	$-1,262\ 639\ 098\ 528\ 007.10^{-23}$
	+2	$6,664\ 109\ 733\ 180\ 344.10^{-16}$
3	-3	$1,797\ 456\ 236\ 476\ 425.10^{-7}$
	-2	$-1,112\ 268\ 895\ 560\ 867.10^{-14}$
	-1	$-1,776\ 777\ 718\ 053\ 262.10^{-7}$
	0	$-1,607\ 693\ 710\ 997\ 899.10^{-7}$

4	+1	$1,666\,027\,455\,615\,599.10^{-16}$
	+2	$3,992\,815\,360\,636\,713.10^{-23}$
	+3	$-1,935\,748\,873\,240\,676.10^{-15}$
	-4	$-2,958\,039\,891\,549\,782$
	-3	$1,274\,264\,082\,738\,548.10^{-14}$
	-2	$5,991\,521\,992\,321\,129.10^{-8}$
	-1	$1,694\,658\,011\,547\,660.10^{-7}$
	0	$3,499\,999\,999\,999\,975$
	1	$1,728\,939\,790\,629\,440.10^{-23}$
	2	$-4,301\,664\,335\,651\,016.10^{-16}$
5	3	$-1,372\,303\,341\,801\,418.10^{-22}$
	4	$4,247\,500\,640\,715\,272.10^{-8}$
	-5	$-2,658\,473\,910\,340\,232.10^{-7}$
	-4	$-2,377\,811\,192\,689\,159.10^{-7}$
	-3	$-1,188\,905\,548\,559\,681.10^{-7}$
	-2	$-7,356\,967\,221\,716\,272.10^{-15}$
	-1	$-1,708\,619\,529\,867\,750.10^{-7}$
	0	$2,009\,617\,451\,442\,344.10^{-7}$
	1	$-1,317\,110\,351\,030\,085.10^{-16}$
	2	$-5,281\,998\,237\,621\,697.10^{-23}$
6	3	$1,280\,377\,529\,817\,078.10^{-15}$
	4	$3,414\,340\,216\,742\,535.10^{-15}$
	5	$4,771\,685\,833\,984\,354.10^{-15}$
	-6	$2,159\,754\,269\,856\,678.10^{-7}$
	-5	$-2,362\,549\,034\,174\,669.10^{-14}$
	-4	$1,984\,313\,483\,298\,409$
	-3	$-1,655\,317\,446\,841\,967.10^{-14}$
	-2	$-4,853\,684\,743\,513\,166.10^{-8}$
	-1	$2,424\,871\,188\,758\,327.10^{-7}$
	0	$0,749\,999\,999\,999\,989$
7	1	$-2,087\,893\,156\,457\,420.10^{-23}$
	2	$3,484\,746\,391\,367\,866.10^{-16}$
	3	$1,782\,674\,333\,547\,454.10^{-22}$
	4	$-2,849\,310\,050\,133\,957.10^{-8}$
	5	$4,240\,531\,274\,208\,340.10^{-22}$
	6	$-4,651\,842\,764\,803\,395.10^{-7}$
	-7	$-3,433\,790\,117\,044\,994.10^{-7}$
	-6	$2,086\,546\,670\,708\,425.10^{-14}$
	-5	$1,799\,795\,345\,443\,879.10^{-7}$
	-4	$3,054\,353\,779\,824\,528.10^{-7}$
8	-3	$9,767\,855\,815\,337\,547.10^{-8}$
	-2	$-3,594\,340\,084\,274\,686.10^{-14}$
	-1	$-3,149\,009\,482\,499\,270.10^{-7}$
	0	$-2,344\,553\,064\,182\,724.10^{-7}$
	1	$1,124\,697\,076\,695\,077.10^{-16}$
	2	$6,263\,679\,385\,454\,923.10^{-23}$
	3	$-1,051\,937\,482\,805\,323.10^{-15}$
	4	$-4,385\,799\,418\,674\,765.10^{-15}$
	5	$-3,230\,446\,580\,845\,494.10^{-15}$
	6	$-4,494\,162\,678\,147\,511.10^{-22}$
	7	$8,628\,617\,581\,127\,588.10^{-15}$
	-8	$2,506\,826\,616\,960\,096$
	-7	$-3,563\,456\,500\,082\,434.10^{-14}$

-6	-1,471 624 473 888 498. 10^{-7}
-5	3,011 670 906 769 096. 10^{-14}
-4	-1,645 305 822 635 978
-3	1,941 032 152 326 673. 10^{-14}
-2	4,203 419 661 200 684. 10^{-8}
-1	3,174 901 506 644 565. 10^{-7}
0	3,093 749 999 999 922
1	2,391 982 108 111 592. 10^{-23}
2	-3,017 878 900 670 688. 10^{-16}
3	-2,090 370 947 175 923. 10^{-22}
4	2,362 523 086 920 741. 10^{-8}
5	-5,405 637 928 797 183. 10^{-22}
6	3,169 696 551 552 644. 10^{-15}
7	8,954 450 434 686 173. 10^{-22}
8	-7,199 191 391 649 229. 10^{-8}