

REVISTA
DE LA
ACADEMIA DE CIENCIAS
EXACTAS, FISICO-QUIMICAS Y NATURALES
DE
ZARAGOZA

SERIE 2.^a

TOMO XXVII

Núm. 3



1972

INDICE DE MATERIAS

M. ^a CARMEN DE LAS OBRAS y L. NASARRE. — <i>Sobre convergencia, en el espacio Hilbert, de sucesiones de subespacios de dimensión y codimensión finita</i>	271
RAINER J. NAGEL. — <i>Darstellung von verbandsoperatoren auf banachverbänden</i>	281
M. A. REBOLLEDO and E. BERNABÉU. — <i>Calculation of energies, wave functions and transition probabilities of magnetic hyperfine atomic sublevels</i>	289
R. OBESO ROSETE y V. RIERA GONZÁLEZ. — <i>Concentración por flotación de minerales pobres en mercurio de la zona asturiana</i>	321
D. GONZÁLEZ ALVAREZ, M. A. NAVARRO and L. A. ORO, F. GÓMEZ BELTRÁN. — <i>Anhydrous transition metal acetates I. Anhydrous acetates of Fe(II), Co(II) and Ni(II)</i>	349
L. GARCÍA FABIÁN, D. GONZÁLEZ ALVAREZ, L. A. ORO y F. GÓMEZ BELTRÁN. — <i>Note on copper monothiobenzoates</i>	357

SOBRE CONVERGENCIA, EN EL ESPACIO HILBERT, DE SUCESIONES DE SUBESPACIOS DE DIMENSION Y CODIMENSION FINITA

POR

M.^a CARMEN DE LAS OBRAS - L. NASARRE

Departamento de Geometría y Topología. Universidad de Zaragoza

Abstract

Given a real separable Hilbert space, H , it is studied in the present paper, the necessary and sufficient conditions, for a sequence of subspaces of a finite dimension, q , to converge weakly to a subspace of dimension p .

In § 2, it is proved the equivalence between the weak convergence of finite dimensional subspaces and the strong convergence of those of a finite codimension. This equivalence leads us, by direct application of the results of § 1, to the necessary and sufficient conditions for the strong convergence of subspaces of a finite codimension.

§ 1

1. Consideremos el espacio de Hilbert separable real H . Sean M, N subespacios lineales cerrados de H . Entonces $\alpha(M, N) = \inf \{ \alpha(x, y) : x \in M, y \in N \} = \inf \{ \alpha(x, N) : x \in M \}$, $\beta(M, N) = \sup \{ \alpha(x, N) : x \in M \}$ (v. [1]). En general $\beta(M, N) \neq \beta(N, M)$.

Con $P(M)$ designamos el conjunto de los rayos de M , y con ω la aplicación canónica de $H - \{0\}$ sobre $P(H)$.

$\{x_n\}$ d.a. indica que existen k, K tales que $0 < k < \|x_n\| < K < \infty$. Diremos que $\{x_n\}$ es equivalente a $\{y_n\}$ ($\{x_n\} \sim \{y_n\}$) si $\|x_n - y_n\| \xrightarrow{n \rightarrow \infty} 0$.

Finalmente $C(E, \theta)$ representa el cono cerrado, de eje E : $C(E, \theta) = \{x : \alpha(x, E) \leq \theta\}$.

En esta primera parte encontramos condiciones necesarias y suficientes para que la sucesión $E_q^{(n)} \rightarrow E_p$. Tiene que ser $q \geq p$ (v. [2]). Empecemos con el caso $q = p$.

2. Teorema 1

Las condiciones necesarias y suficientes para que $E_p^{(n)} \rightarrow E_p$ son:

$$1.^{\circ} \quad \forall E'_q \subset H \ominus E_p, \alpha(E_p^{(n)}, E'_q) \rightarrow \pi/2,$$

$$2.^{\circ} \quad \overline{\lim} \beta(E_p^{(n)}, E_p) < \theta < \pi/2.$$

DEMOSTRACIÓN

$\Rightarrow$) 1.^o (Reducción al absurdo).

Supongamos $\alpha(E_p^{(n)}, E'_q) < \theta < \pi/2$, por ser los subespacios de dimensión finita el ínfimo es accesible, sea $x_{i_n} \in E_p^{(i_n)}, y_{i_n} \in E'_q \ni \alpha(x_{i_n}, y_{i_n}) = \alpha(E_p^{(i_n)}, E'_q)$ (1), $\{x_{i_n}\}, \{y_{i_n}\}$ d.a.

Por compacidad de $P(E'_q)$, $\exists \{y_{m_n}\} \subset \{y_{i_n}\} \ni y_{m_n} \rightarrow y \neq 0 \wedge y \in E'_q$ y por ser $\{x_{m_n}\}$ d.a.,

$\exists \{x_{h_n}\} \subset \{x_{m_n}\} \ni x_{h_n} \rightarrow x \in E_p$ por hipótesis.

Entonces de estas convergencias resulta $(y_{h_n} | x_{h_n}) \rightarrow (y | x) = 0 \Rightarrow (y_{h_n} | x_{h_n}) \rightarrow 0 \Rightarrow \Rightarrow \alpha(y_{h_n}, x_{h_n}) \rightarrow \pi/2$, absurdo por (1).

Luego

$$\alpha(E_p^{(n)}, E'_q) \xrightarrow{n \rightarrow \infty} \pi/2.$$

2.º Sea $x_n \in E_p^{(n)} \wedge x_n \rightarrow x \neq 0 \wedge x \in E_p$, pasando a rayos $s_n \rightarrow s$ con $s_n = \omega(x_n)$, $s = \omega(x)$.

Tomemos un $r \subset E$, como no es perpendicular a E_p , por [3] $\overline{\lim} \alpha(s_n, r) < \frac{\pi}{2}$ (2).

Supongamos $\overline{\lim} \beta(E_p^{(n)}, E_p) = \pi/2 \Leftrightarrow (n > \nu) \beta(E_p^{(i_n)}, E_p) \rightarrow \pi/2$ y $s_{i_n} \subset E_p^{(i_n)}$, $r_{i_n} \subset E_p \ni \alpha(s_{i_n}, r_{i_n}) = \beta(E_p^{(i_n)}, E_p)$, entonces por la compacidad de $P(E_p)$, $\exists \{r_{m_n}\} \subset \{r_{i_n}\} \ni r_{m_n} \rightarrow r \subset E_p \Rightarrow \alpha(r_{m_n}, r) \rightarrow 0 \Rightarrow \alpha(r_{m_n}, s_{m_n}) \sim \alpha(r, s_{m_n}) \Rightarrow \alpha(r, s_{m_n}) \rightarrow \pi/2$, absurdo por (2), y por tanto queda probada la necesidad.

$\Leftarrow$) Veamos:

$$i) x_{i_n} \in E_p^{(i_n)} \wedge x_{i_n} \rightarrow x \Rightarrow x \in E_p,$$

$$ii) x \in E_p \Rightarrow \exists x_n \in E_p^{(n)} \ni x_n \rightarrow x.$$

i) (Reducción del absurdo). Si $x_{i_n} \rightarrow x \neq 0 \wedge x \notin E_p$, al pasar a rayos $r_{i_n} \rightarrow r \not\subset E_p$, $r_{i_n} = \omega(x_{i_n})$, $r = \omega(x)$, entonces $H \ominus E_p \not\subset H \ominus r \Rightarrow \exists s' \subset H \ominus E_p \wedge s' \not\subset H \ominus r$.

Por la hipótesis 1.ª $\alpha(s', E_p^{(n)}) \rightarrow \pi/2 \Rightarrow \alpha(s', r_{i_n}) \rightarrow \pi/2$ y por [3] aplicando la convergencia de $r_{i_n} \rightarrow r$, como $s' \not\subset H \ominus r \Rightarrow \alpha(s', r_{i_n}) < \theta < \pi/2$ ($n > \nu$), que contradice el resultado anterior, luego $r \subset E_p$ y $x \in E_p$.

ii) Sea $r = \omega(x)$ y $E_{p-1} \subset E_p \ni r \perp E_{p-1}$, $E_p = E_{p-1} \oplus r$.

Elegimos $r_n = \omega(x_n) \subset E_p^{(n)} \cap H \ominus E_{p-1}$, hecho posible pues $\dim(E_p^{(n)} \cap (H \ominus E_{p-1})) \geq 1$. Por hipótesis r_n tiende a ser perpendicular a un rayo cualquiera fijo m , de $H \ominus E_p$, es decir $\alpha(r_n, m) \rightarrow \pi/2$. En particular $\alpha(r_n, s) \rightarrow \pi/2$, siendo s fijo de $(H \ominus E_p) \oplus E_{p-1} = H \ominus r$ ya que $H = E_p \oplus (H \ominus E_p) = E_{p-1} \oplus r \oplus H \ominus E_p = r \oplus (H \ominus E_p)$.

Supongamos $r_n \not\rightarrow r \Leftrightarrow \exists r_{i_n} \subset E_p^{(i_n)} \ni \alpha(r_{i_n}, r) \rightarrow \pi/2$.

$\alpha(r_{i_n}, s) \rightarrow \pi/2$ con $s \subset H \ominus r$, que junto con $\alpha(r_n, r) \rightarrow \pi/2 \Rightarrow r_{i_n} \rightarrow 0$ [3] $\Rightarrow \Rightarrow \alpha(r_{i_n}, E_p) \rightarrow \pi/2$, absurdo, con lo que queda vista la suficiencia.

Observación 1. La condición 1.ª se puede sustituir por $\alpha(r, E_p^{(n)}) \rightarrow \pi/2$, $r \perp E_p$.

Observación 2. La condición 2.ª es equivalente a $\overline{\lim} \alpha(E_p^{(n)}, H \ominus E_p) > k > 0$, ya que $\beta(E_p^{(n)}, E_p) = \frac{\pi}{2} - \alpha(E_p^{(n)}, H \ominus E_p)$.

3. Pasemos ahora al caso $q > p$.

Lema 1

Una condición necesaria y suficiente para que $E_p^{(n)} \rightarrow E_p$ es que a partir de un ν existan bases $\{a_i^{(n)}, \dots, a_p^{(n)}\}$ de $E_p^{(n)}$ y $\{a_1, \dots, a_p\}$ de E_p tales que $a_i^{(n)} \rightarrow a_i$ ($i = 1, \dots, p$)

En particular

$$\left. \begin{aligned} \lambda_i^{(n)}(a_i^{(n)} | a_i) + \dots + \lambda_p^{(n)}(a_p^{(n)} | a_i) &\rightarrow 0 \\ \dots &\dots \\ \lambda_i^{(n)}(a_i^{(n)} | a_p) + \dots + \lambda_p^{(n)}(a_p^{(n)} | a_p) &\rightarrow 0 \end{aligned} \right\}.$$

Comparando con

$$\left. \begin{aligned} \lambda_i(a_i | a_i) + \dots + \lambda_p(a_p | a_i) &= 0 \\ \dots &\dots \\ \lambda_i(a_i | a_p) + \dots + \lambda_p(a_p | a_p) &= 0 \end{aligned} \right\}$$

tendremos $\lambda_i^{(n)} \rightarrow \lambda_i = 0$, pues $G \neq 0, \Rightarrow x_n \rightarrow 0 \Rightarrow \|x_n\| = \|\sum \lambda_i^{(n)} a_i^{(n)}\| \leq \sum |\lambda_i^{(n)}| \|a_i^{(n)}\| \rightarrow 0 \Rightarrow \|x_n\| \rightarrow 0$ ($\{a_i^{(n)}\}$ d.a.),

Lema 3

Si $E_q^{(n)} \rightarrow E_p$ y r es un rayo fijo de $H \ominus E_p \Rightarrow \alpha(E_q^{(n)}, r) \rightarrow \pi/2$.

DEMOSTRACIÓN

Reducción al absurdo). Supongamos que $\exists E_q^{(n)} \ni \alpha(E_q^{(n)}, r) < \theta < \pi/2$ y sea $s_{i_n} \subset E_q^{(n)} \ni \alpha(s_{i_n}, r) < \theta < \pi/2$, entonces por la compacidad de este cono en la topología inducida por la convergencia débil en $P(H)$ [4] se verifica

$$\exists \{s_{h_n}\} \subset \{s_{i_n}\} \ni s_{h_n} \rightarrow s \wedge s \subset C(r, \theta), \text{ pero } s_{h_n} \subset E_q^{(h_n)}$$

y por hipótesis $E_q^{(h_n)} \rightarrow E_p \Rightarrow s \subset E_p$, absurdo por ser $r \subset H \ominus E_p$ y $E_p \cap C(r, \theta) = \emptyset$.

Lema 4

Si $E_{p+r}^{(n)} \rightarrow E_p$ ($r \geq s$) $\Rightarrow \exists E_r^{(n)} \subset E_{p+r}^{(n)} \ni E_r^{(n)} \rightarrow 0$.

DEMOSTRACIÓN

Sea $\{a_i, \dots, a_p\}$ base de E_p , entonces por el lema 1 $\exists a_i^{(n)}, \dots, a_p^{(n)} \subset E_{p+r}^{(n)}$ linealmente independientes para $n > \nu \wedge a_i^{(n)} \rightarrow a_i$, y $E_p^{(n)} = [a_i^{(n)}, \dots, a_p^{(n)}] \subset E_{p+r}^{(n)}$, $E_p^{(n)} \rightarrow E_p$, y por esta convergencia $\lim \beta(E_p^{(n)}, E_p) < \theta < \pi/2$. En consecuencia $E_p^{(n)} \cap (H \ominus E_p) = \emptyset$ ($n > \nu$) $\Rightarrow E_p^{(n)}$ es complementario de $H \ominus E_p$, y podemos considerar $E_r^{(n)} = (H \ominus E_p) \cap E_{p+r}^{(n)}$.

Véamos que $E_r^{(n)} \rightarrow 0$ y para esto que $\alpha(E_r^{(n)}, s) \rightarrow \pi/2, \forall s \subset H$.

a) $s \subset H \ominus E_p \Rightarrow \alpha(E_{p+r}^{(n)}, s) \rightarrow \pi/2$ ya que $E_{p+r}^{(n)} \rightarrow E_p$ y estamos en condiciones del lema 3, y como $E_r^{(n)} \subset E_{p+r}^{(n)} \Rightarrow \alpha(E_r^{(n)}, s) \rightarrow \pi/2$.

b) si $s \subset E_p$, como $E_r^{(n)} \subset H \ominus E_p \Rightarrow \alpha(s, E_r^{(n)}) = \pi/2$.

Por consiguiente $E_r^{(n)} \rightarrow 0$.

Lema 5

Si $E_{p+r}^{(n)} \rightarrow E_p$ y $E_s^{(n)} \rightarrow 0 \wedge E_s^{(n)} \subset E_{p+r}^{(n)} \Rightarrow s \leq r$.

DEMOSTRACIÓN

Sea $E_{r+r'}^{(n)} \rightarrow 0$ ($r' > 0$) $\wedge E_{r+r'}^{(n)} \subset E_{p+r}^{(n)} \Rightarrow E_p^{(n)} \cap E_{r+r'}^{(n)} \neq 0 \Rightarrow \exists r_n \subset E_p^{(n)} \cap E_{r+r'}^{(n)} \ni r_n \rightarrow 0$ pues en particular $r_n \subset E_{r+r'}^{(n)}$, pero por el lema 2 no es posible la existencia de este rayo, luego $s \leq r$.

Lema 6

Si $E_q^{(n)} \rightarrow E_p \wedge \exists E_s^{(n)} \rightarrow 0 \wedge E_s^{(n)} \subset E_q^{(n)}$ ($s \geq 1$) $\Rightarrow q > p \wedge s \leq q - p$.

DEMOSTRACIÓN

Supongamos $q = p$ (ya que $q < p$ no puede ser [2])

$\Rightarrow E_p^{(n)} \rightarrow E_p \Rightarrow \nexists r_n \subset E_p^{(n)} \ni r_n \rightarrow 0 \Rightarrow \nexists E_s^{(n)} \rightarrow 0 \wedge E_s^{(n)} \subset E_p^{(n)}$, por tanto $q > p$ y $s \leq q - p$.

Teorema 2

Una condición necesaria y suficiente para que $E_q^{(n)} \rightarrow E_p$ ($q > p$) es:

$E_q^{(n)} = E_p^{(n)} \oplus E_{q-p}^{(n)} \wedge \alpha(E_p^{(n)}, E_{q-p}^{(n)}) \geq \theta' > 0$ y tales que $E_p^{(n)} \rightarrow E_p \wedge E_{q-p}^{(n)} \rightarrow 0$.

DEMOSTRACIÓN

$\Rightarrow$) Sea $r = q - p$, $E_{p+r}^{(n)} \rightarrow E_p$. De acuerdo con la demostración del lema 4, $\exists E_r^{(n)} \subset E_{p+r}^{(n)}$ y $E_r^{(n)} \subset E_{p+r}^{(n)} \ni E_p^{(n)} \rightarrow E_p \wedge E_r^{(n)} \rightarrow 0$ y además como $\lim \beta(E_p^{(n)}, E_r^{(n)}) < \theta < \pi/2$, para $n > n_0$, $E_{p+r}^{(n)} = E_p^{(n)} \oplus E_r^{(n)}$, $\alpha(E_p^{(n)}, E_r^{(n)}) > \theta' > 0$.

$\Leftarrow$) Sea $E_q^{(n)} = E_p^{(n)} \oplus E_r^{(n)}$, $\alpha(E_p^{(n)}, E_r^{(n)}) \geq \theta' > 0$ y $E_p^{(n)} \rightarrow E_p \wedge E_r^{(n)} \rightarrow 0$.

Hay que probar:

$$i) \quad x_{h_n} \in E_q^{(h_n)}, x_{h_n} \rightarrow x \Rightarrow x \in E_p$$

$$ii) \quad x \in E_p \Rightarrow \exists x_n \in E_q^{(n)} \ni x_n \rightarrow x.$$

i) Sea $x_{h_n} \in E_q^{(h_n)} \Rightarrow x_{h_n} = y_{h_n} + z_{h_n}$, $y_{h_n} \in E_p^{(h_n)}$, $z_{h_n} \in E_r^{(h_n)} \wedge x_{h_n} \rightarrow x$. $\{y_n\} \subset \{y_{h_n}\} \ni y_n \rightarrow y \in E_p$ y $\{z_{m_n}\} \subset \{z_{h_n}\} \ni z_{m_n} \rightarrow 0$, donde la sucesión de índices $\{m_n\} \subset \{l_n\}$.

Entonces se deduce $x_{m_n} = y_{m_n} + z_{m_n} \rightarrow y \in E_p$ y por la unicidad del límite $x = y \in E_p$.

ii) Si $x \in E_p$, como $E_p^{(n)} \rightarrow E_p \Rightarrow \exists y_n \in E_p^{(n)} \ni y_n \rightarrow x$, además $\exists z_n \in E_r^{(n)} \ni z_n \rightarrow 0 \Rightarrow \exists x_n = y_n + z_n \ni x_n \in E_q^{(n)} \wedge x_n \rightarrow x$. Por tanto $E_q^{(n)} \rightarrow E_p$.

Teorema 3

Las condiciones necesarias y suficientes para que $E_q^{(n)} \rightarrow E_p$ ($q > p$) son:

1.º

$$\alpha(E_q^{(n)}, r) \rightarrow \pi/2, \quad r \perp E_p$$

2.º Para

$$n > n_0, \exists E_p^{(n)} \subset C(E_p, \theta) \cap E_q^{(n)}. \quad (\theta \text{ fijo} < \pi/2)$$

DEMOSTRACIÓN

⇒) 1.º Se demuestra de modo análogo al caso $q = p$.

2.º De acuerdo con la demostración del teorema 4, existe $E_p^{(n)} \subset E_q^{(n)}$

$$\supset \overline{\lim} \beta(E_p^{(n)}, E_p) < \theta < \pi/2 \Leftrightarrow (n > \nu) E_p^{(n)} \subset C(E_p, \theta) \cap E_q^{(n)}.$$

⇐) En virtud de la hipótesis, resulta inmediatamente que para $n > \nu$, $E_q^{(n)} = E_p^{(n)} \oplus E_{q-p}^{(n)} \wedge \alpha(E_p^{(n)}, E_{q-p}^{(n)}) \geq \theta' > 0$, siendo $E_{q-p}^{(n)} = (H \ominus E_p) \cap E_q^{(n)}$.

Entonces $E_p^{(n)} \rightarrow E_p$, pues se verifican las condiciones necesarias y suficientes para que esto ocurra (Teorema 1), observando que $E_p^{(n)} \subset E_q^{(n)}$ y $E_{q-p}^{(n)} \rightarrow 0$ pues $E_{q-p}^{(n)} \subset E_q^{(n)} \wedge E_{q-p}^{(n)} \subset H \ominus E_p$.

Esta implicación se puede hacer de modo análogo a la seguida para el caso $p = q$, es decir:

$$i) x_{p_n} \in E_q^{(p_n)} \wedge x_{p_n} \rightarrow x \Rightarrow x \in E_p,$$

$$ii) x \in E_p \Rightarrow \exists x_n \in E_q^{(n)} \ni x_n \rightarrow x.$$

i) Ver teorema 1.

ii) Sea $x \in E_p$, por hipótesis para $n > \nu \exists E_p^{(n)} \subset C(E_p, \theta) \cap E_q^{(n)}$, en particular $E_p^{(n)} \subset C(E_p, \theta) \Leftrightarrow \beta(E_p^{(n)}, E_p) < \theta \Rightarrow \overline{\lim} \beta(E_p^{(n)}, E_p) \leq \theta$, pero esto junto con 1.º equivale a $E_p^{(n)} \rightarrow E_p$.

Por tanto si $x \in E_p \Rightarrow \exists x_n \in E_p^{(n)} \ni x_n \rightarrow x \wedge E_p^{(n)} \subset E_q^{(n)} \Rightarrow \exists x_n \in E_q^{(n)} \ni x_n \rightarrow x$.

§ 2

En esta segunda parte probamos la equivalencia $E_q^{(n)} \rightarrow E_p \Leftrightarrow H \ominus E_q^{(n)} \rightarrow H \ominus E_p$, y llegamos a unas condiciones necesarias y suficientes para que $H \ominus E_q^{(n)} \rightarrow H \ominus E_p$.

1. Lema 7

Si $E^{(n)} \rightarrow E$, $F^{(n)} \rightarrow 0$ y $E^{(n)} \perp F^{(n)}$, entonces $E^{(n)} \oplus F^{(n)} \rightarrow E$.

DEMOSTRACIÓN

$$i) x_{l_n} \in E^{(l_n)} \oplus F^{(l_n)} \wedge x_{l_n} \rightarrow x \Rightarrow x \in E,$$

$$ii) x \in E \Rightarrow \exists x_n \in E^{(n)} \oplus F^{(n)} \ni x_n \rightarrow x.$$

i) Sea $x_{l_n} \rightarrow x \neq 0$, $x_{l_n} \in E^{(l_n)} \oplus F^{(l_n)} \Rightarrow x_{l_n} = x'_{l_n} + x''_{l_n}$, $x'_{l_n} \in E^{(l_n)}$ y $x''_{l_n} \in F^{(l_n)}$.

Supongamos que $\alpha(x_{p_n}, x''_{p_n}) \rightarrow 0$, $\{x_{p_n}\} \subset \{x_{l_n}\}$, entonces $\{x_{p_n}\}$ y $\{x''_{p_n}\}$ son equivalentes y como $\{x_{p_n}\}$ d.a. $\Rightarrow \{x''_{p_n}\}$ d.a. $\Rightarrow \exists \{x''_{m_n}\} \subset \{x''_{p_n}\} \ni x''_{m_n} \rightarrow 0 \Rightarrow x_{m_n} \rightarrow 0$, absurdo, luego $\alpha(x_{p_n}, x''_{p_n}) > k > 0$. Si existe una sucesión parcial $\{x_{q_n}\} \subset \{x_{l_n}\} \ni \alpha(x_{q_n}, x''_{q_n}) \rightarrow \pi/2 \Rightarrow \alpha(x_{q_n}, x'_{q_n}) \rightarrow 0 \Rightarrow \{x_{q_n}\} \sim \{x'_{q_n}\} \Rightarrow x'_{q_n} \rightarrow x \in E$. Si no es así $\{x''_{l_n}\}$ d.a. luego $\exists \{x''_{h_n}\} \subset \{x''_{l_n}\} \ni x''_{h_n} \rightarrow 0 \Rightarrow (x_{h_n} | x''_{h_n}) \rightarrow 0 \Rightarrow \alpha(x_{h_n}, x''_{h_n}) \rightarrow \pi/2 \wedge \alpha(x'_{h_n}, x''_{h_n}) = \pi/2 \Rightarrow \{x_{h_n}\} \sim \{x'_{h_n}\}$ y por tanto $x'_{h_n} \rightarrow x \Rightarrow x \in E$.

ii) Sea $x \in E \Rightarrow \exists x'_n \in E^{(n)} \ni x'_n \rightarrow x$, pero $x'_n \in E^{(n)} \oplus F^{(n)}$, luego dado $x \in E$, $\exists x'_n \in E^{(n)} \oplus F^{(n)} \ni x'_n \rightarrow x$.

Lema 8

Si $H \ominus E_p^{(n)} \rightarrow H \ominus E_p$, no existe una sucesión parcial $H \ominus E_p^{(n)} \ni \alpha (H \ominus E_p^{(n)}, E_p) \rightarrow 0$.

DEMOSTRACIÓN

Si no fuera así, $\exists r_{l_n} \subset H \ominus E_p^{(l_n)}$ y $r'_{l_n} \subset E_p \ni \alpha(r_{l_n}, r'_{l_n}) \rightarrow 0$, pero $P(E_p)$ es compacto, entonces $\exists \{r'_{p_n}\} \subset \{r'_{l_n}\} \ni r'_{p_n} \rightarrow r' \subset E_p \Rightarrow r_{p_n} \rightarrow r' \subset E_p$ y por verificarse $H \ominus E_p^{(n)} \rightarrow H \ominus E_p \Rightarrow r' \subset H \ominus E_p$, absurdo.

En particular, no puede existir $H \ominus E_p^{(n)} \ni (H \ominus E_p^{(n)}) \cap E_p \neq \emptyset$.

Teorema 4

$$E_q^{(n)} \rightarrow E_p \Leftrightarrow H \ominus E_q^{(n)} \rightarrow H \ominus E_p.$$

DEMOSTRACIÓN

$\Rightarrow$) Visto en [1].

$\Leftarrow$) Es decir, $H \ominus E_q^{(n)} \rightarrow H \ominus E_p \Rightarrow E_q^{(n)} \rightarrow E_p \Leftrightarrow (\alpha(E_q^{(n)}, r) \rightarrow \pi/2 \wedge r \perp E_p \wedge \forall n > \nu \exists E_p^{(n)} \subset C(E_p, \theta) \cap E_q^{(n)} (\theta \text{ fijo } < \pi/2))$.

1.º Supongamos $\alpha(E_q^{(p_n)}, r) < \theta < \pi/2$ (θ fijo). Sea $y_{p_n} \in E_q^{(p_n)} \wedge s_{p_n} = \omega(y_{p_n}) \ni \alpha(E_q^{(p_n)}, r) = \alpha(s_{p_n}, r)$. Como el cono $C(r, \theta)$ es débilmente compacto [4] $\Rightarrow \exists \{y_n\} \subset \{y_{p_n}\} \ni y_n \rightarrow y \neq 0 \wedge \omega(y) \subset C \Rightarrow \omega(y_n) \rightarrow \omega(y) \wedge \alpha(\omega(y), r) \leq \theta < \pi/2$ (1).

Sea z un representante de $r \subset H \ominus E_p$, $\omega(z) = r$, por hipótesis $\exists z_n \in H \ominus E_q^{(n)} \ni z_n \rightarrow z$ y de las dos convergencias concluimos $(z_n | y_n) \rightarrow (z | y) \wedge (z_n | y_n) = 0 \Rightarrow (z | y) = 0 \Rightarrow r \perp \omega(y)$, que contradice (1).

2.º Consideremos tres casos $q = p$, $q > p$, $q < p$.

$q = p$. Por el lema 8 $\alpha(H \ominus E_p^{(n)}, E_p) > k > 0$ y como $\alpha(H \ominus E_p^{(n)}, E_p) = \alpha(E_p^{(n)}, H \ominus E_p) \wedge \beta(E_p^{(n)}, E_p) = \pi/2 - \alpha(E_p^{(n)}, H \ominus E_p)$ (ya que β es simétrico [1]) $\Rightarrow \exists 0 = \pi/2 - k \ni \beta(E_p^{(n)}, E_p) < \theta < \pi/2$ para $n > \nu \Rightarrow \lim \beta(E_p^{(n)}, E_p) < \theta < \pi/2$.

$q > p$. Para cualquier n , tenemos $E_q^{(n)} \cap (H \ominus E_p) = E_{q-l}^{(n)}$ y vamos a ver que $l = p$.

Como en el caso anterior, para $n > \nu$, $\alpha(E_p, H \ominus E_q^{(n)}) > k > 0$ y por tanto $E_p \cap (H \ominus E_q^{(n)}) = \emptyset \Rightarrow \text{codim}(E_p \oplus (H \ominus E_q^{(n)})) = q - p$.

Por construcción de $E_{q-l}^{(n)}$, $H \ominus E_{q-l}^{(n)} \supset E_p \oplus (H \ominus E_q^{(n)})$ y además se da la igualdad, pues supongamos un vector $v \neq 0$, $v \perp E_{q-l}^{(n)} \wedge v \perp (E_p \oplus (H \ominus E_q^{(n)})) \Leftrightarrow v \perp E_p \wedge v \perp H \ominus E_q^{(n)} \Leftrightarrow v \in H \ominus E_p \wedge v \in E_q^{(n)} \Leftrightarrow v \in (H \ominus E_p) \cap E_q^{(n)} = E_{q-l}^{(n)} \Rightarrow v = 0$.

Así $H \ominus E^{(n)} = E_p \oplus (H \ominus E_q^{(n)})$ y $\text{codim}(H \ominus E_{q-l}^{(n)}) = \text{codim}(E_p \oplus (H \ominus E_q^{(n)})) \Rightarrow q - l = q - p \Rightarrow l = p$. Entonces $E_q^{(n)} \cap (H \ominus E_p) = E_{q-p}^{(n)}$ y se verifica $E_{q-p}^{(n)} \rightarrow 0$, ya que $E_{q-p}^{(n)} \perp E_p$ y como $E_{q-p}^{(n)} \subset E_q^{(n)}$, $\alpha(E_{q-p}^{(n)}, r) \rightarrow \pi/2$ para $r \perp E_p$.

Tomemos dentro de $E_q^{(n)}$ el complemento ortogonal a $E_{q-p}^{(n)}$, que será un $E_p^{(n)}$. Estamos en la situación del lema 7, pues

$$H \ominus E_q^{(n)} \rightarrow H \ominus E_p,$$

$$E_{q-p}^{(n)} \rightarrow 0.$$

$$E_{q-p}^{(n)} \perp H \ominus E_q^{(n)},$$

y se verifica $(H \ominus E_q^{(n)}) \oplus E_{q-p}^{(n)} \rightarrow H \ominus E_p$, pero $\text{codim}((H \ominus E_q^{(n)}) \oplus E_{q-p}^{(n)}) = p$, luego $(H \ominus E_q^{(n)}) \oplus E_{q-p}^{(n)} = H \ominus E_p^{(n)} \Rightarrow H \ominus E_p^{(n)} \rightarrow H \ominus E_p$. Por el caso anterior $E_p^{(n)} \rightarrow E_p \Rightarrow$ para $n > v$, $\beta(E_p^{(n)}, E_p) < \theta < \pi/2 \Rightarrow (n > v) \exists E_p^{(n)} \subset C(E_p, \theta) \cap E_q^{(n)}$.

$q < p$. No puede ser, ya que $\dim(E_p \cap (H \ominus E_q^{(n)})) \geq 1, \forall n$, absurdo por el lema 8.

2. Teorema 5

Las condiciones necesarias y suficientes para que $H \ominus E_p^{(n)} \rightarrow H \ominus E_p$ son:

1.° $\alpha(r, H \ominus E_p^{(n)}) \rightarrow 0, r \subset H \ominus E_p$,

2.° (para $n > v$) $\alpha(H \ominus E_p^{(n)}, E_p) > k > 0 \Leftrightarrow \beta(H \ominus E_p^{(n)}, H \ominus E_p) < \theta < \pi/2$.

DEMOSTRACIÓN

$\Rightarrow$ 1.° Sea $x_n \in r \subset H \ominus E_p \Rightarrow x_n = x'_n + x''_n$ con $x'_n \in E_p^{(n)}$ y $x''_n \in H \ominus E_p^{(n)}$. Como hemos visto $H \ominus E_p^{(n)} \rightarrow H \ominus E_p \Leftrightarrow E_p^{(n)} \rightarrow E_p$, entonces $\alpha(E_p^{(n)}, r) \rightarrow \pi/2$ y $\alpha(x'_n, x_n) \rightarrow \pi/2 \wedge \alpha(x'_n, x''_n) = \pi/2 \Rightarrow \alpha(x''_n, x_n) \rightarrow 0$, luego $\alpha(E_p^{(n)}, r) \rightarrow \pi/2$.

2.° (Para $n > v$) $\beta(E_p^{(n)}, E_p) < \theta < \pi/2$. En este caso $\beta(E_p^{(n)}, E_p) = \beta(E_p, E_p^{(n)})$ [1].

$\Rightarrow \alpha(H \ominus E_p^{(n)}, E_p) = \pi/2 - \beta(E_p^{(n)}, E_p) \Rightarrow \alpha(H \ominus E_p^{(n)}, E_p) > \pi/2 - \theta > 0$, por tanto $\alpha(H \ominus E_p^{(n)}, E_p) > k > 0$, o equivalentemente $\beta(H \ominus E_p^{(n)}, H \ominus E_p) < \pi/2 - k < \pi/2$.

$\Leftarrow$ Si $\alpha(r, H \ominus E_p^{(n)}) \rightarrow 0$, sea $x_n \in r, y_n \in H \ominus E_p^{(n)} \ni \alpha(x_n, y_n) = \alpha(r, H \ominus E_p^{(n)})$ y sea $y'_n \in E_p^{(n)} \ni x_n = y_n + y'_n$. Supongamos $\alpha(x_{l_n}, y'_{l_n}) < \theta < \pi/2 \Rightarrow \alpha(x_{l_n}, y_{l_n}) > \pi/2 - \theta$,

absurdo, $\Rightarrow \alpha(r, E_p^{(n)}) \rightarrow \frac{\pi}{2}$.

Tomemos ahora $x_n \in E_p, x_n = x'_n + x''_n, x'_n \in H \ominus E_p^{(n)}, x''_n \in E_p^{(n)}$ y $\alpha(x_n, x'_n) > k > 0$. Supongamos $\beta(E_p^{(n)}, E_p) \rightarrow \pi/2$. Por accesibilidad, podemos tomar $\alpha(x''_{l_n}, x_{l_n}) \rightarrow \pi/2 \Rightarrow \alpha(x'_{l_n}, x_{l_n}) \rightarrow 0$, absurdo.

Hemos llegado a las dos condiciones necesarias y suficientes para que $E_p^{(n)} \rightarrow E_p$, por consiguiente $H \ominus E_p^{(n)} \rightarrow H \ominus E_p$.

3. Teorema 6

Las condiciones necesarias y suficientes para que $H \ominus E_q^{(n)} \rightarrow H \ominus E_p$ son:

1.° $\alpha(r, H \ominus E_q^{(n)}) \rightarrow 0, r \subset H \ominus E_p$,

2.° (para $n > v$) $\exists H \ominus E_p^{(n)} \supset H \ominus E_q^{(n)} \ni \alpha(H \ominus E_p^{(n)}, E_p) > k > 0 \Leftrightarrow \beta(H \ominus E_p^{(n)}, H \ominus E_p) < \theta < \pi/2$.

DEMOSTRACIÓN

$\Rightarrow$ 1.° Como en el caso $q = p$.

2.° Si $E_q^{(n)} \rightarrow E_p$, sabemos que $\exists E_p^{(n)} \subset E_q^{(n)} \ni E_p^{(n)} \rightarrow E_p \wedge E_{q-p}^{(n)} \rightarrow 0$, siendo $\alpha(E_p^{(n)}, E_{q-p}^{(n)}) > k > 0$ y $\beta(E_p^{(n)}, E_p) < \theta < \pi/2$ ($n > v$). Estamos ya en el caso anterior $\Rightarrow \alpha(H \ominus E_p^{(n)}, E_p) > k > 0 \Leftrightarrow \beta(H \ominus E_p^{(n)}, H \ominus E_p) < \theta < \pi/2$ y además $H \ominus E_p^{(n)} \supset H \ominus E_q^{(n)}$ ya que $E_p^{(n)} \subset E_q^{(n)}$.

$\Leftarrow$ Inmediato por el Teorema 5.

Agradecimiento:

La autora agradece al Prof. Dr. A. Plans su continuo interés y ayuda en la realización de este trabajo.

BIBLIOGRAFIA

- [1] J. DIXMIER. *Bull. Soc. Math. de France*, 77, 11-101 (1949).
- [2] V. M. ONIEVA. *Rev. Acad. Ciencias. Zaragoza*, 26, 285-331 (1971).
- [3] A. PLANS. *Rev. Mat. Hispano-Americana*, 21, 3-4 (1961).
- [4] A. PLANS. *Actas de la IX R. A. M. E.*, 166-170 (1968).

DARSTELLUNG VON VERBANDSOPERATOREN AUF BANACHVERBÄNDEN

RAINER J. NAGEL

Mathematisches Institut der Universität. Tübingen (Deutschland)

Abstract

The representation theory of Banach lattices with quasi-interior points in the positive cone is used to represent Markov lattice operators by continuous transformations of the structure spaces. These transformations reflect important properties of the Markov lattice operators.

Es liegt nahe, die Darstellungstheorie von Banachverbänden, wie sie von Lotz [5] und Schaefer [9] entwickelt wurde, auch auf die Darstellung von Homomorphismen von Banachverbänden, also Verbandsoperatoren anzuwenden. Der Ausgangspunkt dazu ist das bekannte Resultat von Ellis [2] (siehe auch: Phelps [7]): Ein Markov-Verbandsoperator von $C(X)$ in $C(Y)$ lässt sich durch eine stetige Transformation von Y in X darstellen. Wir zeigen, daß ein analoger Satz für Banachverbände mit quasi-inneren Punkten im positiven Kegel gilt, falls man für X und Y die Strukturräume nimmt. Wichtige Eigenschaften des Markov-Verbandsoperators wie Injektivität, Surjektivität oder Ordnungsstetigkeit werden durch diese Grundraumtransformation bestimmt (2.3, 2.4). Für AL-Räume können wir ausserdem zeigen (2.6), daß jede offene, stetige Abbildung der Strukturräume auch einen Markov-Verbandsoperator induziert.

Schliesslich werden in Abschnitt 3 beliebige Verbandsoperatoren als Komposition von Markov-Verbandsoperatoren und Multiplikatoren (siehe 3.1) dargestellt.

Herrn Professor H. H. Schaefer danke ich herzlich für viele nützliche Hinweise.

1. Vorbemerkungen

Wir werden die Terminologie von [8] verwenden und verweisen für grundlegende Definitionen und Eigenschaften von geordneten Vektorräumen auf [6] und [8], chap. V. Dennoch sollen hier einige für diese Arbeit besonders wichtige Dinge vorweg geklärt werden.

E sei ein (reeller) Banachverband mit positivem Kegel E_+ . Ein Ideal ist ein solider linearer Teilraum von E , und das von einem Element $x \in E_+$ erzeugte Hauptideal ist $E_x = \bigcup_{n \in \mathbb{N}} \{y \in E: |y| \leq nx\}$.

Definition (Schaefer [8]): Ein Element $u \in E_+$ heisst quasi-innerer Punkt, wenn E_u dicht in E ist.

Bemerkungen: 1. Die Banachverbände $C(X)$, X kompakt, und $L^p(\mu)$, $1 \leq p \leq \infty$ und μ σ -endlich, besitzen immer quasi-innere Punkte im positiven Kegel.

2. Eine für die Darstellungstheorie nützliche Verallgemeinerung ist der Begriff des *topologischen Orthogonalsystems* in einem Banachverband (Schaefer [9]).

3. Ein quasi-innerer Punkt $u \in E_+$ ist immer auch schwache Ordnungseinheit in E , d.h. es gilt $(u)^\perp = (0)$.

Definition (Lotz [5], siehe auch [9]): Eine Abbildung $s: E \rightarrow |\bar{\mathbb{R}}_+ = \mathbb{R}_+ \cup \{\infty\}$ heißt eine *u-normierte Bewertung* von E , wenn s folgende Eigenschaften besitzt:

(B₁) $s(x + y) = s(x) + s(y)$ für alle $x, y \in E_+$.

(B₂) $s(\inf(x, y)) = \inf(s(x), s(y))$ für alle $x, y \in E_+$.

(B₃) $s(\gamma x) = |\gamma| s(x)$ für alle $x \in E, \gamma \in \mathbb{R}$.

(B₄) $s(u) = 1$ für einen quasi-inneren Punkt $u \in E_+$.

Die Menge $X_u(E)$ (oder kurz: X) aller u -normierten Bewertungen von E , aufgefasst als Teilraum von $(\bar{\mathbb{R}}_+)^E$, ist ein kompakter Raum. Dieser ist bis auf kanonische Homöomorphie (siehe dazu [9], Prop. 2) unabhängig von der Wahl des quasi-inneren Punktes u und wird der *Strukturraum* von E genannt. Die Auswertungsabbildung $x \rightarrow \hat{x}(s) = s(x^+) - s(x^-)$ ist ein Verbandsisomorphismus von E auf einen Vektorverband stetiger numerischer (d.h. mit Werten in $|\mathbb{R} \cup \{\pm \infty\}$) Funktionen auf X , und es gilt der folgende Satz:

Satz ([5], [9]): Der Banachverband E ist isomorph zu einem Vektorverband $\hat{E}$ stetiger numerischer Funktionen auf X , die jeweils den Wert $\pm \infty$ nur auf einer raren Teilmenge von X annehmen. Für die von E stammende Norm ist $\hat{E}$ ein Banachverband, der $C(X)$ als dichtes Ideal enthält. Durch diese Eigenschaft ist der Strukturraum X von E bis auf kanonische Homöomorphie eindeutig bestimmt.

Bemerkungen: 1. Für $E = L^p(\Omega, \mathcal{L}, \mu)$, $1 \leq p \leq \infty$ und μ σ -endlich, ist der Strukturraum homöomorph zum Stone-Raum von $\mathcal{L}$.

2. E ist genau dann ordnungsvollständig, wenn X (kompakt und) extremal unzusammenhängend ist ([9], Prop. 7). Solche Räume heißen *Stonesche Räume*.

Im folgenden setzen wir voraus, daß der Banachverband E einen quasi-inneren Punkt $u \in E_+$ besitzt und identifizieren dann E mit $\hat{E}$. Dann ist u die Einsfunktion auf X und $E_u = C(X)$. Die Einschränkung auf $C(X)$ einer Linearform $x' \in E'$ ist offensichtlich ein Radon-Maß auf X . E' kann also als Teilraum, ja sogar als Ideal in $C(X)' = \mathcal{M}(X)$ aufgefasst werden. Wenn dieser Aspekt betont werden soll, bezeichnen wir die Elemente von E' mit $\mu, \nu, \dots$

Zu jedem abgeschlossenen Ideal I in E gibt es eine eindeutig bestimmte abgeschlossene Menge $M \subset X$, so daß $I = \{x \in E: x(M) = \{0\}\}$ gilt ([9], Prop. 3, Cor.). Wir nennen M gelegentlich den *Träger* von I . Für das durch $\mu \in E'_+$ definierte abgeschlossene Ideal $I_\mu = \{x \in E: \langle |x|, \mu \rangle = 0\}$ ist der Träger von I_μ gleich dem Träger des Radon-Maßes μ .

Schließlich sei daran erinnert, daß ein Ideal I ein *Projektionsband* genannt wird, wenn $E = I \oplus I^\perp$ gilt für $I^\perp$ das zu I orthogonale Ideal. In einem ordnungsvollständigen Banachverband ist jedes Band schon Projektionsband. Weiter ist der Träger in X eines Ideales I in E genau dann offen-abgeschlossen, wenn I Projektionsband ist.

2. Markov-Verbandsoperatoren

Im folgenden seien E und F immer Banachverbände mit quasi-inneren Punkten $u \in E_+$ und $v \in F_+$. Außerdem seien E und F dargestellt als Funktionenverbände auf den Strukturräumen X (von E) und Y (von F) mit u und v als Einsfunktionen. Es ist dann $E_u = C(X)$ und $F_v = C(Y)$ (siehe Abschnitt 1).

2.1

Es sei nun $T \in \mathcal{P}(E, F)$ ein positiver linearer Operator von E in F . T ist ein Verbandsoperator, wenn $|Tx| = T|x|$ gilt für alle $x \in E$. Dies ist unter anderem äquivalent dazu, daß $T(\inf(x, y)) = \inf(Tx, Ty)$ ist für alle $x, y \in E$ (siehe [8], chap. V).

Definition: Einen positiven Operator $T \in \mathcal{P}(E, F)$, der quasi-innere Punkte von E_+ in quasi-innere Punkte von F_+ abbildet, nennen wir einen Markov-Operator.

Bemerkung: Ein positiver Operator $T \in \mathcal{P}(E, F)$ ist offenbar genau dann ein Markov-Operator, wenn $Tu = v$ gilt für ein Paar von quasi-inneren Punkten $u \in E_+$ und $v \in F_+$. Da die Darstellung von E und F von der Wahl der quasi-inneren Punkte in E_+ und F_+ unabhängig ist (siehe Abschnitt 1 oder [9], Prop. 2), können wir für einen Markov-Operator T immer ohne Einschränkung voraussetzen, daß $Tu = v$ gilt für u, v die Einsfunktionen auf den Strukturräume X und Y .

2.2

Sei $0 \leq T \in \mathcal{P}(E, F)$ ein Markov-Operator mit $Tu = v$. Die Einschränkung von T auf $C(X)$ definiert einen Operator $T_0 \in \mathcal{P}(C(X), C(Y))$. Die Abbildung $T \rightarrow T_0$ ist injektiv, und es gilt folgendes Lemma.

Lemma: Die Abbildung $T \rightarrow T_0$ bildet $Q = \{0 \leq T \in \mathcal{P}(E, F) : Tu = v\}$ auf eine extremale Teilmenge von $Q_0 = \{0 \leq T \in \mathcal{P}(C(X), C(Y)) : Tu = v\}$ ab.

Beweis: Sei $T \in Q$ und $T_0 = R + (1 - \alpha)S$ mit $0 < \alpha < 1$ und $R, S \in Q_0$. Dann gilt $0 \leq R \leq \alpha^{-1}T_0$ und ebenso $0 \leq S \leq (1 - \alpha)^{-1}T_0$. Da T_0 für die von E auf $C(X)$, bzw. für die von F auf $C(Y)$ induzierte Topologie stetig ist und diese Topologien von Verbandsnormen stammen, sind auch R und S dafür stetig, also zu $\bar{R}, \bar{S} \in Q$ fortsetzbar.

Theorem: Für $T \in \mathcal{P}(E, F)$ sind äquivalent:

- (a) T ist Extrempunkt von Q .
- (b) T ist Markov-Verbandsoperator mit $Tu = v$.
- (c) Es gibt eine stetige Abbildung $\varphi: Y \rightarrow X$, so daß $Tx = x \cdot \varphi$ für alle $x \in E$ gilt.

Bemerkung: Jede stetige Abbildung $\varphi: Y \rightarrow X$ definiert offenbar einen Markov-Verbandsoperator von $C(X)$ in $C(Y)$, den wir mit T_φ bezeichnen (siehe [2] für die Diskussion dieses Falles). Wenn T_φ stetig ist für die von E auf $C(X)$ und von F auf $C(Y)$ induzierte Topologien, dann läßt sich T_φ zu einem Markov-Verbandsoperator $T \in \mathcal{P}(E, F)$ fortsetzen, für den $T_0 = T_\varphi$ gilt. φ heißt die zu T assoziierte Transformation, und ist (bis auf kanonische Homöomorphismen) unabhängig von der Wahl des Paares u, v mit $Tu = v$.

Beweis: (a) $\Rightarrow$ (b): Aus dem Lemma folgt, daß die Einschränkung $T_0 \in \mathcal{P}(C(X), C(Y))$ ein Extrempunkt von Q_0 ist. Es ist bekannt, daß T_0 dann ein Verbandsoperator von $C(X)$ in $C(Y)$ ist (siehe z.B. [2]). Dasselbe gilt somit auch für die stetige Fortsetzung $T \in \mathcal{P}(E, F)$ von T_0 .

(b) $\Rightarrow$ (c): Definiere eine Abbildung $\varphi: t \rightarrow \varphi(t)$ von Y in X durch

$$x(\varphi(t)) = Tx(t) \quad \text{für alle } x \in E, t \in Y.$$

Zunächst ist es klar, daß $s = \varphi(t)$ eine u -normierte Bewertung von E , also ein Element von X ist (siehe Vorbemerkungen). Ebenso folgt die Stetigkeit von φ aus der Definition der Topologien auf X und Y sowie aus der Stetigkeit von T . Für alle $t \in Y$ und $x \in E$ gilt dann $Tx(t) = (x \cdot \varphi)t$.

(c) $\Rightarrow$ (a): Der Operator $T_\varphi: C(X) \rightarrow C(Y)$ ist ein Extrempunkt von Q_0 (siehe [2]). A fortiori ist dann $T \in \mathcal{P}(E, F)$ mit $T_0 = T_\varphi$ ein Extrempunkt von Q .

2.3

In diesem und im folgenden Abschnitt bestätigt sich die Nützlichkeit des Strukturraumes: Wichtige Eigenschaften von Markov-Verbandsoperatoren werden in topologischen Eigenschaften der assoziierten Transformation reflektiert.

Satz: Es sei $T \in \mathcal{P}(E, F)$ ein Markov-Verbandsoperator mit $Tu = v$ und assoziierter Transformation φ . Dann gilt:

- (i) T ist genau dann injektiv, wenn φ surjektiv ist.
- (ii) TE ist genau dann ein dichtes Ideal in F , wenn φ injektiv ist.

Beweis: (i): Für $x \in E$ gilt genau dann $Tx = 0$, wenn x auf $\varphi(Y)$ verschwindet. Nun ist $\varphi(Y)$ abgeschlossen in X . Also folgt genau dann $x = 0$ aus $Tx = 0$, wenn $\varphi(Y) = X$ ist.

(ii): Der Strukturraum des Banachverbandes $E/T^{-1}(0)$ ist homöomorph zu $\varphi(Y)$ ($T^{-1}(0)$ ist ein abgeschlossenes Ideal in E). Deshalb können wir φ als surjektiv, d.h. T als injektiv voraussetzen. Wenn dann TE ein Ideal in F ist, liegt das von $Tu = v$ erzeugte Ideal, also $C(Y)$ in TE . Aus $0 \leq Tx \leq Tu = v$ folgt schließlich $0 \leq x \leq u$ und damit $T(C(X)) = C(Y)$. Das ist aber nur möglich, wenn φ injektiv ist. Sei umgekehrt φ injektiv. Dann bildet T $C(X)$ auf $C(Y)$ ab, und TE ist dicht in F . Wenn $0 \leq y \leq Tx$ in F gilt, dann ist $z = y \cdot \varphi^{-1}$ eine stetige Funktion auf X mit $0 \leq z \leq x$, also $z \in E$ und $Tz = y$. Zusammen ergibt dies, daß TE ein dichtes Ideal in F ist.

2.4

Satz: E und F seien ordnungsvollständig, $T \in \mathcal{P}(E, F)$ ein Markov-Verbandsoperator mit assoziierter Transformation φ . Dann sind äquivalent:

- (a) T ist ordnungstetig.
- (b) φ ist eine offene Abbildung von Y in X .

Beweis: (a) $\Rightarrow$ (b): Wir erinnern zunächst daran, daß in E und F alle Bänder Projektionsbänder sind ([8], V.1.3) und genau die offen-abgeschlossenen Teilmengen von X bzw. Y als Träger besitzen. X und Y sind aber stonesch. Folglich genügt es zu zeigen, daß $\varphi(U)$ offen ist für jede offen-abgeschlossene Menge $U \subset X$.

$I_U = \{y \in F: y(U) = \{0\}\}$ ist ein Projektionsband in F . Andererseits gilt $Tx \in I_U$, genau wenn $x \cdot \varphi(U) = \{0\}$ ist. Deshalb gilt

$$J := T^{-1}I_U = \{x \in E: x(\varphi(U)) = \{0\}\}.$$

Aus der Ordnungstetigkeit von T folgt, daß J ebenfalls ein Projektionsband ist. Der Träger von J ist $\varphi(U)$, also offen in X .

(b) $\Rightarrow$ (a): Sei $x_\pi \downarrow 0$ für eine Familie $(x_\pi) \subset E$. Dann gilt $x_\pi(s) \downarrow 0$ für alle $s \in X-M$, M eine magere Teilmenge von X . Für eine offene Abbildung $\varphi: Y \rightarrow X$ ist dann $\varphi^{-1}(M)$ ebenfalls mager in Y . Da der Operator T durch φ induziert wird, gilt

$$Tx_\pi(t) = x_\pi(\varphi(t)) \downarrow 0$$

auf dem Komplement einer mageren Menge in Y . Daraus folgt $Tx_\pi \downarrow 0$.

Die Ordnungsvollständigkeit von E und F wird für den Beweis der Implikation von (b) nach (a) nicht benötigt. Setzt man $F = |R$, so ergibt sich das folgende Korollar.

Korollar: Die isolierten Punkte in X entsprechen genau den ordnungstetigen reellen Verbandshomomorphismen auf E .

2.5

Im allgemeinen induziert nicht jede stetige Abbildung $\varphi: Y \rightarrow X$ einen Markov-Verbandsoperator T von E in F . Zwei Beispiele sollen die Problematik verdeutlichen:

1. Man sieht sofort, daß für $E = C(X)$ jede stetige Abbildung $\varphi: Y \rightarrow X$ einen Markov-Verbandsoperator $T \in \mathcal{L}(C(X), F)$ induziert.

2. Als Gegenstück sei der Fall betrachtet, in dem F ein AL-Raum ist. Nicht jede stetige Abbildung $\varphi: Y \rightarrow X$ induziert dann einen Markov-Verbandsoperator $T \in \mathcal{L}(E, F)$. So muß z.B. — falls E ordnungsstetige Norm hat — φ immer offen sein, weil dann die Bedingung des obigen Satzes erfüllt ist. Eine Charakterisierung derjenigen Banachverbände E , für die φ einen Operator $T \in \mathcal{L}(E, F)$ (F AL-Raum) induziert, ergibt sich folgendermaßen:

Der AL-Raum F , kanonisch dargestellt als Funktionenverband auf Y , läßt sich identifizieren mit einem Raum $L^1(Y, \nu)$ für ein endliches Maß ν auf Y . Dabei enthält jede Äquivalenzklasse in $L^1(Y, \nu)$ genau eine stetige Funktion, und es ist $L^\infty(Y, \nu) = C(Y)$. Sei nun φ stetig von Y in X . Dann wird durch $\mu := \nu \cdot \varphi^{-1}$ mit $\mu(A) = \nu(\varphi^{-1}(A))$ für jede Borelmenge $A \subset X$ ein reguläres Borelmaß μ auf X definiert. Wir bezeichnen den Raum aller Borelmeßbaren, μ -integrierbaren Funktionen auf X mit $\mathcal{L}^1(X, \mu)$. Da für $x \in E$ $Tx = x \cdot \varphi$ stetig auf Y ist und $\int Tx d\nu = \int x d\mu$ gilt, ergibt sich:

φ induziert genau dann einen Markov-Verbandsoperator $T \in \mathcal{L}(E, L^1(Y, \nu))$, wenn E in $\mathcal{L}^1(X, \mu)$ enthalten ist.

2.6

E und F seien nun beides AL-Räume. Wie im Falle der AM-Räume können hier die anstehenden Fragen auf einfache Weise beantwortet werden. Dazu identifizieren wir E und F mit $L^1(X, \mu)$ bzw. $L^1(Y, \nu)$ (μ, ν endliche Maße auf den Strukturräumen X bzw. Y), so daß $L^\infty(X, \mu) = C(X)$ und $L^\infty(Y, \nu) = C(Y)$ wird.

Lemma: Wenn ein Radonmaß $\bar{\nu}$ auf Y äquivalent zu ν ist, dann ist $L^1(Y, \nu)$ verbandsisomorph zu $L^1(Y, \bar{\nu})$.

Beweis: Nach Voraussetzung ist $L^\infty(Y, \bar{\nu}) = L^\infty(Y, \nu) = C(Y)$. Daraus folgt, daß Y auch Strukturraum von $L^1(Y, \bar{\nu})$ ist. Die Radon-Nikodym-Ableitung von ν bezüglich $\bar{\nu}$ sei die stetige Funktion $z \in L^1(Y, \bar{\nu})$. Da z nur auf einer raren Teilmenge von Y verschwindet, ist z quasi-innerer Punkt von $L^1(Y, \bar{\nu})_+$. Die Abbildung $x \rightarrow zx$ ist eine Verbandsisometrie von $L^1(Y, \nu)$ auf $L^1(Y, \bar{\nu})$.

Theorem: Es sei $E = L^1(X, \mu)$, $F = L^1(Y, \nu)$ und φ eine stetige Abbildung von Y in X . Dann sind folgende Aussagen äquivalent:

- (a) $\varphi^{-1}(N)$ ist rar in Y für jede rare Teilmenge N in X .
- (b) φ ist offen.
- (c) $T_\varphi: L^\infty(X, \mu) \rightarrow L^\infty(Y, \nu)$ ist ordnungsstetig.

(d) Es gibt einen zu F isomorphen Banachverband $\bar{F} = L^1(Y, \bar{\nu})$, so daß T_φ zu einem Markov-Verbandsoperator von E in $\bar{F}$ forgesetzt werden kann.

Bemerkungen: 1. (d) ist äquivalent zu (d'): T_φ kann zu einem Operator von $L^p(X, \mu)$ in $L^p(Y, \bar{\nu})$ fortgesetzt werden für alle $1 \leq p \leq \infty$.

2. Siehe [4], ch. X zur Frage, ob ein ordnungsstetiger Markov-Verbandsoperator auf Räumen $L^p(\Omega, \mu)$ sich durch eine Grundraumtransformation darstellen läßt, wenn Ω nicht notwendigerweise der Strukturraum ist.

Beweis: (a) $\Rightarrow$ (b): X und Y sind Stonesche Räume (siehe Abschnitt 1). Sei nun $\varphi(U)$ weder offen noch rar in X für eine offen-abgeschlossene Teilmenge $U \subset Y$. $\varphi(U)$ ist abgeschlossen, folglich das Innere A von $\varphi(U)$ offen-abgeschlossen und nicht leer. $\varphi^{-1}(A)$ ist also eine nicht leere, offen-abgeschlossene Teilmenge von Y , für die $U \cap \varphi^{-1}(A) \neq \emptyset$ ist. Daraus folgt, daß zwar $B := \varphi(U) - A$ aber nicht $\varphi^{-1}(B)$ rar ist.

(b) $\Rightarrow$ (c): Diese Implikation folgt aus 4.2.

(c) $\Rightarrow$ (d): Das Maß $\gamma \cdot \varphi^{-1}$ auf X (siehe 2.5, Beispiel 2) ist absolut-stetig bezüglich μ . Sei $\mu(A) = 0$ für eine Borelmenge $A \subseteq X$. Dann gibt es eine fallende Folge von offen-abgeschlossenen Mengen $U_n \supset A$ in X mit $\mu(U_n) \rightarrow 0$. Die charakteristischen Funktionen $\chi_n \in C(X) = L^\infty(X, \mu)$ von U_n ordnungskonvergieren gegen 0. Nach Voraussetzung ordnungskonvergiert die Folge $T_\varphi \chi_n$ gegen 0 in $C(Y) = L^\infty(Y, \gamma)$. Da $T_\varphi \chi_n$ gerade die charakteristische Funktion von $\varphi^{-1}(U_n)$ ist, folgt $\gamma(\varphi^{-1}(U_n)) \rightarrow 0$. Also ist $\gamma \cdot \varphi^{-1}(A) = 0$.

Es sei nun $z \in L^1(X, \mu)_+$ die Radon-Nikodym-Ableitung von $\gamma \cdot \varphi^{-1}$ bezüglich μ . Setze weiter $z_0 = \sup(z, u)$ und $w = z_0^{-1} \cdot \varphi \in C(Y)$. Da φ offen ist (2.4), verschwindet w nur auf einer raren Teilmenge von Y , so daß das Maß $\bar{\gamma} = w \cdot \gamma$ äquivalent zu γ ist. Nach dem Lemma ist also $\bar{F} = L^1(Y, \bar{\gamma})$ isomorph zu F .

Es bleibt zu zeigen, daß T_φ stetig bezüglich der durch μ und $\bar{\gamma}$ auf $C(X)$ und $C(Y)$ definierten Normen ist. Sei dazu $x \in C(X)_+$. Dann gilt:

$$\begin{aligned} \int T_\varphi x(t) d\bar{\gamma}(t) &= \int (x \cdot \varphi)(z_0^{-1} \cdot \varphi)(t) d\gamma(t) \\ &= \int x(s) z_0^{-1}(s) d(\gamma \cdot \varphi^{-1}(s)) \\ &= \int x(s) z_0^{-1}(s) z(s) d\mu(s) \\ &\leq \int x(s) d\mu(s). \end{aligned}$$

(d) $\Rightarrow$ (a): Die Fortsetzung von T_φ auf einen AL-Raum ist ordnungsstetig, also ist φ offen (2.4) und erfüllt (a).

2.7

Als Anwendung diskutieren wir kurz den Isomorphiebegriff von Maßräumen: Die Isomorphie zweier endlicher Maßräume $(\Omega, \mathcal{L}, \mu)$ und $(\Omega', \mathcal{L}', \mu')$ kann wahlweise durch eine der folgenden Eigenschaften erklärt werden:

- (α) Es gibt eine Bijektion α von Ω auf Ω' , so daß α und α^{-1} maßtreu sind.
- (β) Es gibt eine Bijektion β von $\mathcal{L}$ auf $\mathcal{L}'$, so daß β und β^{-1} mit den algebraischen Operationen von $\mathcal{L}$ und $\mathcal{L}'$ vertauschbar sind.
- (γ) Die Hilberträume $L^2(\Omega, \mathcal{L}, \mu)$ und $L^2(\Omega', \mathcal{L}', \mu')$ sind isomorph.

Jeder der obigen Isomorphiebegriffe ist echt schwächer als der ihm vorangehende (siehe z.B. [3]). Der folgende Satz zeigt nun, daß die Maßalgebraisomorphie (β) gerade der Verbandsisomorphie der zugehörigen L^2 -Räume entspricht. Dies hat wichtige Konsequenzen für eine ordnungstheoretische Behandlung von Problemen aus der Ergodentheorie.

Satz: Unter den obigen Voraussetzungen sind folgende Aussagen äquivalent:

- (a) Die Maßalgebren $\mathcal{L}$ und $\mathcal{L}'$ sind isomorph.
- (b) Die Strukturräume von $L^1(\Omega, \mathcal{L}, \mu)$ und $L^1(\Omega', \mathcal{L}', \mu')$ sind homöomorph.
- (c) Die Banachverbände $L^1(\Omega, \mathcal{L}, \mu)$ und $L^1(\Omega', \mathcal{L}', \mu')$ sind isomorph.

Beweis: Die Äquivalenz von (a) und (b) folgt aus der Tatsache, daß der Strukturräum von $L^1(\Omega, \mathcal{L}, \mu)$ gerade der Stone-Raum der Algebra $\mathcal{L}$ ist. Aus der Homöomorphie der Strukturräume folgt (c) wegen 2.3 und 2.6. Die Implikation von (c) nach (b) ist klar.

3. Beliebige Verbandsooperatoren

Weiterhin sollen die zu Beginn von Abschnitt 2 gemachten Voraussetzungen über E und F gelten. Um auch Verbandsooperatoren $T \in \mathcal{P}(E, F)$ darzustellen, die nicht unbedingt Markov-Operatoren sind, untersuchen wir zunächst eine Klasse besonders einfacher Operatoren aus $\mathcal{P}(E)$.

3.1

Definition: Ein Operator $T \in \mathcal{P}(E)$ heißt *Multiplikator*, wenn $-n \cdot 1_E \leq T \leq n \cdot 1_E$ gilt für ein $n \in \mathbb{N}$ und 1_E die Identität auf E .

Satz: Für $T \in \mathcal{P}(E)$ sind äquivalent:

- (a) T ist Multiplikator.
- (b) Jedes abgeschlossene Ideal in E ist T -invariant.
- (c) Es gibt $z \in C(X)$, so daß $Tx = zx$ für alle $x \in E$.

Beweis: (a) $\Rightarrow$ (c): Da T die Differenz zweier positiver Multiplikatoren ist, können wir $0 \leq T \leq 1_E$ voraussetzen. Daraus folgt dann $Tu \leq u$, so daß $T C(X)$ in sich abbildet. Sei $T': \mathcal{M}(X) \rightarrow \mathcal{M}(X)$ der entsprechende adjungierte Operator. Dafür gilt ebenfalls $0 \leq T \leq 1_{M(X)}$ und folglich $0 \leq T' \delta_s \leq \delta_s$ für jedes Diracmaß δ_s , $s \in X$. Da δ_s einen Extremalstrahl im positiven Kegel von $\mathcal{M}(X)$ erzeugt, gibt es $0 \leq z(s) \leq |R|$ mit $T' \delta_s = z(s) \delta_s$. Dann ist aber $Tu(s) = z(s)$, also $z: s \rightarrow z(s)$ eine stetige Funktion auf X . Für diese gilt $Tx = zx$, $x \in E$.

(c) $\Rightarrow$ (b): Diese Implikation ist trivial.

(b) $\Rightarrow$ (a): Es sei $\|T\| \leq 1$. Für jede abgeschlossene Menge $M \subset X$ ist $\chi_M \in E''$. Aus der Voraussetzung folgt, daß $T'' \chi_M(s) = 0$ gilt für alle $s \notin M$. Angenommen, es sei $|T'' \chi_M(s)| \geq (1 + \varepsilon) \chi_{M_1}(s)$ für eine abgeschlossene Teilmenge M_1 von M und ein $\varepsilon > 0$. Dann ist wieder nach Voraussetzung $|T'' \chi_{M_1}| \geq (1 + \varepsilon) \chi_{M_1}$. Dies steht im Widerspruch zur Annahme $\|T''\| = \|T\| \leq 1$. Folglich gilt $|T'' \chi_M| \leq \chi_M$ für jede abgeschlossene Menge $M \subset X$, woraus auch $|Tx| \leq x$ für alle $x \in C(X)$ und $-1_E \leq T \leq 1_E$ folgt.

Korollar: Der Teilraum $\bigcup_{n \in \mathbb{N}} [-n \cdot 1_E, n \cdot 1_E]$ von $\mathcal{P}(E)$ ist isomorph zu $C(X)$.

3.2

Grob gesprochen zeigt es sich, daß sich beliebige Verbandsooperatoren nur durch die Komposition mit einem Multiplikator von einem Markov-Verbandsoperator unterscheiden. Ehe wir den entsprechenden Darstellungssatz beweisen, erwähnen wir ein topologisches Lemma.

Lemma: X sei ein kompakter, Y ein Stonescher Raum. Jede stetige Abbildung von einer offenen Teilmenge von Y in X besitzt eine stetige Fortsetzung auf Y .

Satz: F sei ordnungsvollständig und $T \in \mathcal{P}(E, F)$ mit $|Tu| \leq v$. Dann sind äquivalent:

- (a) T ist Verbandsooperator.
- (b) Die Einschränkung T_0 von T auf $C(X)$ besitzt eine Zerlegung $T_0 = Q \cdot T_{u,v}$, wobei Q ein positiver Multiplikator auf F und $T_{u,v}$ ein Markov-Verbandsoperator von $C(X)$ in $C(Y)$ mit $Tu = v$ ist.
- (c) Es gibt $z \in C(Y)_+$ und eine stetige Abbildung $\varphi: Y \rightarrow X$, so daß $Tx = z(x \cdot \varphi)$ für alle $x \in E$ gilt.

Beweis: Es ist im Grunde nur noch die Implikation von (a) nach (c) zu beweisen. Setze dazu $z := Tu \in C(Y)_+$.

Durch

$$t \rightarrow \varphi_0(t) \quad \text{mit} \quad x(\varphi_0(t)) = Tx(t)(z(t))^{-1}$$

wird auf $Y_0 := \{t \in Y: z(t) > 0\}$ eine stetige Abbildung mit Werten in X definiert. Für eine stetige Fortsetzung φ auf ganz Y von φ_0 gilt dann (c).

Bemerkungen: 1. Wenn F nicht ordnungsvollständig ist, kann man die Abbildung φ in (c) nicht immer stetig wählen. Sei z.B. $E = C([0, 1])$ und $Tx = z(x \cdot \varphi)$ für $z(t) = t$, $\varphi(t) = \sin 1/t$, $\varphi(0) = 0$ für alle $t \in [0, 1]$. T ist Verbandsoperator auf E .

2. Ebenso kann man Beispiele angeben, in denen sich der Operator $T_{u,v}$ in (b) nicht zu einem Markov-Verbandsoperator von E in F fortsetzen läßt. Sei z.B. $E = L^1([0, 1], \lambda)$, λ das Lebesgue-Maß, $F = E \oplus \mathbb{R}$ und $T: E \rightarrow F$ die kanonische Injektion. T ist Verbandsoperator. Da es aber keinen reellen Verbandsoperator auf $L^1([0, 1], \lambda)$ gibt, kann der zugehörige Operator $T_{u,v}$ aus (b) nicht auf E fortgesetzt werden.

3.3

Satz: Sei $T \in \mathcal{P}(E, F)$ ein Markov-Verbandsoperator mit $Tu = v$. Für $S \in \mathcal{P}(E, F)$ sind äquivalent:

- (a) $-n \cdot T \leq S \leq n \cdot T$ für ein $n \in \mathbb{N}$.
- (b) $S = Q \cdot T$ für einen Multiplikator $Q \in \mathcal{P}(F)$.

Beweis: Wir können uns im Beweis auf positive $S \in \mathcal{P}(E, F)$ beschränken. Sei also $0 \leq S \leq T$ und $Su = z \in C(X)$. S und T können aufgefaßt werden als Abbildungen von $C(X)$ in $C(Y)$. Für die Adjungierten gilt dann $0 \leq S' \leq T'$ und $S' \delta_t = z(t) T' \delta_t$ für alle $t \in Y$. Daraus folgert man (b). Die Umkehrung ist klar, da $0 \leq Q \leq I_F$ auch $S = Q \cdot T \leq T$ impliziert.

Korollar: $T \in \mathcal{P}(E, F)$ sei ein Markov-Verbandsoperator. Dann ist $\bigcup_{n \in \mathbb{N}} [-nT, nT] \subset \mathcal{P}(E, F)$ isomorph zu $C(Y)$.

LITERATUR

- [1] AJLANI, M.: *C. R. Acad. Sc. Paris* 270, 1738-1740 (1970).
- [2] ELLIS, A. J.: *Oxford Quart. J. Math.* 15, 342-344 (1964).
- [3] HALMOS, P. R.: *Ergodic Theory*. New York: Chelsea 1965.
- [4] IONESCU TULCEA, A., IONESCU TULCEA, C.: *Topics in the Theory of Lifting*. Springer, 1969.
- [5] LOTZ, H. P.: *Zur Idealstruktur von Banachverbänden. Habilitationsschrift*. Tübingen 1969.
- [6] PERESSINI, A. L.: *Ordered Topological Vector Spaces*. New York: Harper & Row, 1967.
- [7] PHELPS, R. R.: *Trans. Amer. Math. Soc.* 108, 265-274 (1963).
- [8] SCHAEFER, H. H.: *Topological Vector Spaces*, 3rd print. Berlin-Heidelberg-New York: Springer, 1971.
- [9] SCHAEFER, H. H.: *Math. Z.* 125, 215-232 (1972).
- [10] TELEMAN, S.: *Revue Roumaine Math. Pures Appl.* 13, 95-105 (1968).
- [11] WOLFF, M.: *Math. Ann.* 182, 161-169 (1969).

CALCULATION OF ENERGIES, WAVE FUNCTIONS AND TRANSITION PROBABILITIES OF MAGNETIC HYPERFINE ATOMIC SUBLEVELS*

By

M. A. REBOLLEDO and E. BERNABÉU

Departamento de Física Fundamental. Cátedra de Óptica.
Universidad de Zaragoza (España)

Abstract

In this paper, we present a revision of the relativist theory of the fine and hyperfine structures of an atomic system placed in a uniform external magnetic field and its application to the case where the interactions between configurations or terms of one configuration are negligible. For this case we explain the methods of calculating energies, wave functions and transition probabilities.

To perform these calculations, several calculation programs have been designed and set up in FORTRAN IV language for an IBM 7090. The structure of the most important one is described and applied to some concrete cases.

Introduction

In a large number of hyperfine atomic spectroscopy experiments, atomic systems are used placed in a uniform magnetic field and in a radiation field, obtaining a detection signal from which information about the atomic or nuclear structure or about the interaction of light with the matter can be obtained. Often to obtain this information we are obliged to adjust the experimental signal with the theoretically calculated one. For this calculation, a precise determination of the energies, wave functions and the transition probabilities of magnetic hyperfine atomic levels is necessary.

The object of this paper is to present a revision of the relativist theory of fine and hyperfine structures of an atomic system placed in a uniform external magnetic field and its application to the case where the interactions between configurations or terms of a single configuration are negligible. For this case, the methods of calculating energies, wave functions and transition probabilities and the actual calculating by using digital computation techniques are explained.

I. Hamiltonian of an atom placed in a uniform external magnetic field.

a) *Relativist Hamiltonian*

The relativist Hamiltonian $\mathcal{H}_R$ of an atom placed in an external magnetic field should be made up of the sum of the Dirac hamiltonians of the electrons, protons and neutrons

* The work reported in this paper has been done within the Program of Aid to Investigation and Research Personnel Development of the Ministry of Education and Science of Spain.

that comprise the atom, the interaction of the electrons with the nucleus and the other electrons, as well as the interaction of the nucleus and the electrons with the external magnetic field. The interaction of the nuclear particles with each other is not included because it has no importance for the study of electronic structures of the atom.

In order to obtain the total hamiltonian, we will analyse now the explicit form of each of its terms. The hamiltonian of a Dirac particle is given, in the MKSA* system as ¹⁾

$$\mathcal{H}_R^p = c \boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p} + \beta m c^2. \quad (1)$$

The interaction of an electron with the particles of the nucleus can be written as ¹⁾

$$\mathcal{H}_R^{ep} = e c \boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{A} - e \Phi \quad (2)$$

which is the expression of the interaction of the electron with the electric and magnetic fields created by the nucleus. The electric and magnetic interaction potentials can be written, as a function of the multipolar moments of the nucleus ²⁾

$$\Phi^n(\mathbf{r}) = -\frac{e}{4\pi\epsilon_0} \sum_{K=0}^{\infty} \frac{C^{(K)}}{r^{K+1}} \cdot \mathbf{Q}^{(K)}_{(nucl)} \quad (3)$$

$$A^n(\mathbf{r}) = -\frac{i\hbar\mu_0}{4\pi} \sum_{K=1}^{\infty} \left(\frac{4\pi}{2K+1} \right)^{1/2} \frac{[K(K+1)]^{1/2}}{K r^{K+1}} \mathbf{Y}_{K\mathbf{K}} \cdot \mathbf{Q}^{(K)}_{(nucl)} \quad (4)$$

where the vectorial spherical harmonic $\mathbf{Y}_{lM}(\theta, \varphi)$ is given, as a function of the spherical harmonics $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ and of the eigenfunctions of one spin χ_{μ} , as

$$\mathbf{Y}_{lM}(\theta, \varphi) = \sum_{m, \mu} (l 1 m \mu | j M) Y_{lm}(\theta, \varphi) \chi_{\mu}. \quad (5)$$

The hamiltonian of interaction between two electrons is ³⁾

$$\mathcal{H}_R^{ee} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \left[1 - \boldsymbol{\alpha}_1 \cdot \boldsymbol{\alpha}_2 - \frac{(\boldsymbol{\alpha}_1 \cdot \mathbf{r}_{12})(\boldsymbol{\alpha}_2 \cdot \mathbf{r}_{12})}{r_{12}^2} \right] \quad (6)$$

and that of interaction between a Dirac particle and a uniform external magnetic field $\mathbf{B}$ is given by (2), with

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \mathbf{B} \times \mathbf{r}, \quad \Phi(\mathbf{r}) = 0 \quad (7)$$

The total hamiltonian can therefore be written as

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_R = & \sum_i [c \boldsymbol{\alpha}_i \cdot \mathbf{p}_i + \beta m_e c^2] + \sum_{\pi} [c \boldsymbol{\alpha}_{\pi} \cdot \mathbf{p}_{\pi} + \beta m_p c^2] + \\ & \sum_{\nu} [c \boldsymbol{\alpha}_{\nu} \cdot \mathbf{p}_{\nu} + \beta m_n c^2] + \sum_i e [c \boldsymbol{\alpha}_i \cdot \mathbf{A}_i^n - \Phi_i^n] + \\ & \sum_{i>j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \left[1 - \boldsymbol{\alpha}_i \cdot \boldsymbol{\alpha}_j - \frac{(\boldsymbol{\alpha}_i \cdot \mathbf{r}_{ij})(\boldsymbol{\alpha}_j \cdot \mathbf{r}_{ij})}{r_{ij}^2} \right] + \\ & \sum_i e c \boldsymbol{\alpha}_i \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}_i) + \sum_{\pi} e c \boldsymbol{\alpha}_{\pi} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}_{\pi}) + \sum_{\nu} e c \boldsymbol{\alpha}_{\nu} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}_{\nu}), \end{aligned} \quad (8)$$

where the subindices i , π and ν refer to the electrons, protons and neutrons respectively.

* The MKSA system of units is used throughout this work.

b) Effective hamiltonian

The calculation with $\mathcal{H}_R$ is difficult, since it requires the use of relativist wave functions to obtain its matrix elements. To avoid this problem, instead of the relativist hamiltonian, an effective hamiltonian, $\mathcal{H}_{eff}$, is used, whose matrix elements between non-relativist states in the LS coupling are the same as the matrix elements of $\mathcal{H}_R$ between the equivalent relativist states in the same coupling. With this non-relativist hamiltonian, all the relativist effects can be calculated using non-relativist wave functions, making the calculation much easier.

The effective hamiltonian can be written

$$\mathcal{H}_{eff} = \mathcal{H}_{eff}^{tr} + \mathcal{H}_{eff}^{el} + \mathcal{H}_{eff}^{so} + \mathcal{H}_{eff}^{ss} + \mathcal{H}_{eff}^{hf} + \mathcal{H}_{eff}^{mg}, \quad (9)$$

where $\mathcal{H}_{eff}^{tr}$ is the hamiltonian of the atomic particles considered as free, $\mathcal{H}_{eff}^{el}$ is the hamiltonian of the coulombian interaction between the electrons and the nucleus and between the electrons themselves, $\mathcal{H}_{eff}^{so}$ is the sum of the hamiltonians of spin-orbit and spin-other orbit interaction, $\mathcal{H}_{eff}^{ss}$ is the hamiltonian of the spin-spin interaction, $\mathcal{H}_{eff}^{hf}$ is the hamiltonian of hyperfine interaction for all the multipolar orders and $\mathcal{H}_{eff}^{mg}$ is the hamiltonian of interaction of the electrons and the nucleus with the external magnetic field. By laborious calculations, which can be found in Schwartz²⁾, Bethe and Salpeter⁴⁾ and Itoh⁵⁾, the following expressions can be obtained for the various terms of (9)

$$\mathcal{H}_{eff}^{tr} = \sum_i \left[m_e c^2 + \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_e} - \frac{\mathbf{p}_i^4}{8m_e^3 c^2} \right] + \sum_\pi \left[m_\pi c^2 + \frac{\mathbf{p}_\pi^2}{2m_\pi} - \frac{\mathbf{p}_\pi^4}{8m_\pi^3 c^2} \right] + \sum_\nu \left[m_n c^2 + \frac{\mathbf{p}_\nu^2}{2m_n} - \frac{\mathbf{p}_\nu^4}{8m_n^3 c^2} \right] \quad (10)$$

$$\mathcal{H}_{eff}^{el} = \sum_i \left[-\frac{Z e^2}{4\pi \epsilon_0 r_i} - \frac{i Z e^2 \hbar}{16\pi \epsilon_0 m_e^2 c^2} \cdot \frac{\mathbf{r}_i \cdot \mathbf{p}_i}{r_i^3} \right] + \sum_{i>j} \left[\frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 r_{ij}} - \frac{e^2}{8\pi \epsilon_0 m_e c^2} \left(\frac{\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{p}_j}{r_{ij}} + \frac{(\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{r}_{ij})(\mathbf{p}_j \cdot \mathbf{r}_{ij})}{r_{ij}^3} + 2\pi \hbar^2 \delta(r_{ij}) \right) \right] \quad (11)$$

$$\mathcal{H}_{eff}^{so} = \frac{e^2}{8\pi \epsilon_0 m_e^2 c^2} \sum_i \left[Z \frac{\mathbf{l}_i}{r_i^3} - \sum_j \frac{1}{r_{ij}^3} \mathbf{r}_{ij} \times (\mathbf{p}_i - 2\mathbf{p}_j) \right] \cdot \mathbf{s}_i \quad (12)$$

$$\mathcal{H}_{eff}^{ss} = \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 m_e^2 c^2} \sum_{i>j} \left[\frac{\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j}{r_{ij}^3} - \frac{3(\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{r}_{ij})(\mathbf{s}_j \cdot \mathbf{r}_{ij})}{r_{ij}^5} - \frac{8\pi}{3} (\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j) \delta(r_{ij}) \right] \quad (13)$$

$$\mathcal{H}_{eff}^{hf} = \sum_{K=1}^{\infty} \mathbf{T}^{(K)}(n) \cdot \sum_i \mathbf{T}_i^{(K)}(e) \quad (14)$$

$$\mathcal{H}_{eff}^{mg} = \mathbf{B} \cdot \sum_i [\mathbf{X}_i^{(1)}(e) + \mathbf{X}^{(1)}(n)], \quad (15)$$

where $\mathbf{T}^{(K)}(n)$, $\mathbf{X}^{(1)}(n)$ are tensors that operate exclusively on the coordinates of the nucleus and $\mathbf{T}_i^{(K)}(e)$, $\mathbf{X}_i^{(1)}(e)$ are tensors that operate exclusively on the coordinates of the electrons.

It can be written more explicitly^{6) 7)}

$$\mathbf{T}_i^{(K)}(e) = \sum_{(K_1 K_2)} P^{(K_1 K_2)K} \mathbf{W}_i^{(K_1 K_2)K} \quad (16)$$

with

$$\mathbf{W}_i^{(K_s K_l)K} = (\mathbf{t}_i^{(K_s)} \mathbf{v}_i^{(K_l)})^{(K)}, \quad (17)$$

where $\mathbf{t}_i^{(K_s)}$ and $\mathbf{v}_i^{(K_l)}$ are tensors that act in the spinorial and orbital space respectively, and whose reduced matrix elements are defined by

$$\langle s || \mathbf{t}_i^{(K_s)} || s \rangle = (2K_s + 1)^{1/2}, \quad \langle l || \mathbf{v}_i^{(K_l)} || l \rangle = (2K_l + 1)^{1/2}. \quad (18)$$

Taking as wave function of a single electron moving in a spherically symmetrical central field

$$\begin{pmatrix} [F(r)/r] | s l' j m \rangle \\ [G(r)/ir] | s l j m \rangle \end{pmatrix} \quad (19)$$

where $l' = l \pm 1$ when $j = l \pm 1/2$, the expressions of the hamiltonians of hyperfine dipolar magnetic ($K = 1$) and quadrupolar electric ($K = 2$) interactions, which make the greatest contribution in (14), can be obtained. The calculations produce the formulae

$$\mathbf{T}^{(1)}(n) = \mathbf{Q}^{(1)} \begin{matrix} (mg) \\ (nuc1) \end{matrix} \quad (20)$$

$$\mathbf{T}_i^{(1)}(e) = P^{(10)1} \mathbf{W}_i^{(10)1} + P^{(12)1} \mathbf{W}_i^{(12)1} + P^{(01)1} \mathbf{W}_i^{(01)1} \quad (21)$$

with

$$P^{(10)1} = -\frac{c \mu_0 e}{3 \pi} \left[\frac{2}{(2l+1)^3} \right]^{1/2} [(l+1)^2 F_{++} + l(l+1) F_{+-} + l^2 F_{--}] \quad (22)$$

$$P^{(12)1} = \frac{c \mu_0 e}{6 \pi} \left[\frac{l(l+1)}{(2l+1)^3 (2l+3)(2l-1)} \right]^{1/2} [4(l+1)(2l-1) F_{++} - (2l-1)(2l+3) F_{+-} + 4l(2l+3) F_{--}] \quad (23)$$

$$P^{(01)1} = \frac{c \mu_0 e}{2 \pi} \left[\frac{2l(l+1)}{3(2l+1)^3} \right]^{1/2} [-2(l+1) F_{++} + F_{+-} + 2l F_{--}] \quad (24)$$

and

$$\mathbf{T}^{(2)}(n) = \mathbf{Q}^{(2)} \begin{matrix} (el) \\ (nuc1) \end{matrix} \quad (25)$$

$$\mathbf{T}_i^{(2)}(e) = P^{(11)2} \mathbf{W}_i^{(11)2} + P^{(13)2} \mathbf{W}_i^{(13)2} + P^{(02)2} \mathbf{W}_i^{(02)2} \quad (26)$$

with

$$P^{(11)2} = -\frac{e}{10 \pi \epsilon_0} \left[\frac{l(l+1)}{(2l+1)^3} \right]^{1/2} [-(l+2) R_{++} + 3 R_{+-} + (l-1) R_{--}] \quad (27)$$

$$P^{(13)2} = -\frac{e}{20 \pi \epsilon_0} \left[\frac{6(l-1)l(l+1)(l+2)}{(2l-1)(2l+1)^3(2l+3)} \right]^{1/2} [(2l-1) R_{++} + 4 R_{+-} - (2l+3) R_{--}] \quad (28)$$

$$P^{(02)2} = \frac{e}{4 \pi \epsilon_0} \left[\frac{2l(l+1)}{5(2l-1)(2l+1)^3(2l+3)} \right]^{1/2} [(2l-1)(l+2) R_{++} + 6 R_{+-} + (l-1)(2l+3) R_{--}] \quad (29)$$

The F_{++} , F_{+-} , F_{--} , R_{++} , R_{+-} , R_{--} used in the previous expressions are defined as

$$F_{jj'} = \left(1 - \frac{1}{2} \delta_{jj'} \right) \int_0^\infty [F(r) G'(r) + G(r) F'(r)] r^{-2} dr \quad (30)$$

$$R_{jj'} = \int_0^\infty [F(r) F'(r) + G(r) G'(r)] r^{-2} dr. \quad (31)$$

In (22), (23), (24), (27), (28) and (29) we have written $+$ and $-$ to represent $j = l \pm 1/2$.

Similarly an expression like (16) can be obtained for $X_i^{(1)}(e)$.

The expressions (14) and (15) are exact. To obtain (10), (11), (12) and (13) some approximations have been made, which introduce a negligible error since the speed of the electrons is very low compared to c . On the other hand, greater precision cannot be expected because the hamiltonian (6) is not exact since it is not a Lorentz invariant.

II. Effective hamiltonian when the quantum numbers characterising the atomic state are valid for $B = 0$.

If there no breaking of the LS or JJ couplings, nor interactions between configurations for $B = 0$, the effective hamiltonian is considerably simplified as show below using the hyperfine structure base $\{ | \gamma LSJM_F \rangle \}_{(J \in L \otimes S, F \in J \otimes I)}$

The diagonal matrix elements of the coarse structure hamiltonian $\mathcal{H}_{eff}^{el} + \mathcal{H}_{eff}^{el}$ give the energies of the terms, but we do not analyse these since we do not consider the interactions between configurations or terms. So we can do without $\mathcal{H}_{eff}^{el} + \mathcal{H}_{eff}^{el}$ taking as zero of energies the one from the term whose hyperfine levels we want to study.

The fine structure hamiltonian $\mathcal{H}_{eff}^{so} + \mathcal{H}_{eff}^{ss}$ can be expressed as the sum of the scalar products of two tensors that act on the orbital and spinorial spaces respectively, only taking into account that ¹⁾

$$\frac{\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j}{r_{ij}^3} - \frac{3(\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{r}_{ij})(\mathbf{s}_j \cdot \mathbf{r}_{ij})}{r_{ij}^5} = \mathbf{T}^{(2)}(\mathbf{r}_{ij}) \cdot \mathbf{U}^{(2)}(\mathbf{s}_i, \mathbf{s}_j). \quad (32)$$

The term $-\frac{8\pi}{3}(\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j) \delta(\mathbf{r}_{ij})$ can be ignored against the other addends of (13), and this in turn is very small against (12). Using the relation (A, 3), we find that the contribution of the fine structure hamiltonian to the energy is

$$\mathcal{E}_J = \Gamma X/2 + \eta [3X(X+1) - 4S(S+1)L(L+1)], \quad (33)$$

with

$$X = J(J+1) - L(L+1) - S(S+1) \quad (34)$$

$$\Gamma = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 m_e^2 c^2} [S(S+1)(2S+1)L(L+1)(2L+1)]^{-1/2} \times$$

$$\sum_i \langle \gamma L \| Z \frac{1}{r_i^3} - \sum_j \left(\frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}^3} \times (\mathbf{p}_i - 2\mathbf{p}_j) \right) \| \gamma L \rangle \langle \gamma S \| \mathbf{s}_i \| \gamma S \rangle \quad (35)$$

$$\eta = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 m_e^2 c^2} [(2L-1)L(L+1)(2L+1)(2L+3)(2S-1)S(S+1)(2S+1)(2S+3)]^{-1/2} \times$$

$$\sum_{i>j} \langle \gamma L \| \mathbf{T}^{(2)}(\mathbf{r}_{ij}) \| \gamma L \rangle \langle \gamma S \| \mathbf{U}^{(2)}(\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j) \| \gamma S \rangle. \quad (36)$$

The contribution to the energy of the hyperfine dipolar magnetic and quadrupolar electric interaction hamiltonians can be obtained by calculating the diagonal matrix elements of (14) for $K=1$ and $K=2$, using the relations (A, 3), (A, 4), (A, 5) and (A, 6). The result obtained is

$$\mathcal{E}_F = aK/2 + b \frac{3K(K+1) - 4I(I+1)J(J+1)}{8I(2I-1)J(2J-1)} \quad (37)$$

with

$$K = F(F+1) - J(J+1) - I(I+1) \quad (38)$$

$$a = \frac{g_I e \hbar}{2m_p} [J(J+1)(2J+1)]^{-1/2} \langle \gamma J \| \sum_i \mathbf{T}_i^{(1)}(e) \| \gamma J \rangle \quad (39)$$

$$b = 2eQ \left[\frac{J(2J-1)}{(J+1)(2J+1)(2J+3)} \right]^{1/2} \langle \gamma J \| \sum_i \mathbf{T}_i^{(2)}(e) \| \gamma J \rangle. \quad (40)$$

To obtain the contribution to the energy from the external magnetic interaction, it is necessary to calculate both the diagonal and the non-diagonal elements of $\mathcal{H}_{eff}^{mg}$. If we establish a system of cartesian coordinates in which the OZ axis follows the direction $\mathbf{B}$, and we use the Wigner-Eckart theorem, as well as (A, 1) and (A, 2), we obtain for the matrix elements of $\mathcal{H}_{eff}^{mg}$ between base functions with the same value for J

$$\langle \gamma LSJIF_F | \mathcal{H}_{eff}^{mg} | \gamma LSJIF_F \rangle = \left[g_I \beta \frac{F(F+1) + J(J+1) - I(I+1)}{2F(F+1)} + \right.$$

$$\left. g_I \beta_N \frac{F(F+1) - J(J+1) + I(I+1)}{2F(F+1)} \right] BM_F \quad (41)$$

$$\langle \gamma LSJIF_F | \mathcal{H}_{eff}^{mg} | \gamma LSJIF-1M_F \rangle = (g_I \beta - g_I \beta_N) B \times$$

$$\left[\frac{[(J+I+1)^2 - F^2][F^2 - (J-I)^2](F^2 - M_F^2)}{4F^2(4F^2 - 1)} \right]^{1/2}, \quad (42)$$

where β , β_N are the Bohr and nuclear magnetons respectively, and

$$g_J = \beta^{-1} [J(J+1)(2J+1)]^{-1/2} \langle \gamma LSJ \| \sum_i \mathbf{X}_i^{(1)}(e) \| \gamma LSJ \rangle \quad (43)$$

$$g_I = \beta_N^{-1} [I(I+1)(2I+1)]^{-1/2} \langle \gamma I \| \mathbf{X}^{(1)}(n) \| \gamma I \rangle \quad (44)$$

the cortical and nuclear Landé factors respectively.

Considering (33), (34), (37), (38), (41) and (42), it is apparent that, if no breaking of the LS or JI couplings for $\mathbf{B} = 0$ exists and if we can discount all the matrix elements of $\mathcal{H}_{eff}^{mg}$ taken between base functions that differ by some quantum number apart from F , we can substitute the hamiltonian (9) with another that produces the same effect and is given as

$$\mathcal{H}'_{eff} = \mathcal{H}_{eff}^c + \mathcal{H}_{eff}^l + \mathcal{H}_{eff}^h + \mathcal{H}_{eff}^{mg}, \quad (45)$$

where $\mathcal{H}_{eff}^c$ is the effective coarse structure hamiltonian

$$\mathcal{H}_{eff}^c = \Gamma \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} + 4\eta [3(\mathbf{L} \cdot \mathbf{S})^2 + (3/2) \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} - \mathbf{S}^2 \mathbf{L}^2] \quad (46)$$

$$\mathcal{H}_{eff}^{hj} = a \mathbf{I} \cdot \mathbf{J} + b \frac{3(\mathbf{I} \cdot \mathbf{J})^2 + (3/2) \mathbf{I} \cdot \mathbf{J} - \mathbf{I}^2 \mathbf{J}^2}{2I(2I-1)J(2J-1)} \quad (47)$$

$$\mathcal{H}_{eff}^{mg} = \frac{e}{2m_e} g_I J_z B + \frac{e}{2m_p} g_I I_z B, \quad (48)$$

which are the same expressions that are obtained for the non-relativist hamiltonian and that show that all the relativist effects can be included in the constants Γ , η , a , b , g_I and g_I .

To calculate matrix elements between base functions with a different value for J , the non-relativist expression of the external magnetic interaction hamiltonian¹⁾ can be used

$$\mathcal{H}^{mg} = \frac{e}{2m_e} (L_z + 2S_z) B + \frac{e}{2m_p} g_I I_z B, \quad (49)$$

which gives rise to a very small error in the calculation of the energies and wave-functions, since the interactions between fine levels are normally small compared with the interactions between hyperfine levels within a single fine level, and it is in the former that the non-relativist calculation is made.

III. Matrix elements of the hamiltonian $\mathcal{H}_{eff}'$

In order to perform any calculation of energies or wave-functions, it is necessary to know beforehand the matrix elements of the hamiltonian between the states of an orthonormal base. The two most frequently used bases for obtaining the representations of the hamiltonian of an atom with hyperfine structure, placed in an external magnetic field are,

$$\{ |\gamma LSJIF_F\rangle \}_{(I \in L \otimes S, F \in J \otimes I)}$$

which we will call the weak field base, and

$$\{ |\gamma LSJIM_I M_I\rangle \}_{(I \in L \otimes S)}$$

which we will call the strong field base.

The object of this section is to calculate the matrix elements of the representations of the hamiltonian on both bases, since one may be more useful than the other depending on the object of the particular calculation we wish to make.

The calculation can be performed by the habitual methods, using the hamiltonians (46), (47), (48), and (49) and the expressions shown in the appendix, so we will only now show the results.

a) Matrix elements on the weak field base

On this base all the calculations of energies and wave-functions can be made perfectly well using the following matrix elements

$$\langle \gamma LSJIF_F | \mathcal{H}_{eff}^c | \gamma LSJIF_F \rangle = \Gamma X/2 + \eta [3X(X+1) - 4S(S+1)L(L+1)] \quad (50)$$

$$\langle \gamma LSJIF_F | \mathcal{H}_{eff}^{hj} | \gamma LSJIF_F \rangle = aK/2 + b \frac{3K(K+1) - 4I(I+1)J(J+1)}{8I(2I-1)J(2J-1)}, \quad (51)$$

where X and K are defined in (34) and (38) respectively

$$\begin{aligned} \langle \gamma LSJIF_F | \mathcal{H}_{eff}^{mg} | \gamma LSJIF_F \rangle = & \left[g_I \beta \frac{F(F+1) + J(J+1) - I(I+1)}{2F(F+1)} + \right. \\ & \left. + g_I \beta_N \frac{F(F+1) - J(J+1) + I(I+1)}{2F(F+1)} \right] BM_F \end{aligned} \quad (52)$$

$$\begin{aligned} \langle \gamma LSJIF_F | \mathcal{H}_{eff}^{mg} | \gamma LSJIF - 1 M_F \rangle = & (g_I \beta - g_I \beta_N) B \times \\ & \left[\frac{[(J+I+1)^2 - F^2] [F^2 - (J-I)^2] (F^2 - M_F^2)}{4F^2(4F^2 - 1)} \right]^{1/3} \end{aligned} \quad (53)$$

$$\begin{aligned} \langle \gamma LSJIF_F | \mathcal{H}_{eff}^{mg} | \gamma LSJ - 1 IF_M \rangle = & \beta BM_F \times \\ & \left[\frac{[(F+I+1)^2 - J^2] [J^2 - (F-I)^2] [(L+S+1)^2 - J^2] [J^2 - (L-S)^2]}{16F^2(F+1)^2 J^2(4J^2 - 1)} \right]^{1/3} \end{aligned} \quad (54)$$

$$\begin{aligned} \langle \gamma LSJIF_F | \mathcal{H}_{eff}^{mg} | \gamma LSJ - 1 IF - 1 M_F \rangle = & -\beta B \times \\ & \left[\frac{[(J+F)^2 - I^2] [(J+F)^2 - (I+1)^2] [(L+S+1)^2 - J^2] [J^2 - (L-S)^2] (F^2 - M_F^2)}{16J^2(4J^2 - 1)F^2(4F^2 - 1)} \right]^{1/3} \end{aligned} \quad (55)$$

$$\begin{aligned} \langle \gamma LSJIF_F | \mathcal{H}_{eff}^{mg} | \gamma LSJ - 1 IF + 1 M_F \rangle = & \beta B \times \\ & \left[\frac{[(J-F-1)^2 - I^2] [(J-F-1)^2 - (I+1)^2] [(L+S+1)^2 - J^2] [J^2 - (L-S)^2] [(F+1)^2 - M_F^2]}{16J^2(4J^2 - 1)(F+1)^2 [4(F+1)^2 - 1]} \right]^{1/3} \end{aligned} \quad (56)$$

the rest of the matrix elements being null.

b) Matrix elements on the strong field base

On this base, the fine structure hamiltonian is still diagonal, but the hyperfine structure hamiltonian has non-diagonal elements, and we must use the relation⁸⁾

$$\begin{aligned} 3(\mathbf{J} \cdot \mathbf{I})^2 + (3/2) \mathbf{J} \cdot \mathbf{I} - \mathbf{J}^2 \mathbf{I}^2 = & \frac{1}{2} [3J_z^2 - J(J+1)] [3I_z^2 - I(I+1)] + \\ & \frac{3}{4} [J_z J_+ + J_+ J_z] [I_z I_- + I_- I_z] + \frac{3}{4} [J_z J_- + J_- J_z] [I_z I_+ + I_+ I_z] + \\ & \frac{3}{4} [I_+^2 J_-^2 + I_-^2 J_+^2] \end{aligned} \quad (57)$$

to calculate it.

Bearing this in mind, the matrix elements necessary for any calculation of energies and wave functions on the strong field base are given as

$$\langle \gamma LSJM_I M_I | \mathcal{H}_{eff}^I | \gamma LSJM_I M_I \rangle = \Gamma X/2 + \eta [3X(X+1) - 4S(S+1)L(L+1)] \quad (58)$$

$$\langle \gamma LSJM_I M_I | \mathcal{H}_{eff}^{hf} | \gamma LSJM_I M_I \rangle = a M_I M_I + b \frac{[3M_I^2 - I(I+1)][3M_I^2 - J(J+1)]}{4I(2I-1)J(2J-1)} \quad (59)$$

$$\begin{aligned} \langle \gamma LSJM_I M_I | \mathcal{H}_{eff}^{hf} | \gamma LSJM_I - 1 M_I + 1 \rangle = \\ \frac{a}{2} [I(I+1) - M_I(M_I+1)]^{1/2} [J(J+1) - M_I(M_I-1)]^{1/2} + \\ b \frac{3(2M_I-1)(2M_I+1)[(J+M_I)(J-M_I+1)(I-M_I)(I+M_I+1)]^{1/2}}{8I(2I-1)J(2J-1)} \end{aligned} \quad (60)$$

$$\begin{aligned} \langle \gamma LSJM_I M_I | \mathcal{H}_{eff}^{hf} | \gamma LSJM_I - 2 M_I + 2 \rangle = \\ b \frac{3[(J+M_I)(J+M_I-1)(J-M_I+1)(J-M_I+2)(I-M_I)(I-M_I-1)(I+M_I+1)(I+M_I+2)]^{1/2}}{8I(2I-1)J(2J-1)} \end{aligned} \quad (61)$$

$$\langle \gamma LSJM_I M_I | \mathcal{H}_{eff}^{mg} | \gamma LSJM_I M_I \rangle = (g_I M_I + g_J M_I) \beta B \quad (62)$$

$$\begin{aligned} \langle \gamma LSJM_I M_I | \mathcal{H}_{eff}^{mg} | \gamma LSJ - 1 IM_I M_I \rangle = -\beta B \times \\ \left[\frac{[J^2 - (L-S)^2][(L+S+1)^2 - J^2][J^2 - M_I^2]}{4J^2(4J^2 - 1)} \right]^{1/2} \end{aligned} \quad (63)$$

the other matrix elements being null.

IV. Calculation of energies and wave functions.

The hamiltonian of an atom with hyperfine structure placed in a uniform external magnetic field, commutes with the projection F_z on the OZ axis of the total angular momentum $\mathbf{F} = \mathbf{I} + \mathbf{J}$. Consequently the eigenvalues M_F of F_z are good quantum numbers and the matrix elements of the hamiltonian calculated between two wave functions with different values of M_F are annulled. Under these conditions, the total representation of the hamiltonian is the direct sum of representations that conserve the quantum number M_F , and the energies and wave functions of the atomic levels are obtained through the calculation of the eigenvalues and eigenvectors of those representations.

If the contribution to the energy of the atomic states from the external magnetic interaction hamiltonian $\mathcal{H}_{eff}^{mg}$ is much smaller than that from the fine structure hamiltonian $\mathcal{H}_{eff}^I$, $\mathcal{H}_{eff}^{mg}$ can be treated as a perturbation compared to $\mathcal{H}_{eff}^I$, and this makes it possible to discount the matrix elements of $\mathcal{H}_{eff}^{mg}$ between base functions with different J values. If we take as zero energies, that of the fine level from which the magnetic hyperfine sublevels we wish to calculate are taken, the energies of these sublevels are obtained by diagonalizing the representations of $\mathcal{H}_{eff}^{hf} + \mathcal{H}_{eff}^{mg}$. By calculating the eigenvectors of the representation, we get the wave functions of the sublevels in the form

$$| \gamma LSJ(F) M_F \rangle = \sum_F C(F) | \gamma LSJIF M_F \rangle \quad (64)$$

on the weak field base, or

$$|{}_Y LSJI(M_J)(M_I)\rangle = \sum_{\substack{M_J M_I \\ M_J + M_I = M_F}} C(M_J, M_I) |{}_Y LSJIM_J M_I\rangle \quad (65)$$

on the strong field base. The magnetic field $\mathbf{B}$ causes a mixture of all the magnetic hyperfine sublevels that are derived from a single fine level and have the same value of M_F . In (64) and (65) we have put the quantum numbers that become invalidated in the presence of the magnetic field $\mathbf{B}$ in brackets. The coefficients $C(F)$ and $C(M_J, M_I)$ are the components of the column matrices, obtained by calculating the eigenvectors of the representations of the hamiltonian on the weak and strong field bases respectively.

If the contribution to the energy of the atomic states from $\mathcal{H}_{eff}^{mg}$ is not much smaller than that of $\mathcal{H}_{eff}^I$, $\mathcal{H}_{eff}^{mg}$ cannot be treated as a perturbation compared to $\mathcal{H}_{eff}^I$; nor can we discount the matrix elements of $\mathcal{H}_{eff}^{mg}$ between base functions with a different value of J . If we take as zero energies that of the term from which the magnetic hyperfine sublevels we wish to calculate are derived, the energies of these sublevels are obtained by diagonalizing the representations of $\mathcal{H}_{eff}^I + \mathcal{H}_{eff}^{hi} + \mathcal{H}_{eff}^{mg}$. By calculating the eigenvectors of the representation we obtain the wave functions of the sublevels in the form

$$|{}_Y LS(J) I(F) M_F\rangle = \sum_{JF} C(J, F) |{}_Y LSJIFM_F\rangle \quad (66)$$

on the weak field base, or

$$|{}_Y LS(J) I(M_J)(M_I)\rangle = \sum_{\substack{M_J M_I \\ M_J + M_I = M_F}} C(J, M_J, M_I) |{}_Y LSJIM_J M_I\rangle \quad (67)$$

on the strong field base. The magnetic field $\mathbf{B}$ causes a mixture of all hyperfine magnetic sublevels derived from a single term and having the same value of M_F .

V. Calculation of electric dipolar transition probabilities.

Let us consider an atomic system placed in a radiation field and let us suppose that one of the atoms of this system suffers an electric dipolar transition between two states $|n\rangle$ and $|n'\rangle$, exchanging a photon of angular frequency ω and polarization $\mathbf{e}_\lambda$. The probability or intensity of this transition can be expressed analytically in the form⁹⁾

$$P_{\lambda\omega}^{(el I)} \leftrightarrow n'(v-I)_{\lambda\omega} = P_0 v_{\lambda\omega} |\langle n | \mathbf{e}_\lambda \cdot \mathbf{Q}^{(I) (el)} | n' \rangle|^2 f(\omega), \quad (68)$$

where

$$\mathbf{Q}^{(I) (el)} = -e \sum_i \mathbf{r}_i \quad (69)$$

is the electric dipolar moment of the set of electrons of the atom, $v_{\lambda\omega}$ is the number of photons of polarization $\mathbf{e}_\lambda$ and angular frequency ω in the presence of the atomic system, and $f(\omega)$ is the profile of the transition as a function of the frequency.

In this section we are dealing with the calculation of $|\langle n | \mathbf{e}_\lambda \cdot \mathbf{Q}^{(I) (el)} | n' \rangle|^2$ which depends directly on the structure of the atom and on the polarization of the incident radiation.

Bearing in mind that according to the definition of the scalar product

$$\langle n | \mathbf{e}_\lambda \cdot \mathbf{Q}^{(I) (el)} | n' \rangle = \sum_M (-I)^M e_{\lambda-M} \langle n | \mathbf{Q}_M^{(I) (el)} | n' \rangle \quad (70)$$

the calculation of $|\langle n | \mathbf{e}_\lambda \cdot \mathbf{Q}^{(I) (el)} | n' \rangle|^2$ will be possible when we know the ampli-

tudes of transition probability $\langle n | Q_M^{(1)(el)} | n' \rangle$. Using the Wigner-Eckart theorem and (A, 1), the following expressions for the amplitudes of transition probability are readily obtained

$$\langle \gamma LSJIF_M | Q_M^{(1)(el)} | \gamma L'S'J'F'_M \rangle = (-1)^{F-M_F} \begin{pmatrix} F & 1 & F' \\ -M_F & 0 & M'_F \end{pmatrix} \times \\ \mathcal{R}(JIF, J'IF') \mathcal{R}(SLJ, SL'J') \langle \gamma L || Q^{(1)(el)} || \gamma L' \rangle \quad (71)$$

$$\langle \gamma LSJIM_I M_I | Q_M^{(1)(el)} | \gamma L'S'J'IM'_I M'_I \rangle = \delta_{M_I M'_I} (-1)^{J-M_I} \begin{pmatrix} J & 1 & J' \\ -M_I & 0 & M'_I \end{pmatrix} \times \\ \mathcal{R}(SLJ, SL'J') \langle \gamma L || Q^{(1)(el)} || \gamma L' \rangle, \quad (72)$$

where

$$\mathcal{R}(abc, a'b'c') = (-1)^{a+b'+c'+1} [(2c+1)(2c'+1)]^{1/2} \begin{Bmatrix} b & c & a \\ c' & b' & 1 \end{Bmatrix} \quad (73)$$

is called the line factor⁹⁾.

If the external magnetic field is not nul, $|n\rangle$ and $|n'\rangle$ will not be pure states as we saw in section IV, but a mixture of states in the form

$$|n\rangle = \sum_x a(x) |x\rangle, \quad |n'\rangle = \sum_{x'} a(x') |x'\rangle \quad (74)$$

and so

$$\langle n | Q_M^{(1)(el)} | n' \rangle = \sum_{xx'} a(x) a(x') \langle x | Q_M^{(1)(el)} | x' \rangle, \quad (75)$$

in which we have used the property $a^*(x) = a(x)$ because it is real.

Calculating the wave functions of the initial and final states as shown in section IV and using expressions (68), (70), (75), as well as (71), or (72) depending on whether we want to calculate for the weak or strong field base respectively, and with (73), we can obtain the value for the transition probability for each value of the external magnetic field B.

VI. Application of digital computation techniques.

Te manual calculation of the energies, wave functions and magnetic hyperfine atomic sublevel transition probabilities is practically impossible in most cases because it would be too slow and complicated. We must resort therefore to using digital computation techniques to obtain exact results faster. To this end we have prepared and set up several calculation programs in FORTRAN IV language for an IBM 7090. Below we describe the constitution and functioning of the most complete of them and we give the results of some calculations made with this program for some structures selected to illustrate the functioning and the possibilities of the program.

a) Program MHFS3

This program rapidly calculates the energies, wave functions and transition probabilities for any magnetic hyperfine atomic sublevels, including the interaction between fine levels, on the weak and strong field bases. It has eight subprograms called ESTR, TRANS, SIMB3J, BIGMAT, LOOP1, LOOP2, LOOP3 and LOOP4. The last five perform the calculation of the eigenvalues and eigenvectors of a matrix and belong to the catalogue of programs of the Universtiy of Madrid Calculation Center. The calculation is done to eight significant figures.

Figs. 1 to 11 inclusive explain the structure of the principal program and Figs. 12 and 13 the structure of the most important sub-program, ESTR. We have decided not to include the organigrams for the other subprograms, as a brief comment on their object is sufficient. Below we give the meanings of the variables that appear in the organigrams.

NCI = number of data groups for the calculation of energies and wave functions or transition probabilities.
 IND1 = 1 for the calculation of energies and wave functions.
 IND1 = 2 for the calculation of transition probabilities
 NESTR, NPARTS, NMULTD and NCAMPS permit the calculation of structures with common data without having to re-read them.
 NHAMIL = number of different values of M_F for each structure.
 AL1 (J5) = L, AS1 (J5) = S, AI1(J5) = I, NIVELS (J5) = number of fine levels between which interaction is considered. J5 = 1 for the initial state and J5 = 2 for the final state.
 AJ (J6, J5) = J.
 FM (J6, J5) = maximum value of F in a fine level.
 AMJL1 (J6, J4, J5) = maximum value of M_J in a fine level.
 AMF1 (J4, J5) = M_F .
 NDI1 (J6, J4, J5) = multiplicity of the sublevel M_F in a fine level.
 NDIM1 (J4, J5) = multiplicity of the sublevel M_F in the set of fine levels that interact.
 GJ (J6, J5) = g_J , GI (J6, J5) = g_I .
 U (J6, J5) = magnetic dipolar hyperfine structure constant.
 V (J6, J5) = electric quadrupolar hyperfine structure constant.
 CERO (J6, 15) = energy of a fine level.
 NBASE = 1 if the calculation is done on one base.
 NBASE = 2 if the calculation is done on both bases.
 IND2 = 1 to do the calculation on the weak field base
 IND2 = 2 to do the calculation on the strong field base.
 NOTA = explanatory heading.
 NG = number of four character group contained in NOTA.
 H1 = 1. and H2 = 0. to calculate magnetic fields in arithmetic progression.
 H1 = 0. and H2 = 1. to calculate magnetic fields in geometric progression.
 HI = initial value of magnetic field.
 HS = progression ratio.
 HF = HI + HS $\times$ (number of values of the magnetic field - 1).
 NDI (J6, J5) = NDI1 (J6, J7, J5).
 AMJL (J6, J5) = AMJL1 (J6, J7, J5).
 AMF (J5) = AMF1 (J7, J5).
 NDIM (J5) = NDIM1 (J7, J5).
 NDIM (J5) = NDIM1 (J7, J5).
 NPROB = number of different probabilities to be calculated between the same hyperfine levels.
 H (I 1) = value of magnetic field for which the calculations are being done.
 BAJ (I2, I) = J, BF (I2, I) = F, BMJ (I2, I) = M_J , BMI (I2, I) = M_I are the values of J, F, M_J and M_I of the wave function corresponding to the row index of the matrix element of the hamiltonian.
 FREC (I1, I2) = value of the energy.
 ONDA (I1, I3, I2, I) = value of the wave function components.
 APROB (I1) = transition probability.

Lastly we will comment on the function of each part of the program.

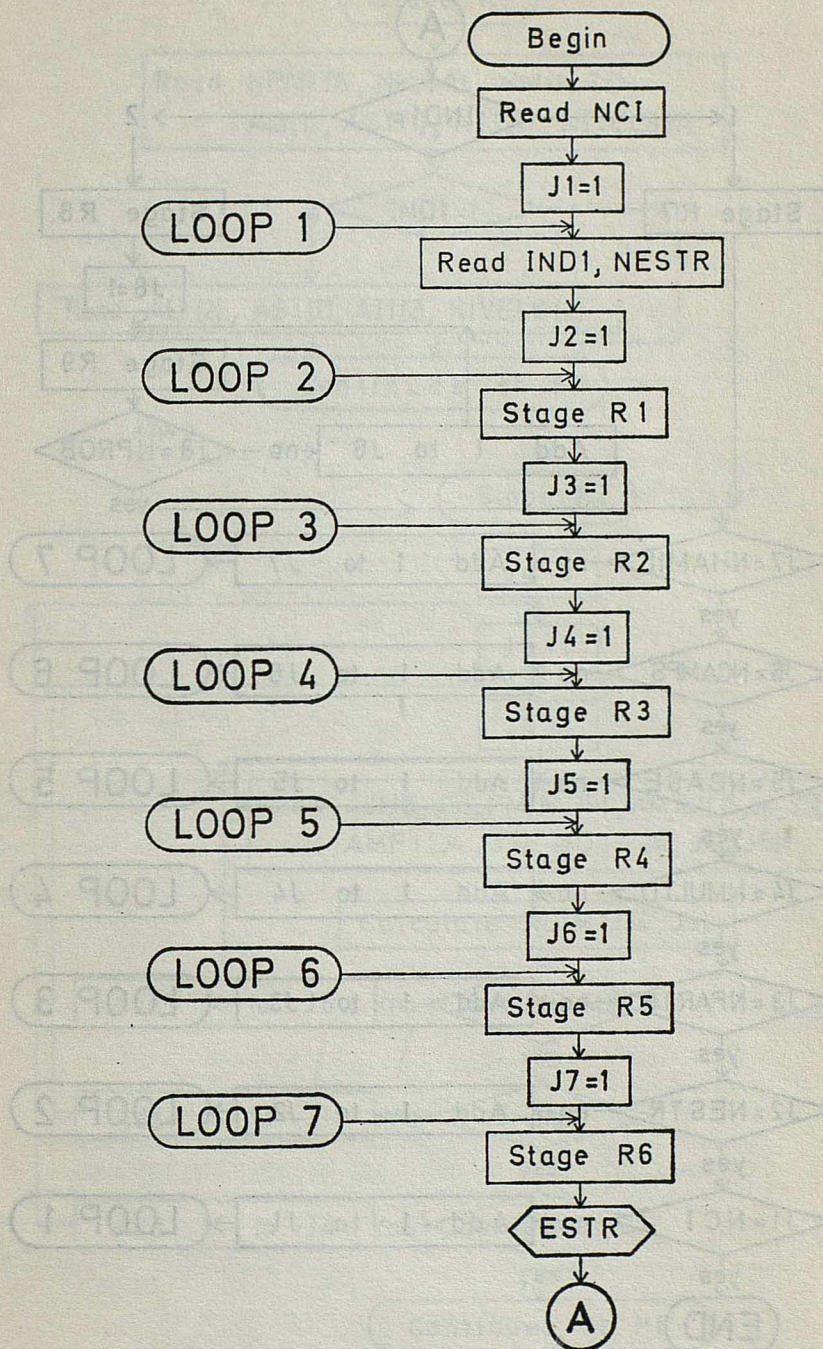


FIG. 1

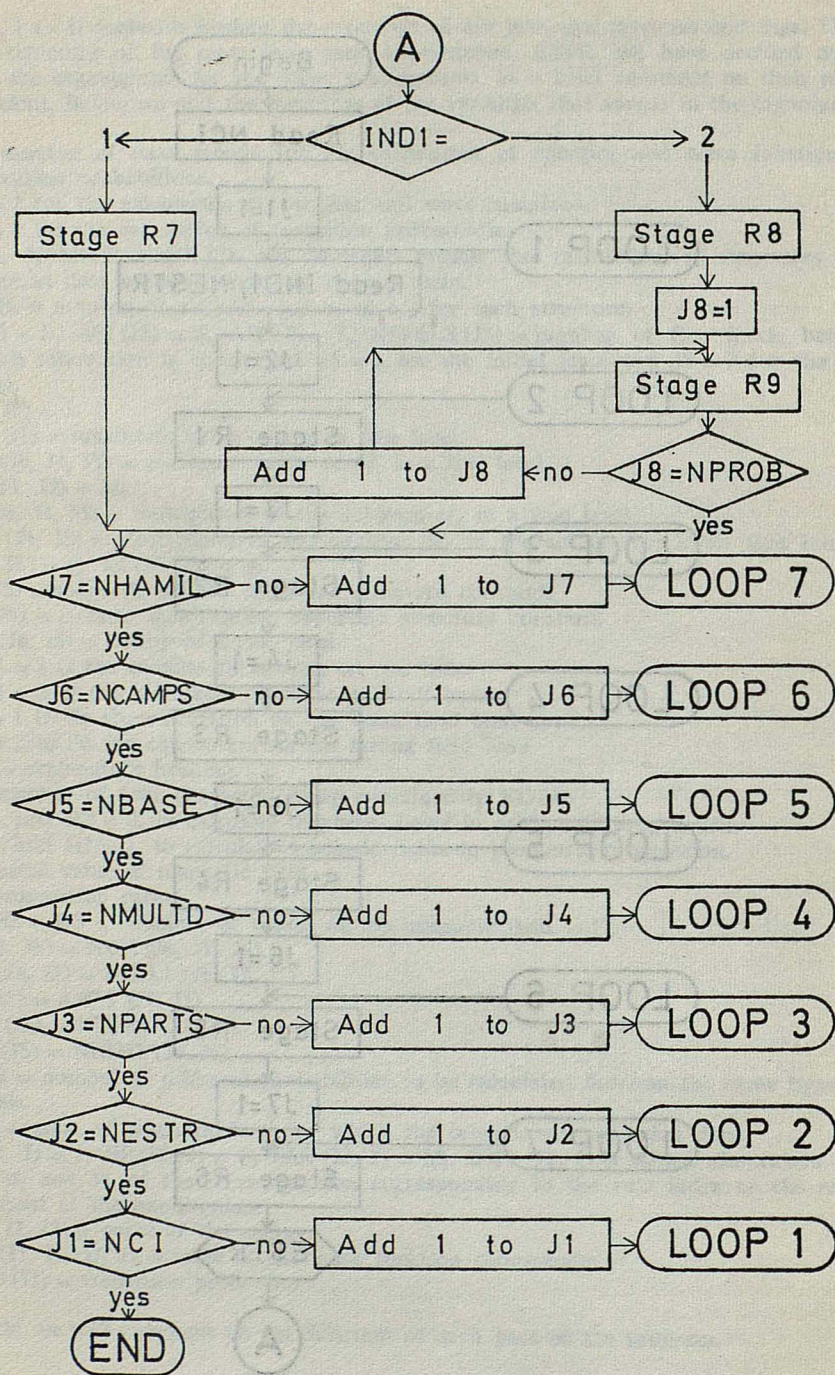


FIG. 2

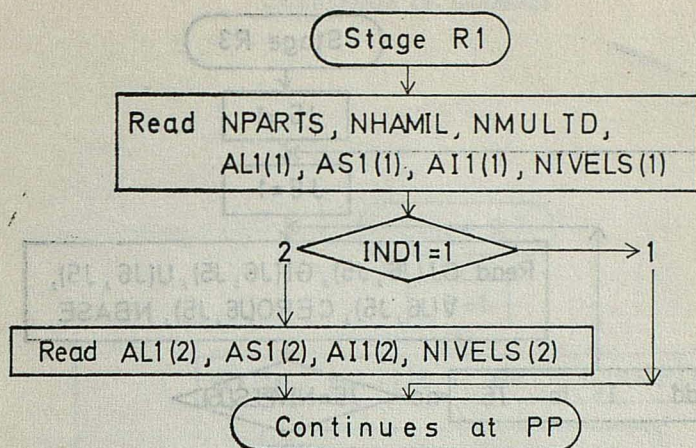


FIG. 3

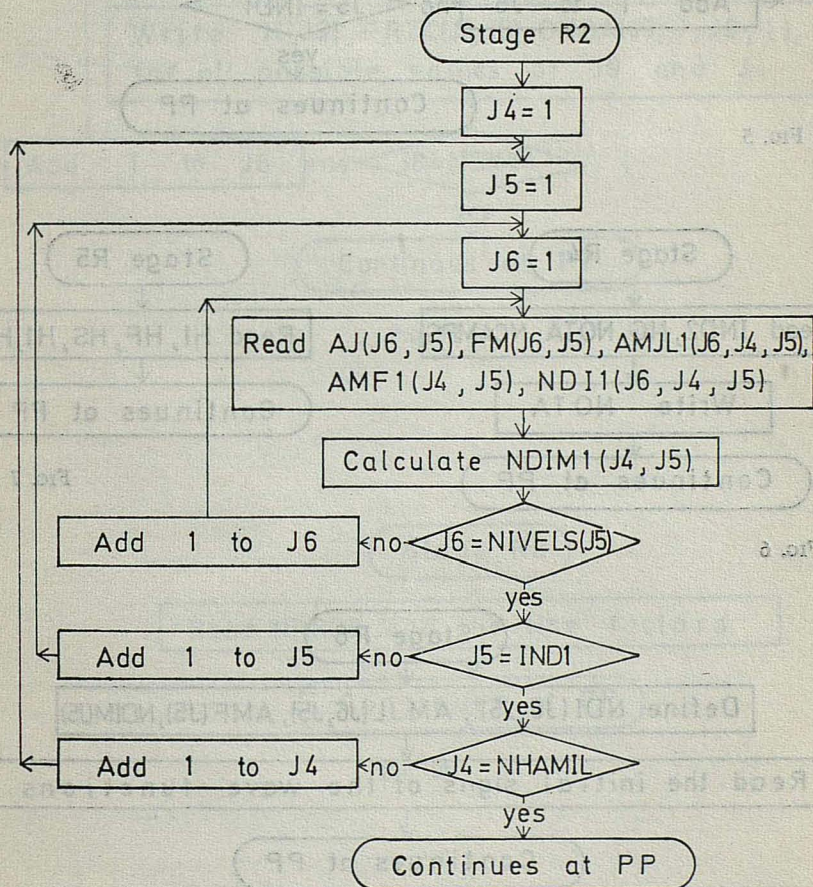


FIG. 4.

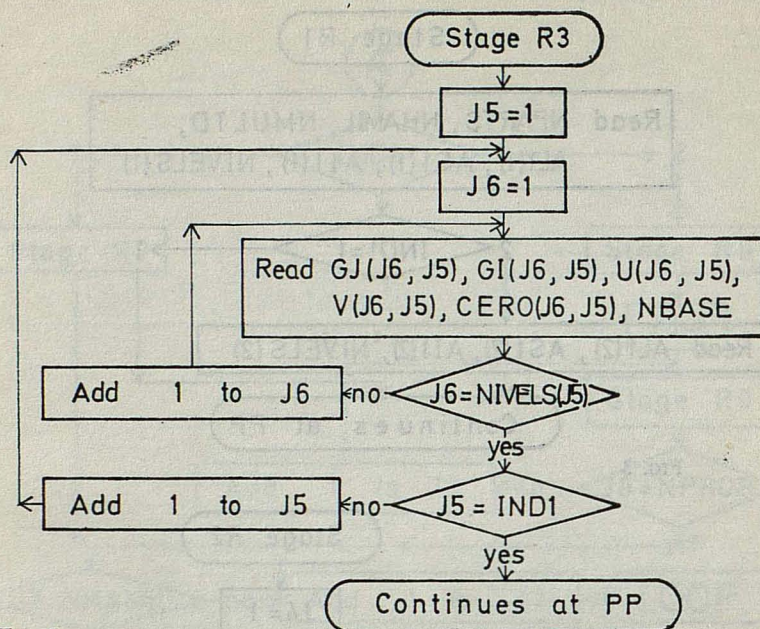


FIG. 5

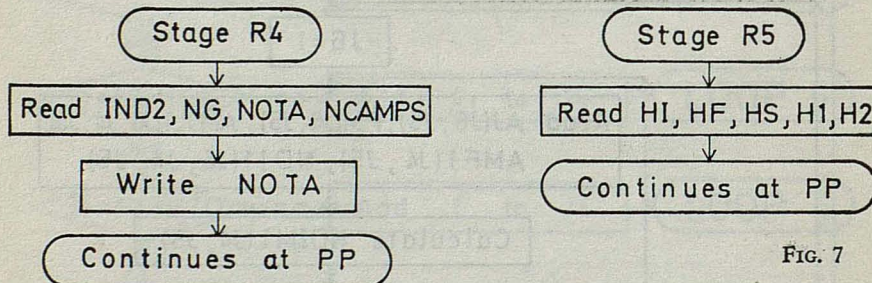


FIG. 6

FIG. 7

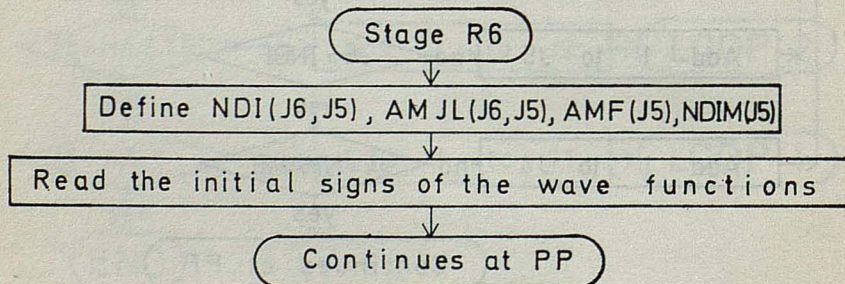


FIG. 8

CALCULATION OF ENERGIES

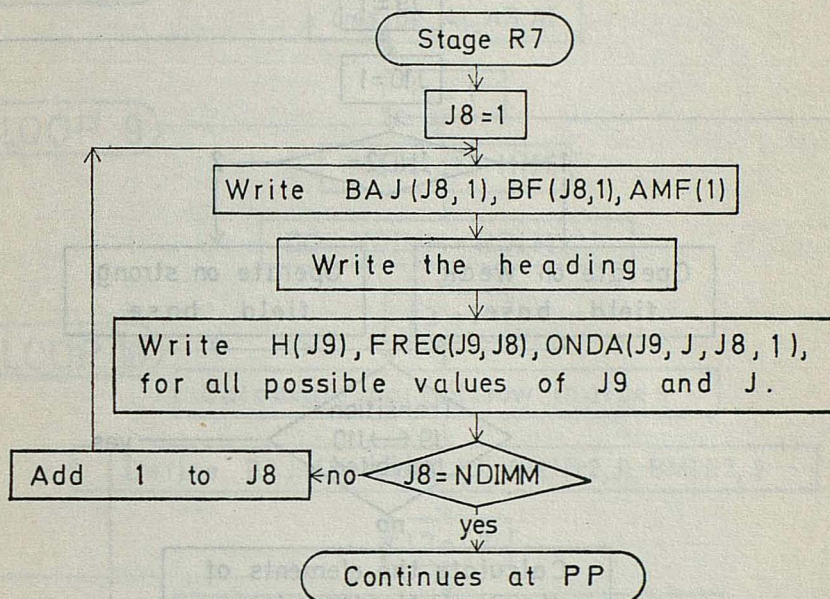


FIG. 9

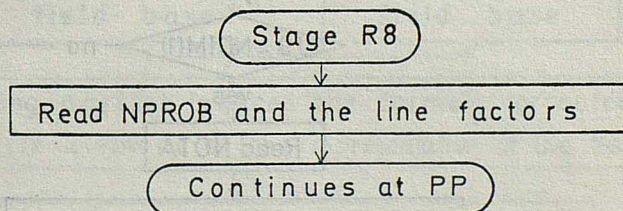


FIG. 10

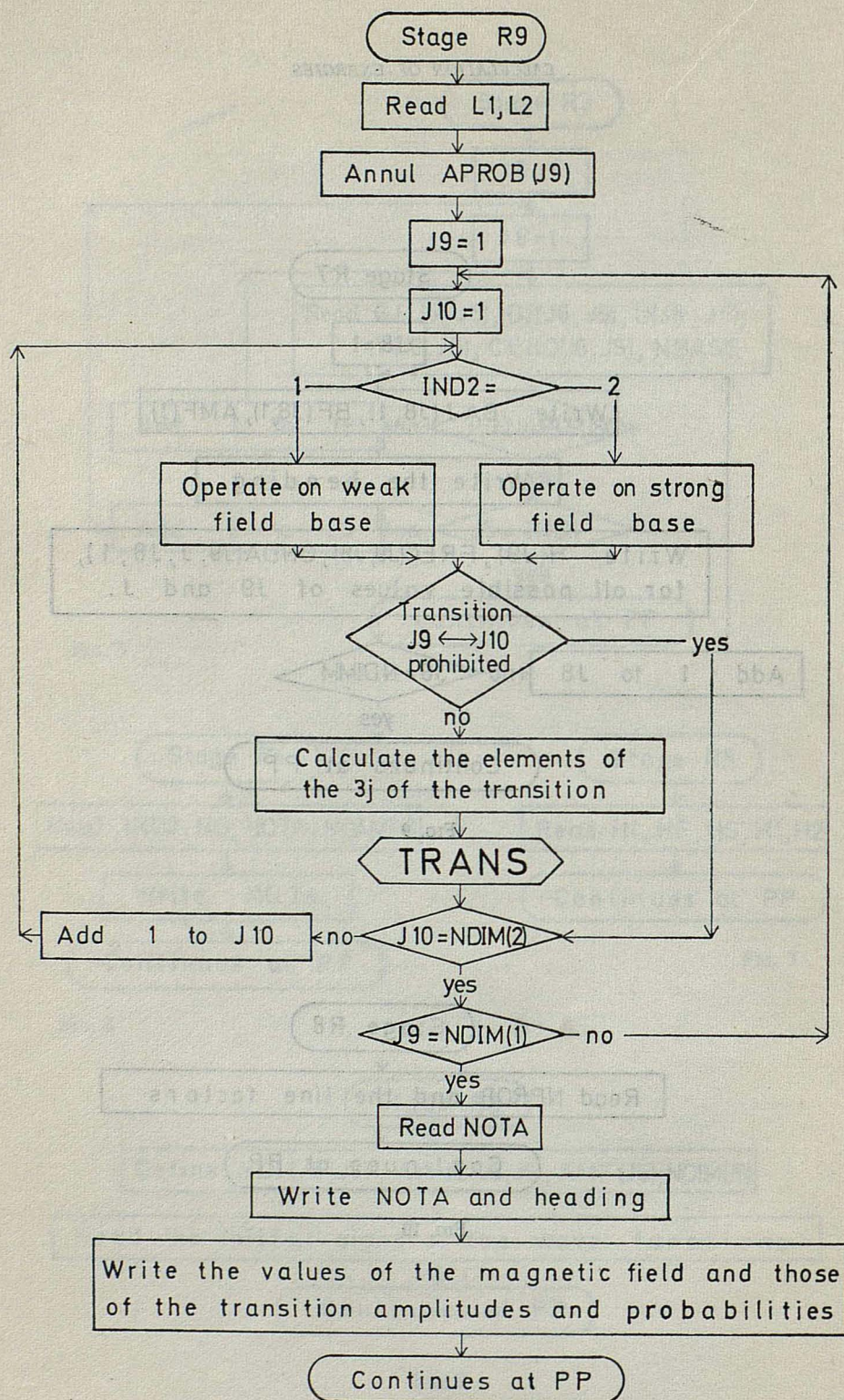


FIG. 11

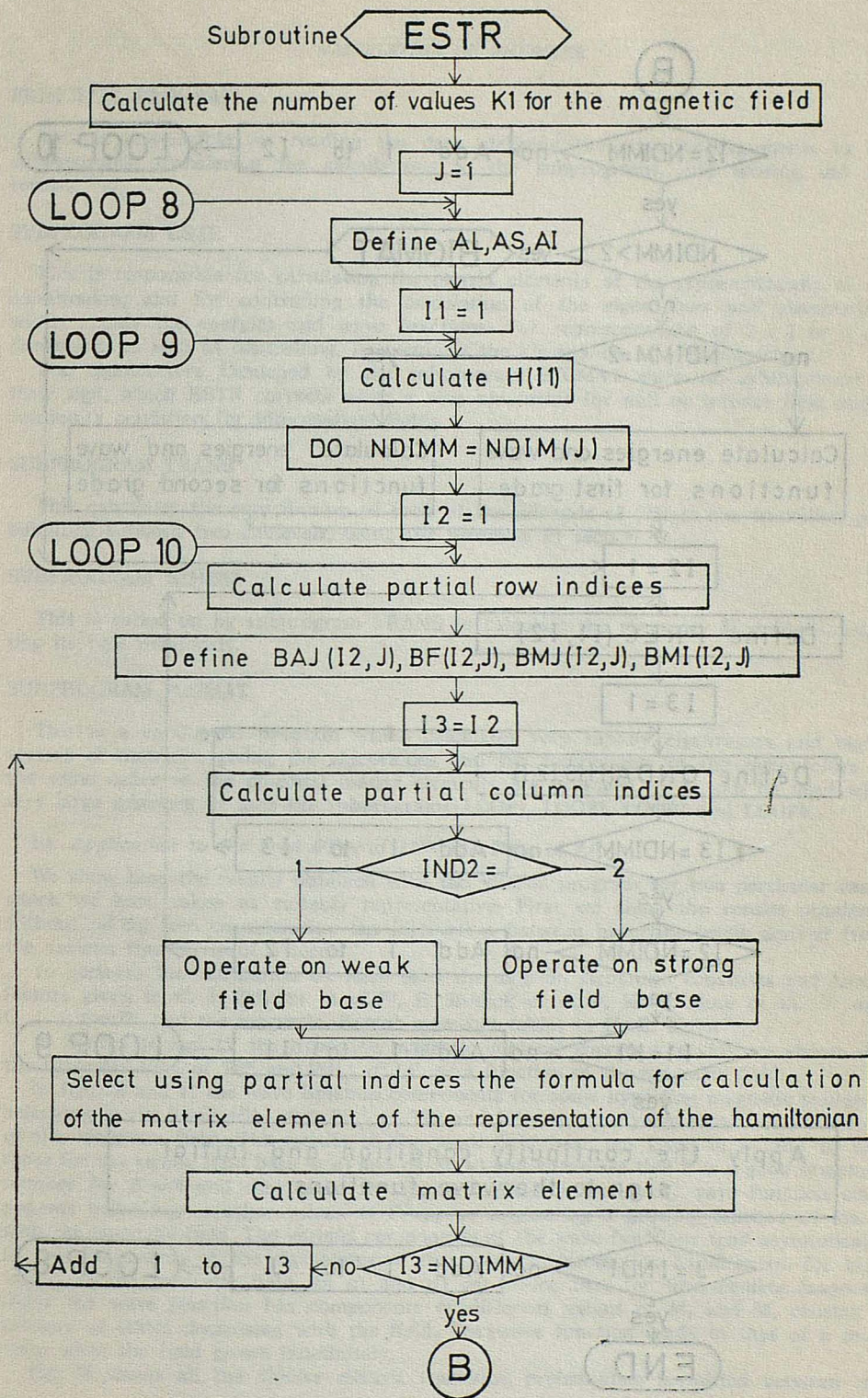


FIG. 12

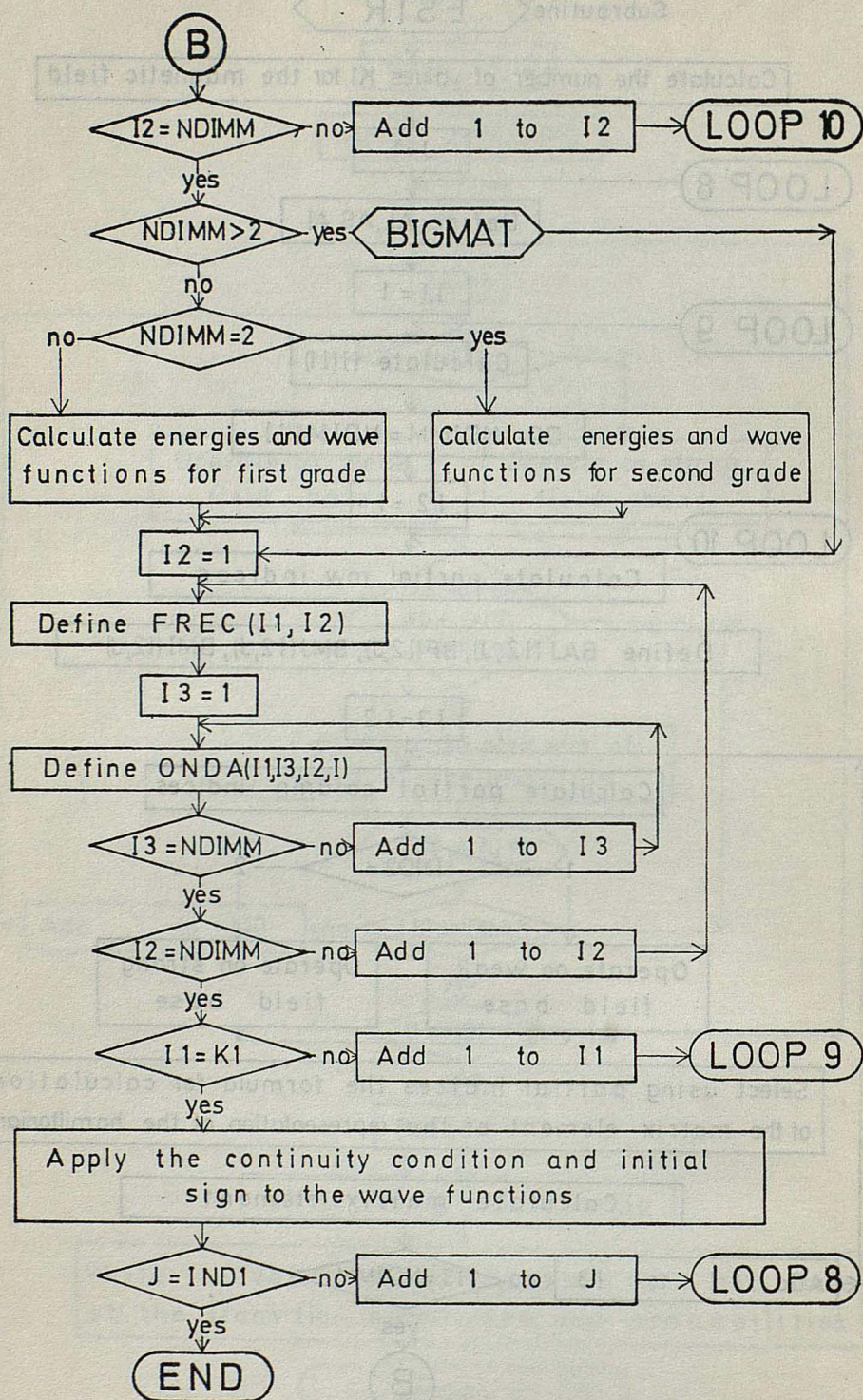


FIG. 13

PRINCIPAL PROGRAM

This is responsible for reading the data, defining the entrance arguments to the subprograms, transferring the calculations to the subprograms, and writing out the results.

SUBPROGRAM ESTR

This is responsible for calculating the matrix elements of the representations of the hamiltonian, and for controlling the calculation of the eigenvalues and eigenvectors which supply the energies and wave functions. For representations of 2×2 or 1×1 dimension, as well as controlling, it calculates the eigenvalues and eigenvectors.

The eigenvectors furnished by the subprogram BIGMAT show an arbitrariness in their sign, which ESTR corrects using a sing adjustment for null or infinite field and a continuity condition for intermediate fields.

SUBPROGRAM TRANS

This calculates the contribution of each of the addends of (75) to the transition probabilities between two sublevels, using the formulae in section V.

SUBPROGRAM SIMB3J

This is called on by subprogram TRANS to calculate the necessary 3j symbols, selecting its type previously.

SUBPROGRAM BIGMAT

This is a catalogued program which calculates very rapidly eigenvalues and eigenvectors of matrices, giving the eigenvalues and the components of the eigenvectors in the same order as the diagonal matrix elements are arranged in. It can be used with very large matrices. It uses the subprograms LOOP1, LOOP2, LOOP3 and LOOP4.

b) *Application to the level $6^2P_{3/2}$ of Tl^{205} and $2^2P_{3/2}$ of Li^7 .*

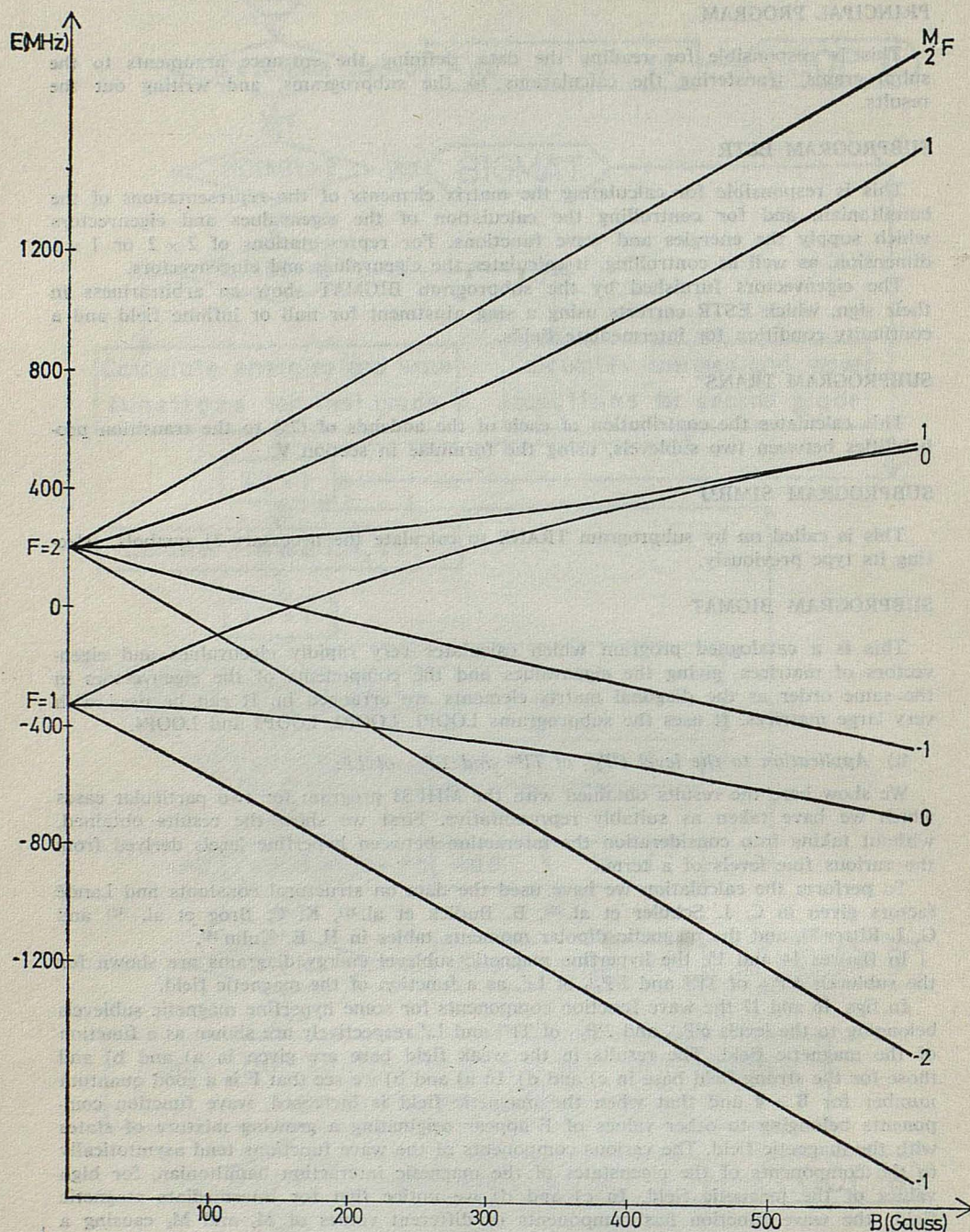
We show here the results obtained with the MHFS3 program for two particular cases which we have taken as suitably representative. First we show the results obtained, without taking into consideration the interaction between hyperfine levels derived from the various fine levels of a term.

To perform the calculation we have used the data on structural constants and Landé factors given in C. J. Schuler et al.¹⁰⁾, B. Budick et al.¹¹⁾, K. C. Brog et al.¹²⁾ and G. J. Ritter¹³⁾, and the magnetic dipolar moments tables in H. E. Kuhn¹⁴⁾.

In figures 14 and 15, the hyperfine magnetic sublevel energy diagrams are shown for the sublevels $6^2P_{3/2}$ of Tl^{205} and $2^2P_{3/2}$ of Li^7 , as a function of the magnetic field.

In figs. 16 and 17 the wave function components for some hyperfine magnetic sublevels belonging to the levels $6^2P_{3/2}$ and $2^2P_{3/2}$ of Tl^{205} and Li^7 respectively are shown as a function of the magnetic field. The results in the weak field base are given in a) and b) and those for the strong field base in c) and d). In a) and b) we see that F is a good quantum number for $B = 0$ and that when the magnetic field is increased, wave function components belonging to other values of F appear originating a growing mixture of states with the magnetic field. The various components of the wave functions tend asymptotically to the components of the eigenstates of the magnetic interaction hamiltonian, for high values of the magnetic field. In c) and d) we notice that for intermediate magnetic fields the wave function has components of different values of M , and M_z , causing a mixture of states decreasing with the field. The wave function tends to that of a pure state when the field grows indefinitely.

Fig. 18 shows all the dipolar electric transition probabilities permitted between the


 FIG. 14. — Energy diagram of the level $6^2P_{3/2}$ of Tl^{205} .

CALCULATION OF ENERGIES

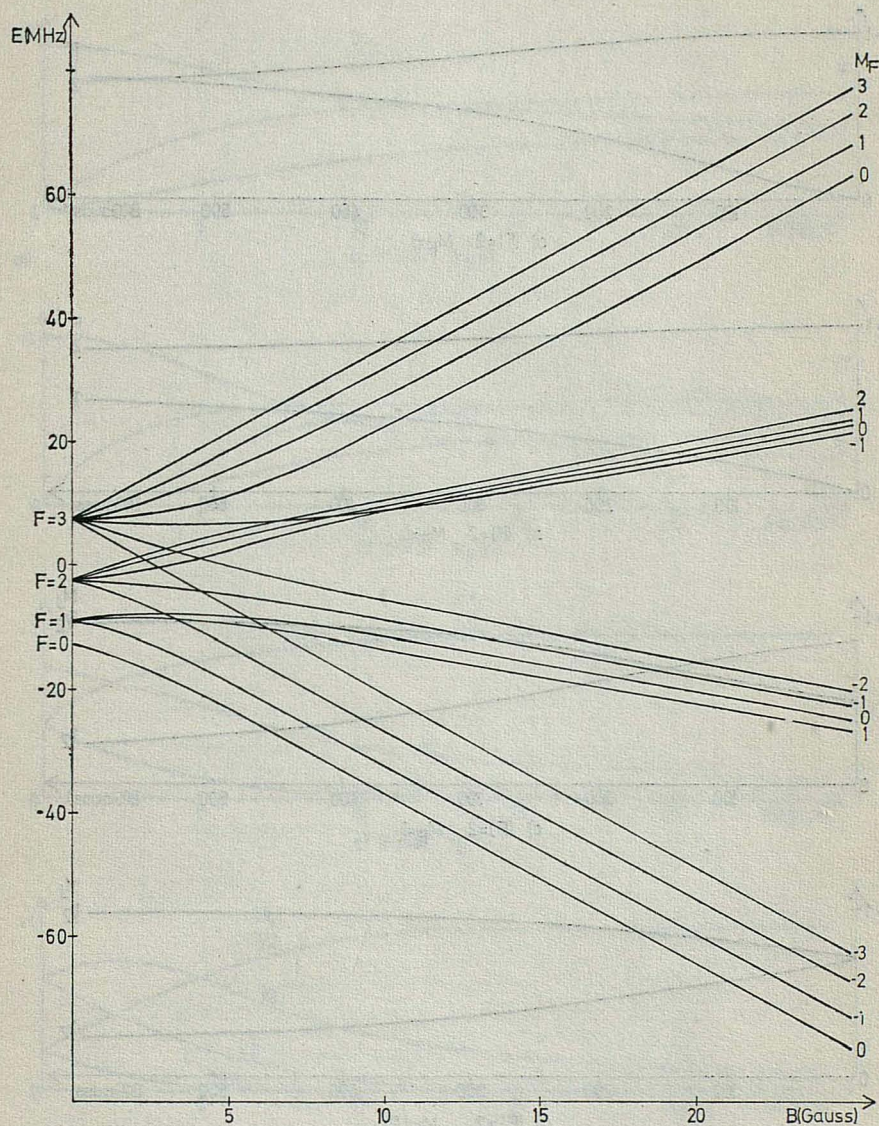


FIG. 15. — Energy diagram of the level $2P_{3/2}$ of Li^7 .

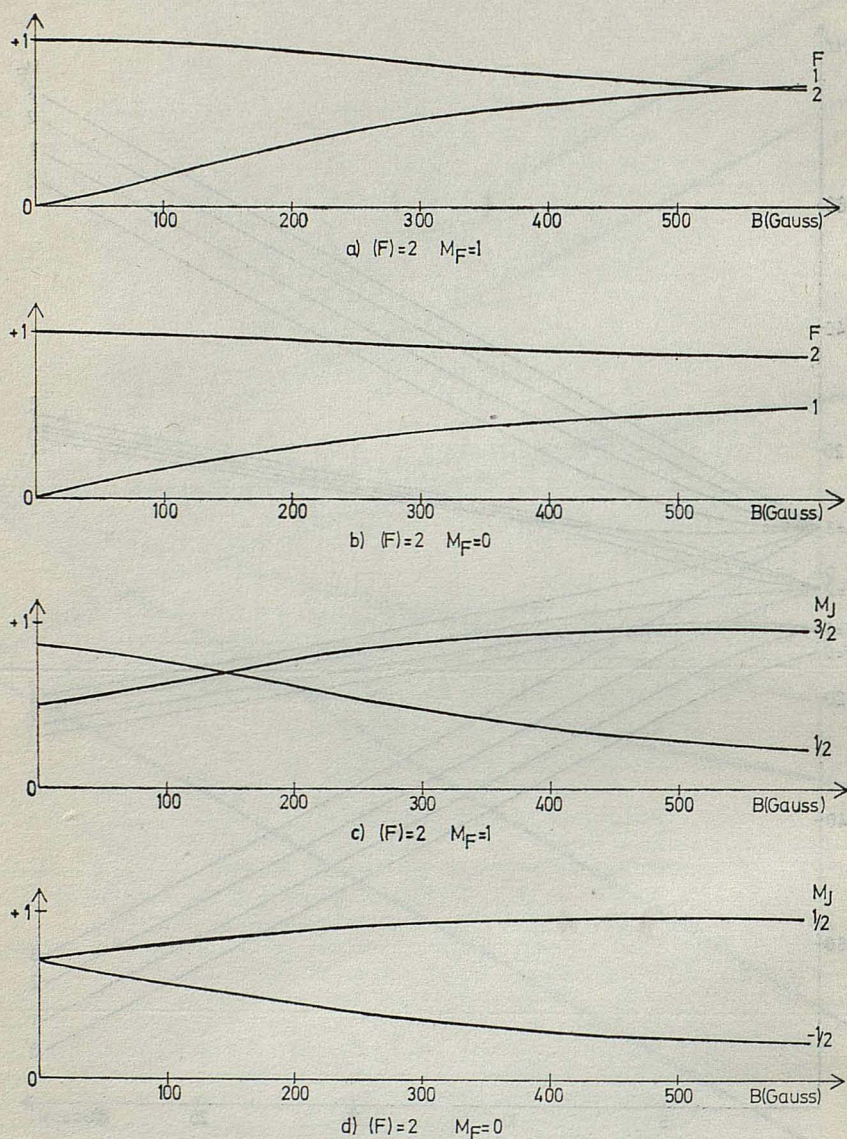


FIG. 16. — Wave functions of the magnetic hyperfine sublevels of the level $6^2P_{3/2}$ of Tl^{203} .

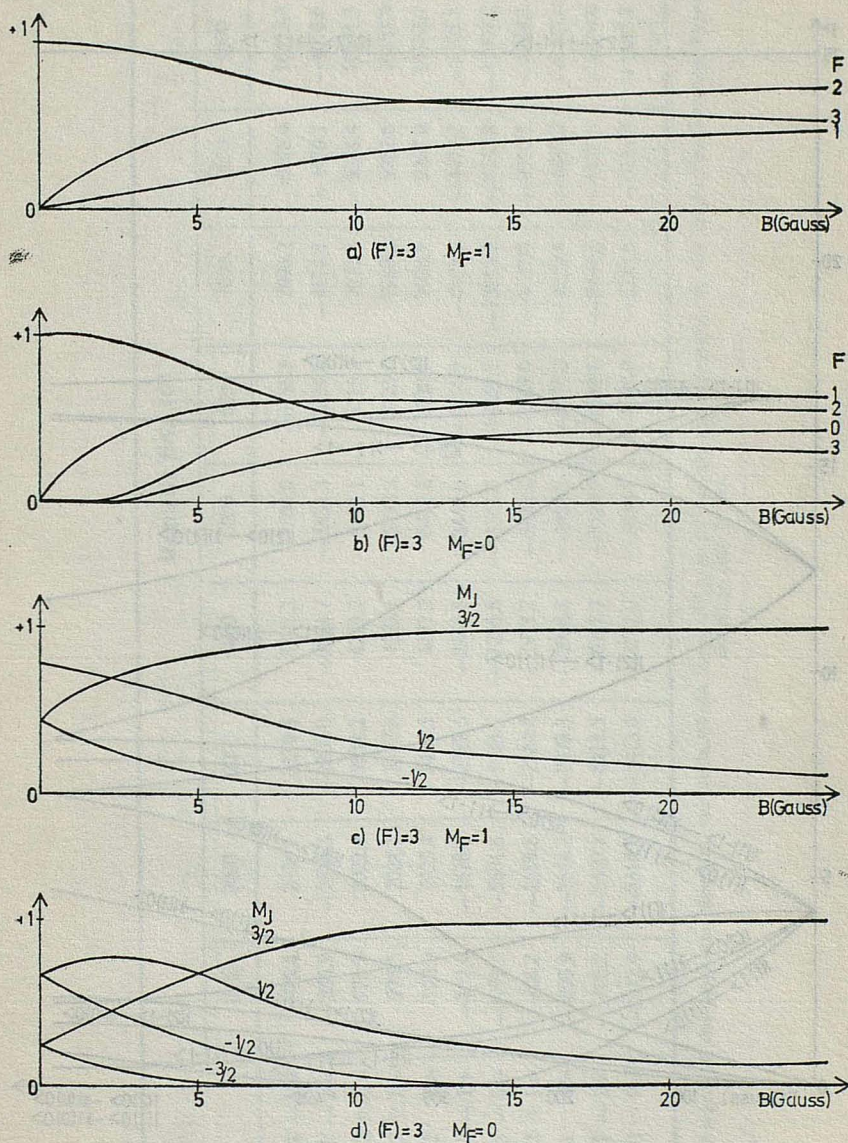
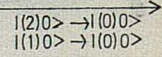


FIG. 17. — Wave functions of the magnetic hyperfine sublevels of the level $2P_{3/2}$ of Li^7 .



— 314 —

		Magnetic field (G)									
		1000	2000	3000	4000	5000	6000	7000	8000	9000	10000
States	$ 3 - 1\rangle$	975.4	2026.9	3139.3	4301.3	5503.0	6736.8	7996.2	9276.4	10573.4	11884.4
	$ 3 - 2\rangle$	-883.9	-1673.3	-2360.0	-2944.7	-3434.3	-3839.8	-4174.2	-4450.1	-4678.6	-4869.1
	$ 2 + 2\rangle$	975.7	2022.9	3131.2	4289.2	5487.1	6716.8	7972.2	9248.4	10541.3	11848.0
	$ 2 + 1\rangle$	975.5	2024.1	3133.8	4293.1	5492.3	6723.4	7980.2	9257.6	10551.9	11860.1
	$ 2 0\rangle$	975.4	2025.4	3136.5	4297.2	5497.6	6730.0	7988.1	9267.0	10562.7	11872.2
	$ 2 - 1\rangle$	-887.4	-1678.8	-2367.6	-2954.8	-3446.8	-3854.9	-4191.9	-4470.2	-4701.1	-4894.0
	$ 2 - 2\rangle$	-2799.5	-5601.5	-8403.5	-11205.5	-13561.6	-14552.1	-15613.7	-16733.8	-17901.2	-19106.7
	$ 1 + 1\rangle$	-894.2	-1689.5	-2382.8	-2974.7	-3471.8	-3885.0	-4227.0	-4510.3	-4746.1	-4943.6
	$ 1 0\rangle$	-890.9	-1684.2	-2375.3	-2964.8	-3459.3	-3870.0	-4209.5	-4490.3	-4723.6	-4918.8
	$ 1 - 1\rangle$	-2806.2	-5609.8	-8413.5	-11205.5	-13563.7	-14552.1	-15613.7	-16733.8	-17901.2	-19106.7
	$ 0 0\rangle$	-2812.9	-5618.2	-8423.6	-11205.5	-13563.7	-14552.1	-15613.7	-16733.8	-17901.2	-19106.7

TABLE I. — Energies of the magnetic hyperfine sublevels of the level $2^2P_{3/2}$ of Li^7 , which are influenced by the interaction between hyperfine levels of different fine levels.

		Magnetic field (G)									
		1000	2000	3000	4000	5000	6000	7000	8000	9000	10000
States	$ 3 - 1\rangle$	4.25	7.72	10.59	12.97	14.95	16.62	18.04	19.26	20.30	21.21
	$ 3 - 2\rangle$	5.09	11.17	18.29	26.42	35.51	45.45	56.10	67.34	79.07	91.18
	$ 2 + 2\rangle$	4.23	7.74	10.64	13.04	15.04	16.72	18.15	19.37	20.42	21.33
	$ 2 + 1\rangle$	4.22	7.72	10.61	13.00	15.00	16.68	18.10	19.32	20.37	21.28
	$ 2 0\rangle$	4.21	7.70	10.58	12.97	14.96	16.64	18.06	19.28	20.33	21.24
	$ 2 - 1\rangle$	5.57	11.18	18.26	26.36	35.41	45.30	55.89	67.07	78.73	90.77
	$ 2 - 2\rangle$	0.00	0.00	0.00	0.00	3.29	15.52	25.61	33.95	40.87	46.64
	$ 1 + 1\rangle$	5.09	11.10	18.12	26.13	35.08	44.85	55.31	66.35	77.84	89.71
	$ 1 0\rangle$	5.12	11.16	18.22	26.28	35.28	45.11	55.65	66.76	78.34	90.30
	$ 1 - 1\rangle$	0.00	0.00	0.00	27.97	63.79	100.60	138.21	176.47	215.27	254.51
	$ 0 0\rangle$	0.00	0.00	0.00	28.34	64.24	101.10	138.75	177.04	215.84	255.07

TABLE II. — Variation on the real value (%) of the energies of the magnetic hyperfine sublevels of the level $2^2P_{3/2}$ of Li^7 , considering interaction between hyperfine levels of different fine levels.

		Magnetic field (G)									
		1000	2000	3000	4000	5000	6000	7000	8000	9000	10000
States	$3 - 1 \triangleright$	0.39	1.38	2.73	4.26	5.84	7.40	8.88	10.26	11.54	12.72
	$3 - 2 \triangleright$	0.47	1.99	4.56	8.03	12.07	16.32	20.51	24.44	28.02	31.23
	$2 + 2 \triangleright$	0.39	1.39	2.76	4.30	5.89	7.45	8.94	10.33	11.61	12.80
	$2 + 1 \triangleright$	0.39	1.39	2.75	4.29	5.88	7.43	8.92	10.31	11.59	12.77
	$2 \quad 0 \triangleright$	0.39	1.38	2.74	4.28	5.86	7.41	8.90	10.28	11.57	12.75
	$2 - 1 \triangleright$	0.47	1.98	4.55	8.00	12.02	16.27	20.45	24.38	27.96	31.17
	$2 - 2 \triangleright$	0.00	0.00	0.00	0.00	87.93	83.68	79.49	75.56	71.98	68.77
	$1 + 1 \triangleright$	0.46	1.96	4.51	7.94	11.94	16.16	20.33	24.25	27.83	31.04
	$1 \quad 0 \triangleright$	0.47	1.97	4.53	7.97	11.98	16.22	20.39	24.31	27.89	31.11
	$1 - 1 \triangleright$	0.00	0.00	0.00	95.74	94.16	92.60	91.12	89.74	88.45	87.27
	$0 \quad 0 \triangleright$	0.00	0.00	0.00	95.73	94.14	92.58	91.10	89.71	88.43	87.25

TABLE III. — Presence (%) of wave functions of level $2^2P_{1/2}$, in magnetic hyperfine states of level $2^2P_{3/2}$ of Li^7 , considering interaction between hyperfine levels of different fine levels.

magnetic hyperfine sublevels of the levels $6^3P_{3/2}$ and $7^2S_{1/2}$ of Tl^{205} as a function of the magnetic field. The initial and final states of each transition have been designated in a simplified form as $|F M_F\rangle$ enclosing F in brackets when it is not a good quantum number.

The results given so far show the necessity of doing the calculations in the way we have described in sections IV and V, since the weak and strong field bases can only be considered as eigenstates of the hamiltonian in a few cases.

So far the calculations have been made without consideration of interactions between hyperfine levels derived from the different fine levels of a term. Now we show the effect of including these interactions. Performing the calculation for the level $6^3P_{3/2}$ of the Tl^{205} , the effect obtained is completely negligible, owing to the great separation between the levels $6^3P_{3/2}$ and $6^3P_{1/2}$ of the term 6^3P ($0.233\ 743\ 76 \times 10^9$ MHz). On the other hand for the level $2^2P_{3/2}$ of the Li^7 the effect is considerable, (see Tables II and III) since the difference in energies between the levels $2^2P_{3/2}$ and $2^2P_{1/2}$ of the term 2^2P is 10053. MHz. It is clear that, if we don't consider the interaction between fine levels, considerable errors in calculation can be produced. Comparing the results shown in Table I with those in II and III, we deduce that the interaction between fine levels produces effects of the same magnitude on states as they have near energy values.

Appendix

a) Matrix elements of the product of two tensors

Let $U^{(K)}$ and $T^{(K)}$ be two irreducible tensorial operators to the order K , which commute with the part of J_1 and J_2 of the wave function $|J_1 J_2 J M\rangle$ respectively. These tensorial operators confirm the following relations.

$$\begin{aligned} \langle J_1 J_2 J \| T^{(K)} \| J_1' J_2' J' \rangle &= (-1)^{J_1+J_2+J'+K} [(2J+1)(2J'+1)]^{1/2} \times \\ &\quad \left\{ \begin{matrix} J_1 & J_2 & J_2 \\ J' & J_1' & K \end{matrix} \right\} \langle J_1 \| T^{(K)} \| J_1' \rangle \delta_{J_2' J_2} \end{aligned} \quad (A, 1)$$

$$\begin{aligned} \langle J_1 J_2 J \| U^{(K)} \| J_1' J_2' J' \rangle &= (-1)^{J_1'+J_2+J'+K} [(2J+1)(2J'+1)]^{1/2} \times \\ &\quad \left\{ \begin{matrix} J_2 & J & J_1' \\ J' & J_2' & K \end{matrix} \right\} \langle J_2 \| U^{(K)} \| J_2' \rangle \delta_{J_1' J_1} \end{aligned} \quad (A, 2)$$

$$\begin{aligned} \langle J_1 J_2 J M | T^{(K)} \cdot U^{(K)} | J_1' J_2' J' M' \rangle &= (-1)^{J_1'+J_2+J'} \times \\ &\quad \delta_{J_1' J_1} \delta_{J_2' J_2} \sum_{J''} \left\{ \begin{matrix} J' & J_2 & J_1 \\ K & J_1' & J_2' \end{matrix} \right\} \langle J_1 \| T^{(K)} \| J_1' \rangle \langle J_2 \| U^{(K)} \| J_2' \rangle \end{aligned} \quad (A, 3)$$

b) Matrix elements of the multipolar moments of the nucleus

$$\langle J I | Q_{0(nucl)}^{(1)(mg)} | J I \rangle = I g_I \beta_N \quad (A, 4)$$

$$\langle J I | Q_{0(nucl)}^{(2)(el)} | J I \rangle = \frac{1}{2} e Q \quad (A, 5)$$

$$\langle J I \| Q^{(j)} \| J I \rangle = \frac{[(2I+j+1)!(2I-j)!]^{1/2}}{(2I)!} \langle J I | Q_0^{(j)} | J I \rangle. \quad (A, 6)$$

Acknowledgements

The authors wish to thank Prof. J. Casas for his continuous interest and encouragement throughout this work. Also to the Ministerio de Educación y Ciencia, the Instituto de Estudios Nucleares and the C. S. I. C. for their economic help.

REFERENCES

- (1) M. MIZUSHIMA: *Quantum Mechanics of Atomic Spectra and Atomic Structure*. W. A. Benjamin (1970).
- (2) C. SCHWARTZ: *Phys. Rev.* 97, 380 (1955).
- (3) G. BREIT: *Phys. Rev.* 34, 553 (1929); 36, 383 (1960); 39, 616 (1932).
- (4) H. A. BEHRE and E. E. SALPETER: *Quantum Mechanics of one-and two-electron atoms*. Springer-Verlag (1957).
- (5) T. ITOH: *Rev. Mod. Phys.* 37, 159 (1965).
- (6) B. R. JUDD: *Theorie de la structure hyperfine*. Course of the Faculty of Sciences of Paris (1964).
- Y. BORDARIER, B. R. JUDD and M. KLAPISCH: *Proc. Roy. Soc. (G. B.)* 289, 81 (1965).
- (7) P. G. H. SANDARS and J. BECK: *Proc. Roy. Soc. (G. B.)* 289, 97 (1965).
- (8) N. F. RAMSEY: *Molecular Beams*, Oxford at the Clarendon Press (1969).
- (9) B. W. SHORE and D. H. MENZEL: *Principles of Atomic Spectra*, John Wiley (1968).
- (10) C. J. SCHULLER, M. ÇİFTAN, L. C. BRADLEY, III and H. H. STROKE: *J. Opt. Soc. Am.* 52, 501 (1962).
- (11) B. BUDICK, H. BUCKA, R. J. GOSHEM, A. LANDAM and R. NOVICK: *Phys. Rev.* 147, 1 (1966).
- (12) K. C. BROG, T. G. ECK and H. WIEDER: *Phys. Rev.* 153, 91 (1967).
- (13) G. J. RITTER: *Can. J. Phys.* 43, 770 (1965).
- (14) H. G. KUHN: *Atomic Spectra*. Longman (1969).

CONCENTRACION POR FLOTACION DE MINERALES POBRES EN MERCURIO DE LA ZONA ASTURIANA*

POR

R. OBESO ROSETE y V. RIERA GONZÁLEZ

Departamento de Química Inorgánica. Universidad de Zaragoza (España)

Abstract

The enrichment of five low-grade mercury ores (0,12-0,45 % Hg) from Northern Spain deposits (Asturias, León, Santander) was studied by batch flotation with several flotation agents and under different conditions. Conditions were established to obtain concentrates with Hg values between 2 and 35 % and recoveries of more than 90 %.

Introducción

El mercurio es un elemento escaso, estimándose su proporción en la corteza terrestre en el 10^{-5} - 10^{-6} % (1). No obstante, resulta ser uno de los elementos más conocidos ya desde tiempos prehistóricos, debido a que el cinabrio (HgS), su mineral más importante, se encuentra en zonas muy localizadas, a pequeñas profundidades y se logra fácilmente su descomposición térmica en Hg y SO_2 .

Los yacimientos conocidos más importantes se hallan en España (Almadén, Asturias) y en Italia, siendo de menor importancia los de U. S. A., Yugoslavia, Méjico, Canadá, Argelia y Turquía. Exceptuando los yacimientos españoles e italianos, en donde se explotan minerales con un contenido en mercurio entre el 1 y el 10 %, en los demás países sólo ocasionalmente aparecen minerales con poco más del 1 % en mercurio, siendo su ley más frecuente inferior al 1 % y en muchos casos próxima al 0,1 %.

Ahora bien, teniendo en cuenta el continuo agotamiento a que están sometidos los yacimientos más ricos, ha de pensarse en el aprovechamiento de minerales de baja ley (inferior al 1 %) que, en países de minerales ricos como España, no son explotados pero sí en muchos otros países. Así más de la mitad del mercurio que se produce en el mundo procede de yacimientos de baja ley, siendo muy pocos de una ley del orden del 1,5 % (2), (3). Estos datos resultan muy significativos acerca de la importancia de los minerales pobres así como de lo interesante que puede resultar su explotación.

El aprovechamiento de minerales de baja ley requiere, generalmente, un proceso previo de concentración, no encontrándose en la bibliografía consultada un número demasiado extenso de trabajos publicados sobre concentración de minerales pobres de mercurio. Son de destacar aquellos que tratan de la aplicación de métodos de flotación (2), (3), (4), (5), (6), (7), análogos a los estudiados en este trabajo. Merece especial mención la aportación realizada por R. Alvarez Viña (8), en la que se estudia la flotación de mine-

* Este trabajo constituye un resumen de la Tesis Doctoral de R. Obeso Rosete, dirigida por V. Riera, y leída en febrero de 1972 en la Facultad de Ciencias de la Universidad de Zaragoza.

rales asturianos de mercurio: dos de tipo calizo, uno silíceo y otro cuyo componente más abundante es la baritina, con leyes en mercurio comprendidas entre el 0,15 y 0,80 %. El mineral con baritina estaba molido hasta un tamaño de partícula inferior a 0,42 mm. e inferior a 0,30 mm. en los restantes, no influyendo la diferente proporción mineral-agua en los resultados de flotación y estando el pH óptimo comprendido entre 7 y 9. Fueron empleados tres activadores: CuSO_4 , HgCl_2 y $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, cuya influencia es claramente beneficiosa, mejor con el primero. Las diferencias resultantes del empleo de tres colectores: etil-xantato, amil-xantato e isopropil-xantato, han sido muy pequeñas y la mejor proporción de 150 g./Tm. de mineral. También dieron resultados muy parecidos los espumantes aceite de pino, phoso-cresol y alcohol exílico. Las pruebas realizadas en serie a escala semiindustrial dieron unos primeros concentrados de ley comprendida entre el 8 y el 17 % y concentrados finales del 28-36 %, variando la ley de los estériles entre el 0,03 y 0,05 %.

La consideración de los datos de producción desde el año 1963 hasta 1970 (9) permite conocer la evolución de los yacimientos asturianos así como su importancia si se compara con las producciones española y mundial (10). (La ley del mineral asturiano que figura en la gráfica (fig. 1) es la relación porcentual existente entre el total del mercurio obtenido y el mineral bruto extraído de mina, del que sólo la parte más rica pasa a los hornos).

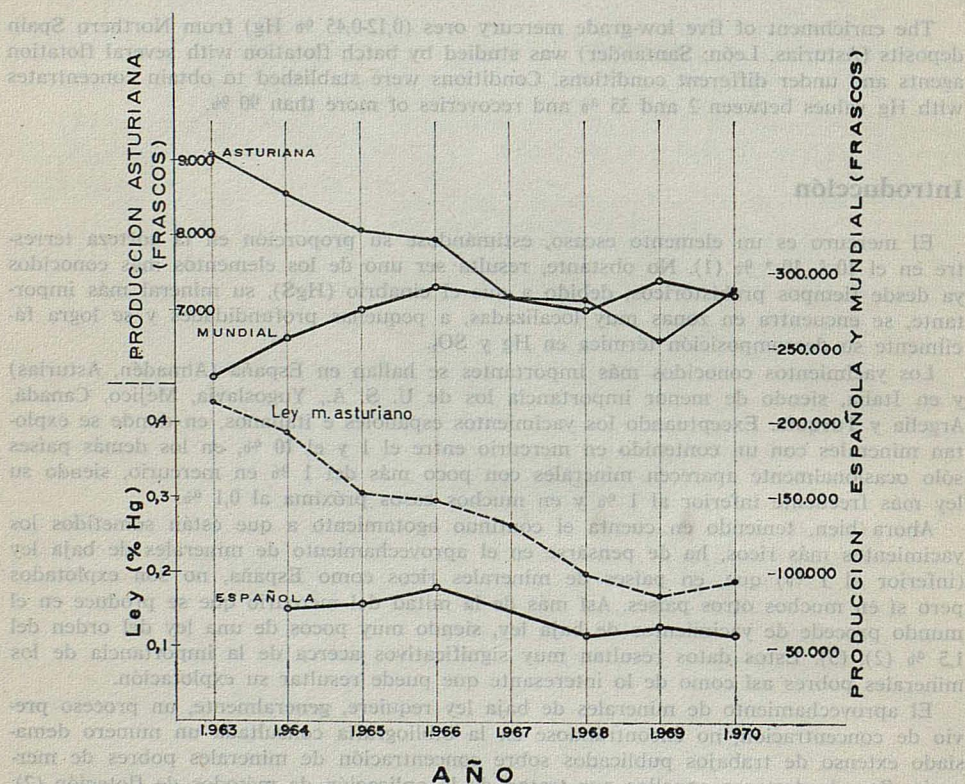


Fig. 1

Se observa un notable descenso en la producción asturiana y también en la ley del mineral que ya en 1970 es inferior a la mitad de la de 1963. La producción española tam-

bién muestra un ligero descenso en tanto que la mundial presenta una cierta tendencia ascendente, que debe atribuirse al incremento y mejora de las explotaciones de mercurio en otros países de una forma más rápida que en España.

De los datos que acaban de exponerse se deduce la conveniencia de estudiar métodos de tratamiento de minerales de mercurio que permitan un mejor aprovechamiento de los yacimientos que actualmente se explotan, a la vez que hagan posible la explotación de yacimientos abandonados por la baja ley de sus menas o de mineralizaciones hasta hoy no utilizadas por la misma razón.

El método elegido ha sido el de concentración por flotación por considerar que, además de ser un método barato y de disponer del agua suficiente en las proximidades de los yacimientos que se estudian, pueden obtenerse buenos resultados dada la flotabilidad de los sulfuros metálicos, en general, y ser, en este caso, el HgS la sustancia que interesa concentrar. Además un método húmedo como éste ofrece la ventaja, nada despreciable en la actualidad, de rebajar a límites mínimos la polución del ambiente e incluso de anularla en su totalidad si los de por sí pequeños volúmenes de concentrados se tratan por vía hidrometalúrgica para la obtención final del metal.

Para llegar a conocer las óptimas condiciones de flotación de cada tipo de mineral se han estudiado experimentalmente los principales factores de que dependen los resultados, como son: tipo y proporción de reactivos (activadores, colectores, dispersantes y espumantes), tamaño de partícula del mineral molido, relación mineral-agua, tiempo de acondicionamiento y pH de la pulpa.

Naturaleza de los minerales

Han sido estudiados cinco minerales diferentes que se numeran del 1 al 5.

El yacimiento donde se encuentra el mineral 1 está situado al SW de Toral de Vados (León), el del mineral 2 al S. de Cabanzón (Santander), el del mineral 3 al S. de Pedrosa del Rey (León) y los minerales 4 y 5 proceden de un mismo yacimiento situado en Caunedo (Oviedo).

La densidad respectiva, en g./c.c., de cada uno de estos minerales, obtenidas por el método picnométrico empleando agua destilada como fase líquida son: 2,678, 3,955, 2,686, 2,773 y 2,984.

La identificación de los principales componentes de los minerales se hizo por difracción de rayos X (método de polvo) con un difractómetro PW 1051 empleando la radiación K_{α} del cobre; los resultados muestran que los principales componentes del mineral 1 son: cuarzo, calcita, galena, cinabrio, mineral illítico y azurita; en el mineral 2: baritina, cuarzo, cinabrio y mineral arcilloso; en el 3: calcita, cuarzo y cinabrio; en el 4: dolomita, calcita, cuarzo y cinabrio; y en el 5: calcita, baritina, cuarzo, dolomita y cinabrio. Estos diagramas de rayos X, así como fotografías de muestras de los minerales y otros datos numéricos, pueden consultarse en la memoria original (11).

La determinación de los principales componentes se realizó químicamente (12), con los siguientes resultados:

Componente	Mineral				
	1	2	3	4	5
Humedad	0,33	0,09	0,07	0,14	0,05
Pérdida por calcinación	5,22	0,82	42,50	27,50	33,38
BaSO ₄	—	84,70	—	—	12,36
SiO ₂	76,90	12,78	3,10	35,60	7,50
Al ₂ O ₃	6,10	0,40	0,32	2,00	0,75
Fe ₂ O ₃	2,86	0,45	0,60	1,70	0,63
TiO ₂	0,40	0,01	0,01	0,01	0,02
MnO ₂	0,11	0,10	0,20	0,13	0,08
CaO	3,29	0,21	53,30	21,84	40,30
MgO	0,59	0,33	0,20	9,83	3,10
Na ₂ O	0,13	0,06	0,27	0,13	0,20
K ₂ O	0,72	0,01	0,10	0,33	0,12
PbO	3,32	—	—	—	—

Parte experimental

A. Molienda y tamizado:

En primer lugar los minerales se trituraban hasta tamaño máximo de partícula de 1 mm. con trituradora de mandíbulas. Posteriormente, en un molino de bolas de porcelana, se reducía el tamaño de partícula hasta el límite deseado, reuniéndose la fracción más gruesa con la nueva carga del molino. La cantidad de mineral que se molía cada vez y el tiempo de molienda dependían de la dureza y densidad del mineral.

El tamizado se realizó pasando el mineral por tamices de diferente luz de malla, pesándose el mineral y determinándose el mercurio de cada una de las fracciones.

B. Operaciones de flotación:

Los ensayos de flotación, en operación única, se realizaron en una celda tipo Fagergreen de 3 litros de capacidad (fig. 2) que también se utilizó como acondicionador de la pulpa. El acondicionamiento se realizó mezclando una cantidad pesada de mineral con un volumen de agua prefijado, añadiendo volúmenes determinados de las disoluciones de reactivos y manteniendo en agitación esta mezcla durante un tiempo controlado, al final del cual se procedía ya a la flotación introduciendo aire a través de la pulpa con sólo abrir la llave L (fig. 2), con lo que el aire es succionado e introducido en la pulpa por medio de las toberas T que hay en el rotor R. Este aire es agitado contra las paletas fijas P y se dispersa en forma de pequeñas burbujas que ascienden hacia la superficie en donde forman la espuma que fluye a través del rebosadero S y se recoge, debiendo completarse la extracción de espuma con ayuda de una paleta que arrastra la parte de espuma que no alcanza al rebosadero. En el líquido de esta espuma se midió el pH con un medidor Radiometer, modelo 51.

El mineral extraído en la espuma es el enriquecido en cinabrio y recibe el nombre de CONCENTRADO y el resto del mineral, la mayor parte, queda empobrecido en mercurio y se denomina ESTERIL.

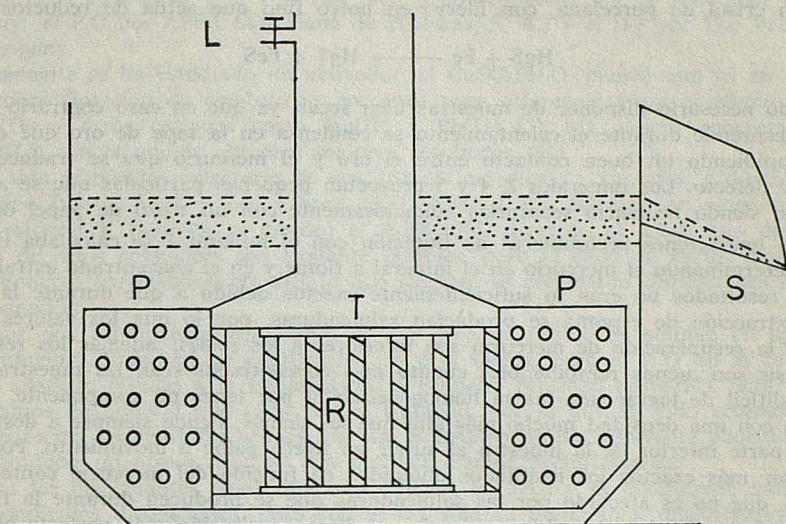


FIG. 2. — Esquema de la celda de flotación

Discusión de los resultados

A. Molienda:

La molienda del mineral tiene una doble finalidad: liberar la mena de la ganga y hacer que las partículas de mena alcancen un tamaño que les permita ser arrastradas por las burbujas de aire hacia la superficie de la pulpa. Este proceso es caro generalmente, por lo que ha de evitarse una molienda demasiado prolongada que encarecería el proceso y que también podría dar lugar a la formación de excesiva proporción de finos de ganga que serían más fácilmente flotables, con el consiguiente perjuicio para la ley del concentrado. En los cinco minerales el cinabrio es uno de los componentes de menor dureza, 2,25 (13), por lo que ha de resultar fácil de triturar, en tanto que el grado de liberación dependerá de la composición de la ganga y de la textura de la roca: el grado de liberación será tanto mayor cuanto menor sea la dureza y compacidad de la ganga y cuanto mayor sea el espesor de las mineralizaciones de cinabrio, vetas o granos, dentro de la roca, es decir, cuanto menor sea la superficie de contacto entre mena y ganga. En este sentido es previsible una buena liberación en los minerales 4 y 5 en los que el cinabrio está poco difundido, en tanto que en los tres minerales restantes se presenta en granos muy finos y muy difundido, por lo que será necesaria una molienda más prolongada para alcanzar una buena liberación. Esta molienda más intensa sólo se realizó con el mineral 1 por ser el de mayor dureza y, por tanto, donde serían menores los efectos negativos debidos a los finos de ganga; así, fue molido al límite máximo de 0,2 mm. de partícula en las pruebas preliminares y de 0,3 mm. en las pruebas sistemáticas, mientras que los restantes minerales sólo fueron molidos hasta 0,5 mm.

B. Análisis químico:

La determinación de mercurio, realizada en todos los procesos a fin de seguir su desarrollo, se hizo por el método industrial Eschka (14), que consiste en recoger y pesar el

mercurio, en forma de amalgama de oro, de una cantidad pesada de muestra que se calienta, en crisol de porcelana, con hierro en polvo fino que actúa de reductor según:



Ha sido necesario disponer de muestras bien secas, ya que en caso contrario el agua que se desprende durante el calentamiento se condensa en la tapa de oro que cubre al crisol, impidiendo un buen contacto entre el oro y el mercurio que se traduce en un error por defecto. Los minerales 2, 4 y 5 proyectan pequeñas partículas que se adhieren a la tapa, siendo necesario separarlas cuidadosamente con un trozo de papel de filtro.

En las operaciones preliminares de flotación con el mineral 1 se calculaba el rendimiento determinando el mercurio en el mineral a flotar y en el concentrado extraído (15), pero los resultados no eran lo suficientemente exactos debido a que durante la formación y extracción de espuma se producían salpicaduras, por lo que los valores obtenidos para la recuperación de mercurio son inferiores a los reales; además los resultados del análisis son menos reproducibles cuanto más concentradas sean las muestras, debido a lo difícil de lograr una buena homogeneización por tener un componente, el cinabrio, que con una densidad mucho más alta que los demás, tiende siempre a desplazarse hacia la parte inferior de la muestra al sufrir un ligero golpe o movimiento. Por tanto, han de ser más exactos los resultados obtenidos en función del mercurio contenido en el estéril, que no es afectado por las salpicaduras que se producen durante la flotación y, de otro lado, donde es posible conseguir una homogeneización más perfecta al encontrarse en el estéril el cinabrio menos liberado que conduce a que la diferencia de densidad entre las distintas partículas sea menor. Esto se ha comprobado experimentalmente, encontrándose mucha mayor concordancia entre los resultados del análisis de distintas fracciones de un mismo estéril que de un mismo concentrado. Estos inconvenientes también se presentaron en los minerales de partida, siendo necesaria, al menos, una doble determinación de mercurio con resultados concordantes para que el valor obtenido pudiera considerarse como ley del mineral.

C. Reactivos de flotación:

Se han empleado, en forma de disolución acuosa, las sustancias siguientes:

		Representación abreviada	Concentración (g./l.)
Activador:	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	—	80
Colectores:	Aerofloat 208	A-208	50
	Aerofloat 238	A-238	50
	Aerofloat 242	A-242	56,5
	$\text{KS}_2\text{COC}_2\text{H}_5$	Z-3	50
	$\text{KS}_2\text{COC}_2\text{H}_{11}$	Z-6	50
Espumantes:	Aceite de pino	PO	9,2 (emulsión)
	Aerofroth 65	F-65	100
Dispersantes:	Almidón	—	50
	CaO	—	50
	Na_2CO_3	—	Polvo
	Na_2SiO_3	D-1	700
	$\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	D-2	100
	Palcotan	D-3	50
	$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	D-4	100

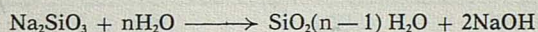
El activador y todos los dispersantes, excepto D-3, eran productos reactivos de PROBUS. Los colectores y el F-65 han sido proporcionados por la American Cyanamid Company; el P O por APSA (Asturiana de Pinturas, S. A.) y el D-3 por The Pacific Lumber Company.

Únicamente se ha estudiado un activador, el $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, puesto que ya en otros trabajos sobre flotación de cinabrio se encontró poca diferencia entre el efecto activador del Cu(II) y otros cationes como Hg(II) y Pb(II) (7), (8), siendo concretamente el $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ con el que se obtienen mejores resultados (16).

Han sido empleados colectores de dos grupos: aerofloats y xantatos, y dentro de cada grupo uno fuerte, A-238 y Z-6, y otro débil, A-242 y Z-3. Además, en pruebas iniciales con el mineral 1, también se empleó el A-208 (15), parecido al A-238. Las disoluciones acuosas de estos colectores son bastante estables, pero al cabo de varios días llegan a descomponerse apreciablemente por lo que siempre se emplearon disoluciones de reciente preparación.

De los dos espumantes empleados, P O y F-65, el último es soluble en agua y no ofrece ninguna dificultad su dosificación de esta forma, pero el P O no lo es y es necesario añadirlo diluido a la pulpa, dada la pequeña cantidad requerida para los 660 ó 1000 gramos de mineral que cada vez se trataban, por lo que ha sido necesario dosificarlo en forma de emulsión acuosa, ya que el empleo de un disolvente adecuado supondría introducir un nuevo reactivo con posibles efectos perturbadores.

Todos los dispersantes empleados son solubles en agua y se dosificaron mediante las correspondientes disoluciones, pero con el D-1 sólo se preparaban disoluciones diluidas, cuando eran necesarias, inmediatamente antes de su adición a la pulpa, pues de lo contrario tiene lugar una disminución de su concentración debido al proceso de hidrolisis que se produce con el tiempo:



En este silicato de sodio la proporción $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ es 3/1, en lugar de 1/1 correspondiente al Na_2SiO_3 , por lo que una referencia más exacta de la cantidad de D-1 empleada se obtendrá si la señalada en este trabajo como Na_2SiO_3 se multiplica por 0,661 para referirla a la estequiometría 3/1, correspondiente al $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$. Si se multiplica por 0,492 quedaría referida al SiO_2 que sería otra forma exacta de expresión.

Los dispersantes almidón, carbonato de sodio y óxido de calcio se emplearon sólo con el mineral 1 en los ensayos iniciales (15).

D. Ensayos preliminares:

Previamente a los ensayos sistemáticos de flotación con los cinco minerales, se realizaron unas pruebas con el mineral 1 con el fin de disponer de una serie de datos orientadores para la realización de las pruebas posteriores. Los resultados ya han sido publicados (15).

E. Granulometrías de los minerales:

Los minerales molidos se hacen pasar a través de tamices de 0,4, 0,3, 0,2 y 0,1 mm. de luz de malla, excepto el mineral 1 para el que se utilizan mallas de 0,2, 0,15 y 0,1 mm. de luz.

La ley y distribución del mercurio, así como el peso de cada fracción, quedan expresados gráficamente para los cinco minerales (fig. 3).

En los cinco minerales estudiados se observa una clara tendencia del mercurio a concentrarse en las fracciones de partículas más finas; la causa de ello es que el cinabrio, de dureza 2-2,5, es uno de los componentes más blandos de la roca y, por tanto, el que más fácilmente se tritura. Este comportamiento resulta favorable porque hace innecesaria

ria una molienda demasiado prolongada, que se traduce en unos costes inferiores a los que acarrearía un mayor tiempo de molienda, además de evitar la formación de una proporción excesiva de finos de ganga que perjudicarían el proceso de flotación. No resulta conveniente que la ganga sea demasiado dura, a pesar de que pueda resultar notablemente favorable una diferencia grande entre las durezas de mena y ganga, porque siempre es necesario molerla para dejar al descubierto y liberar la mena; siendo así que es en el mineral 1 (con 7 de dureza el 77 % de cuarzo que contiene) donde se necesita moler durante más tiempo hasta alcanzar el tamaño de partícula adecuado, mientras que en los minerales 2 (dureza de la baritina 3-3,5), 3 (dureza de la calcita 3), 4 (dureza de la dolomita, 3,5-4) y 5 (dureza de la calcita 3), resulta más fácil la trituration de la roca que, en definitiva, es lo que favorece la liberación y molienda del cinabrio. Otro factor que debe considerarse es el grado de liberación del cinabrio, que depende no solamente de la dureza del mismo y de la de los demás componentes, sino también del

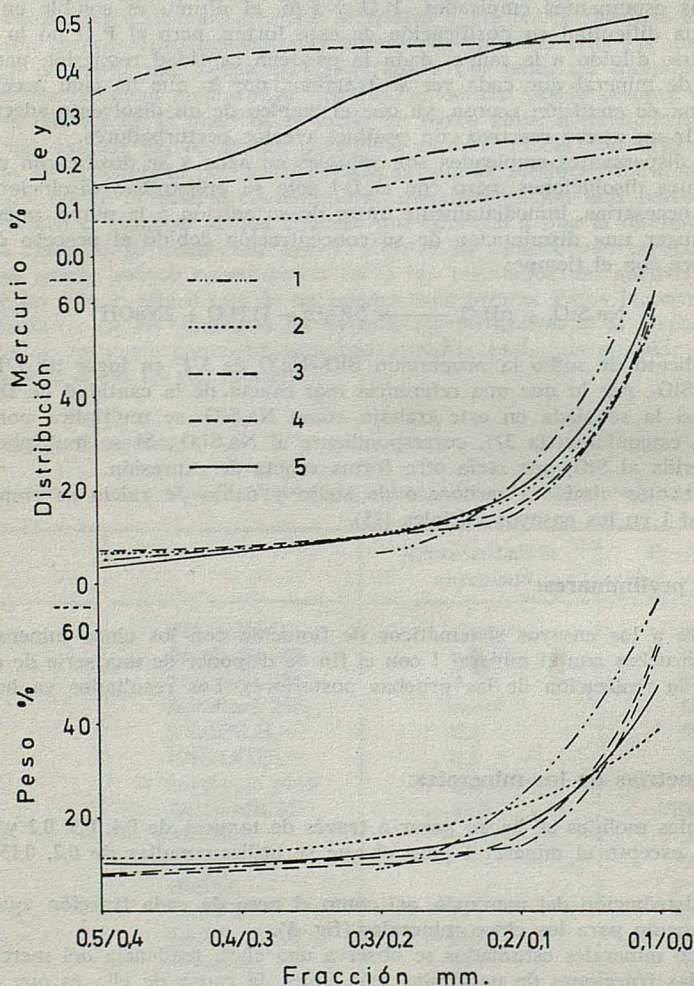


FIG. 3. — Granulometrías de los minerales

tipo de asociación entre el cinabrio y la ganga; siendo tanto más favorable la liberación cuanto más localizado se encuentre el cinabrio en la roca, resultando ser los minerales 4 y, sobre todo, 5 los que presentan esta característica más favorable; mientras que en los tres minerales restantes el cinabrio se presenta en forma de impregnación muy fina, es decir, existe una mayor superficie de contacto entre ganga y cinabrio, lo que hará más difícil la liberación; no obstante, teniendo en cuenta la textura de brecha del mineral 3 (granos calizos con cemento, también calizo, muy fino), es de esperar que en él se alcance una buena liberación por ser un mineral blando y encontrarse el cinabrio difundido principalmente en el cemento, que es la parte que más fácilmente se tritura.

F. Activador:

El activador $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, empleado con los cinco minerales, ha dado los resultados que gráficamente se indican en las figuras núm. 4 a núm. 8.

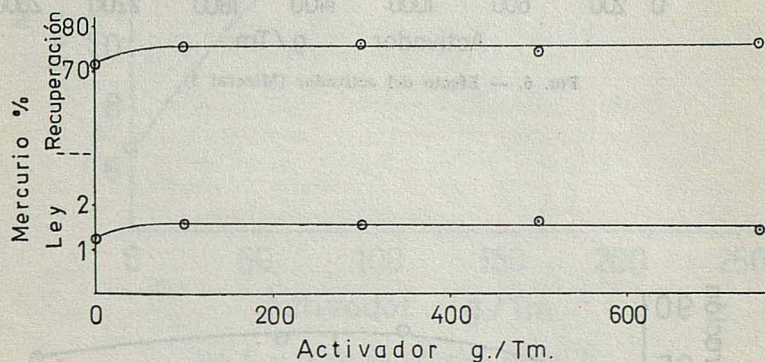


FIG. 4. — Efecto del activador (Mineral 1)

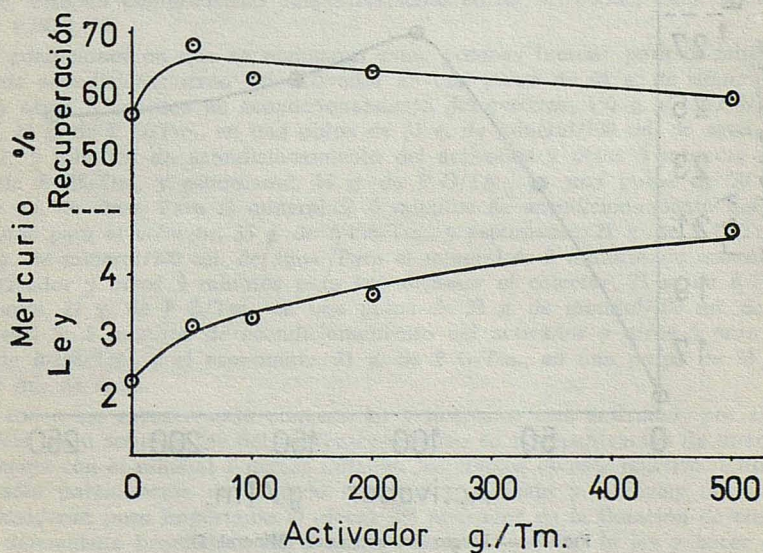


FIG. 5. — Efecto del activador (Mineral 2)

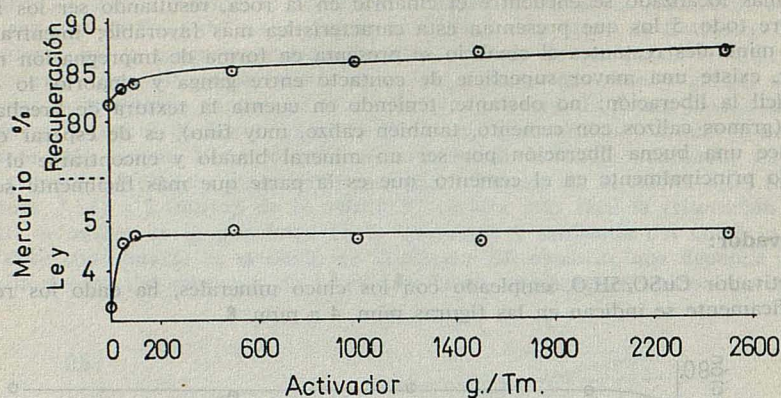


Fig. 6. — Efecto del activador (Mineral 3)

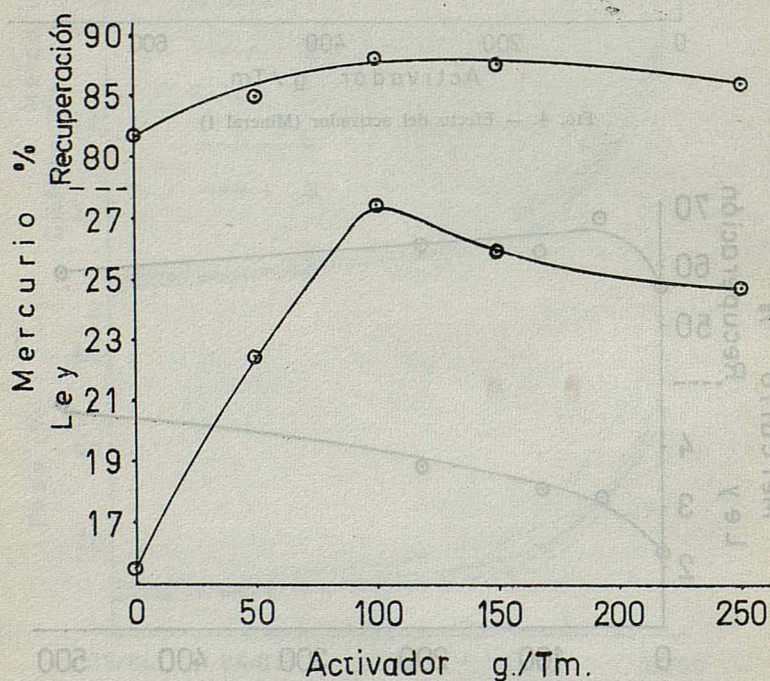


Fig. 7. — Efecto del activador (Mineral 4)

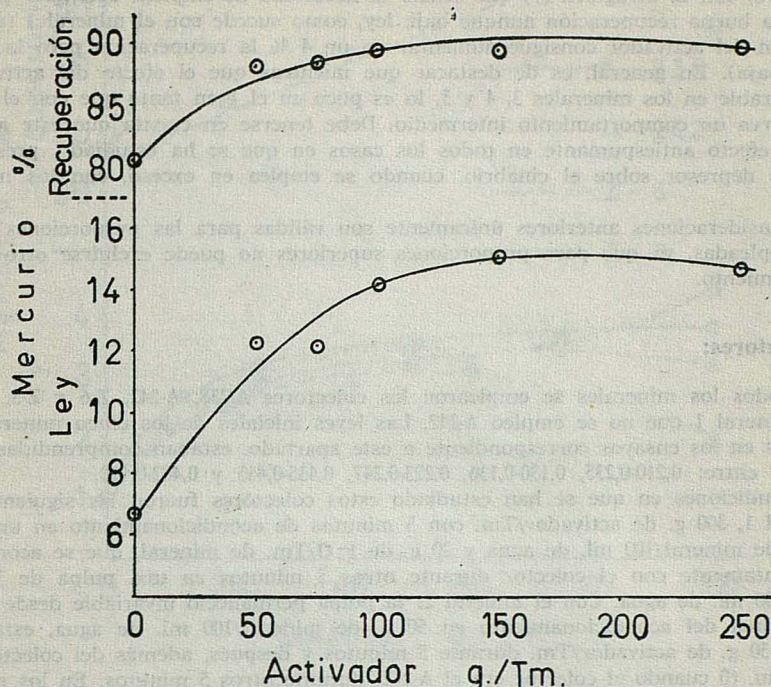


FIG. 8. — Efecto del activador (Mineral 5)

Las leyes iniciales, en % de Hg, para los cinco minerales utilizados en esta serie de ensayos, estaban comprendidas respectivamente entre: 0,210-0,220, 0,131, 0,230-0,233, 0,445-0,448 y 0,397-0,410.

Las condiciones en que se realizaron estas pruebas fueron: para el mineral 1, 5 minutos de acondicionamiento del activador en una pulpa de 66 g. de mineral/100 ml. de agua, y otros 5 minutos de acondicionamiento del colector, 150 g. de A-238/Tm., y espumante, 20 g. de P O/Tm., en una pulpa de 33 g. de mineral/100 ml. de agua. Para el mineral 2: 5 minutos de acondicionamiento del activador y otros 5 minutos del colector, 25 g. de A-238/Tm., y espumante, 14 g. de P O/Tm., en una pulpa de 50 g. de mineral/100 ml. de agua. Para el mineral 3: 5 minutos de acondicionamiento del activador y 5 minutos para el colector, 35 g. de A-238/Tm., y espumante, 21 g. de P O/Tm., en pulpa de 33 g. de mineral/100 ml. de agua. Para el mineral 4: 5 minutos de acondicionamiento del activador y otros 5 minutos para acondicionar el colector, 75 g. de A-238/Tm., y el espumante, 21 g. de P O/Tm., en una pulpa de 33 g. de mineral/100 ml. de agua. Para el mineral 5: 5 minutos de acondicionamiento del activador y otros 5 para el colector, 50 g. de A-238/Tm., y el espumante, 21 g. de P O/Tm., en una pulpa de 33 g. de mineral/100 ml. de agua.

En todos los casos resulta conveniente y necesario este activador, por ser su efecto favorable tanto sobre la ley del concentrado como en la recuperación de mercurio, siendo únicamente con el mineral 1 menos notables los efectos de este reactivo. Estos resultados están sólo parcialmente de acuerdo con Town, McClain y Stickney (4), por un lado, que consideran poco importante el efecto del activador en la flotación de cinabrio, resultando únicamente beneficioso en el sentido de mejorar algo la ley y hacer que el cinabrio flote con mayor rapidez (que también se comprobó por simple observación visual)

y, por otro, con L. Stragiotti (7) que señala la necesidad de emplear activador para conseguir una buena recuperación aunque baja ley, como sucede con el mineral 1 (una baja proporción del activador consigue aumentar en un 4 % la recuperación pero la ley permanece baja). En general, es de destacar que mientras que el efecto del activador es muy favorable en los minerales 3, 4 y 5, lo es poco en el 1 en tanto que con el mineral 2 se observa un comportamiento intermedio. Debe tenerse en cuenta que este activador tiene un efecto antiespumante en todos los casos en que se ha estudiado, presentando un efecto depresor sobre el cinabrio, cuando se emplea en exceso, con los minerales 2 y 4.

Las consideraciones anteriores únicamente son válidas para las proporciones de activador empleadas, ya que para proporciones superiores no puede excluirse otro tipo de comportamiento.

G. Colectores:

Con todos los minerales se emplearon los colectores A-238, A-242, Z-6 y Z-3, excepto con el mineral 1 que no se empleó A-242. Las leyes iniciales de los cinco minerales empleados en los ensayos correspondiente a este apartado, estaban comprendidas respectivamente entre: 0,210-0,235, 0,130-0,136, 0,223-0,247, 0,435-0,445 y 0,402-0,410.

Las condiciones en que se han estudiado estos colectores fueron las siguientes: con el mineral 1, 300 g. de activador/Tm. con 5 minutos de acondicionamiento en una pulpa de 66 g. de mineral/100 ml. de agua y 20 g. de P O/Tm. de mineral, que se acondicionaba conjuntamente con el colector durante otros 5 minutos en una pulpa de 33 g. de mineral/100 ml. de agua. Con el mineral 2: la pulpa permaneció invariable desde el principio al final del acondicionamiento en 50 g. de mineral/100 ml. de agua, estando en agitación 50 g. de activador/Tm. durante 5 minutos y después, además del colector, 14 g. de P O/Tm. (0 cuando el colector era el A-242) durante otros 5 minutos. En los restantes minerales siempre se ha mantenido la pulpa en 33 g. de mineral/100 ml. de agua durante todo el período de acondicionamiento. Las restantes condiciones fueron, para el mineral 3: 5 minutos de acondicionamiento de 20 g. de F-65/Tm. de mineral (0 cuando el colector era el A-242) junto con el colector. Para el mineral 4: 5 minutos de acondicionamiento de 21 g. de P O/Tm. de mineral (0 cuando el colector era el A-242), además del colector. Finalmente, para el mineral 5: 5 minutos de acondicionamiento de 100 g. de activador/Tm. (solamente cuando el colector era el A-242) y otros 5 minutos de acondicionamiento de 15 g. de P O/Tm. (7 g./Tm. con el A-242) junto con el colector.

Los resultados quedan recogidos en las figuras núm. 9 a núm. 13.

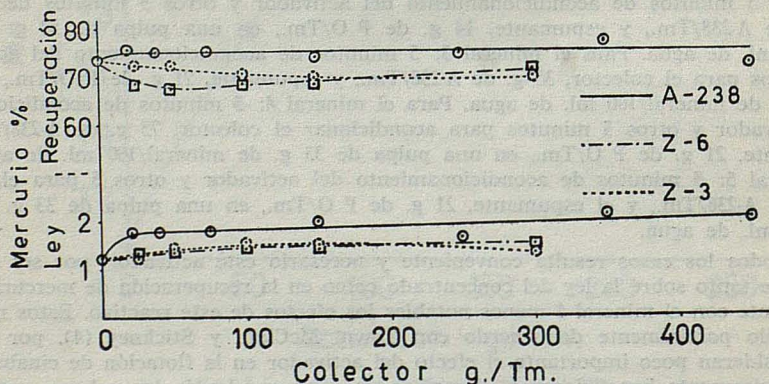


FIG. 9. — Efecto de los colectores (Mineral 1)

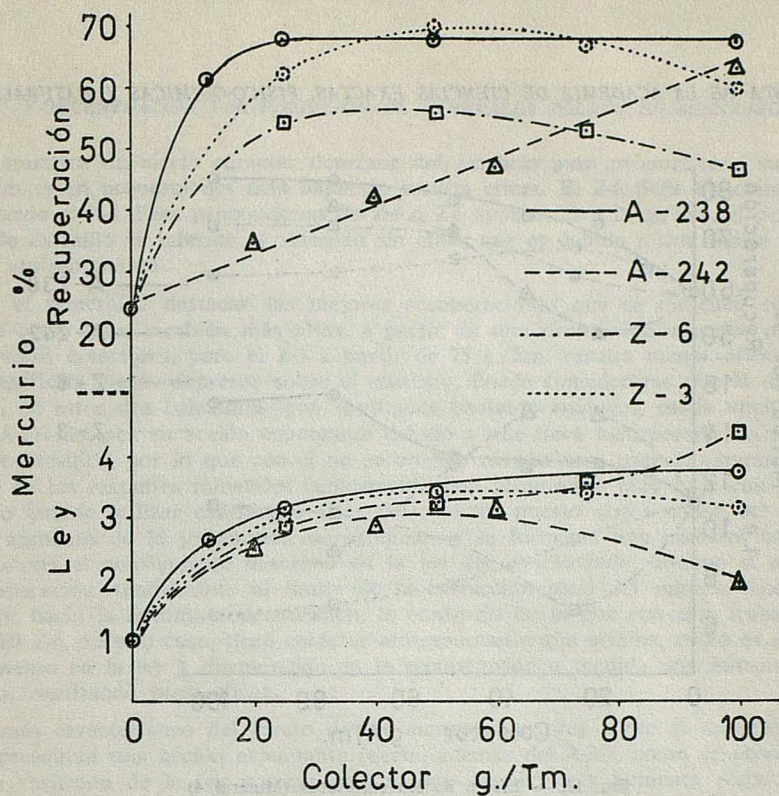


Fig. 10. — Efecto de los colectores (Mineral 2)

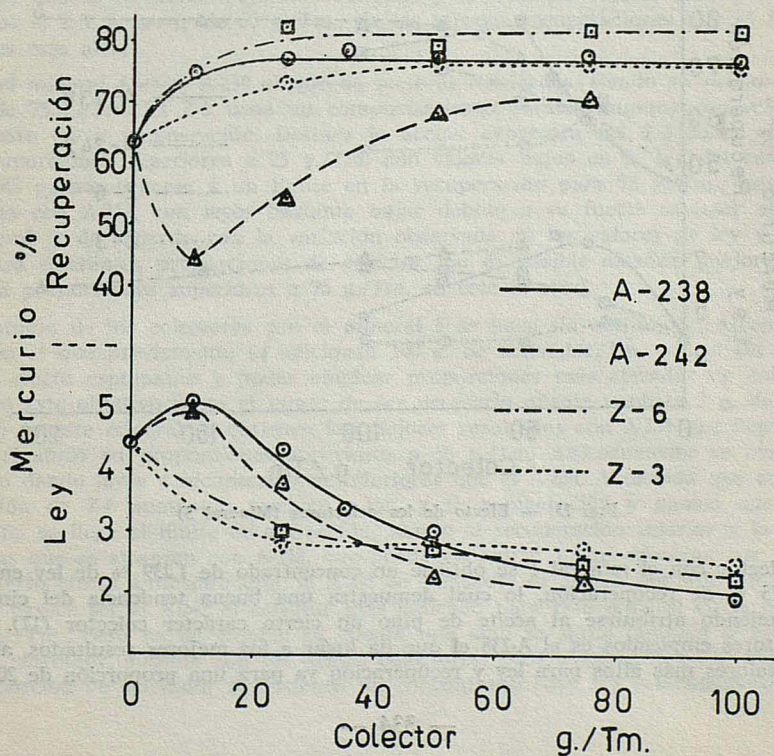


Fig. 11. — Efecto de los colectores (Mineral 3)

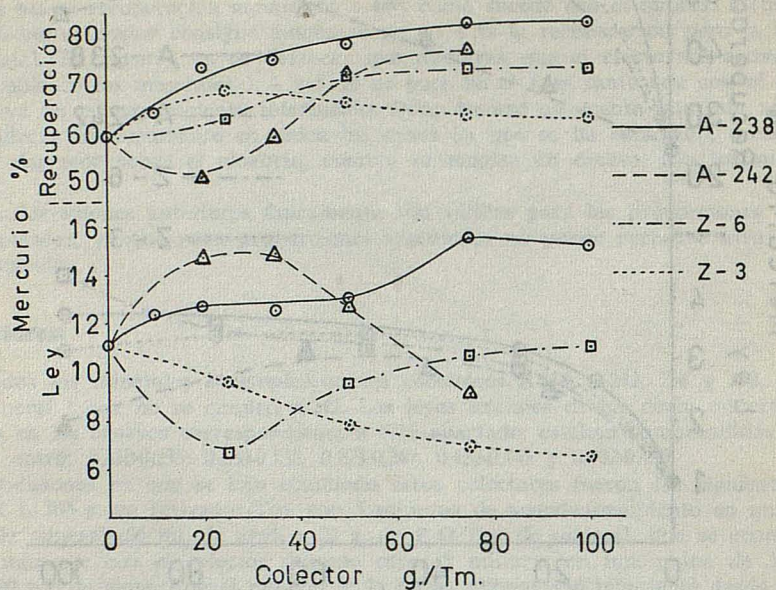


FIG. 12. — Efecto de los colectores (Mineral 4)

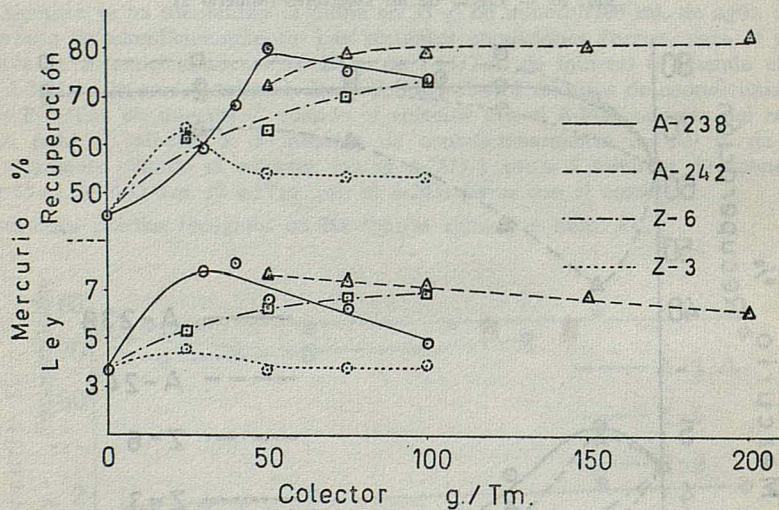


FIG. 13. — Efecto de los colectores (Mineral 5)

Sin colector con el mineral 1 se obtiene un concentrado de 1,239 % de ley en mercurio y 73,75 % de recuperación, lo cual demuestra una buena tendencia del cinabrio a flotar, pudiendo atribuirse al aceite de pino un cierto carácter colector (17). De los tres colectores empleados es el A-238 el que da lugar a los mejores resultados, alcanzándose los valores más altos para ley y recuperación ya para una proporción de 20 g./Tm.

El Z-3 muestra un cierto carácter depresor del cinabrio para proporciones superiores a 50 g./Tm., y en proporciones más bajas no resulta eficaz. El Z-6 tiene un comportamiento parecido al Z-3. Para proporciones de Z-3 o Z-6 superiores a 25 g./Tm., el peso de concentrado extraído es inferior al obtenido sin ellos, que es debido a que tienen una cierta acción antiespumante.

Con el mineral 2 destacan las mejores recuperaciones que se obtienen con A-238 y Z-3, así como leyes también más altas, a partir de una proporción superior a 20 g./Tm. para ambos colectores, pero el Z-3 a partir de 75 g./Tm. resulta menos eficaz debido a que manifiesta efecto depresor sobre el cinabrio. Puede considerarse que la óptima proporción de estos dos colectores, con resultados bastante análogos, es de unos 50 g./Tm. En el A-242 destaca su acción espumante debido a que lleva incorporado un espumante, el ácido cresílico, por lo que con él no se emplea ningún otro tipo de espumante, ni en este ni en los restantes minerales (únicamente una proporción muy baja con el mineral 5); esto impide utilizar cantidades altas del colector puesto que a causa del correspondiente aumento de la proporción de espumante, se formaría una excesiva cantidad de espuma con el consiguiente descenso en la ley del concentrado, aunque sí aumentaría la recuperación, tendiéndose al límite de la extracción total del mineral que se flota, es decir, hacia la mínima concentración, lo contrario de lo que con este trabajo se persigue. El Z-6, en este caso, tiene carácter antiespumante que origina, como es de esperar, un aumento en la ley y disminución en la recuperación a medida que aumenta su proporción, resultando poco eficaz.

Lo más característico del efecto de los cuatro colectores sobre el mineral 3 es que todos presentan una acción espumante fuerte, además del A-242, como se observa por la inversa variación de la ley y recuperación, que disminuye y aumenta respectivamente, al aumentar la proporción de colector; también queda comprobada esta acción por el aumento del peso del concentrado extraído al aumentar la cantidad de colector. Con Z-6 es con el que se obtienen mejores resultados y el A-238 de valores muy parecidos, en tanto que el Z-3, a partir de 50 g./Tm., da las mismas recuperaciones que el A-238 pero con leyes más altas.

Con el mineral 4 es el A-238 el que da mejores resultados, siendo su proporción óptima la de 75 g./Tm. El Z-6 tiene un comportamiento paralelo aunque con valores inferiores para ley y recuperación. Destaca la acción depresora del Z-3 sobre el cinabrio para proporciones superiores a 25 g./Tm. con valores bajos en la ley del concentrado. Con A-242 parece llegarse a un límite en la recuperación para 75 g./Tm., inferior a la alcanzada con A-238, con leyes bastante bajas debido a su fuerte carácter espumante. En general, y de acuerdo con la variación observada en los valores de ley y recuperación, para diferentes proporciones de colector, no es posible alcanzar mejores resultados para proporciones superiores a 75 g./Tm. en este mineral.

El estudio de los colectores con el mineral 5 se hace sin activador, excepto con el A-242 con el que previamente se adicionan 100 g. de activador/Tm. con el fin de disminuir su efecto espumante y poder emplear proporciones más elevadas de colector; se consiguió este objetivo hasta el punto de ser necesario añadir también 7 g. de P O/Tm. También en este mineral se obtienen los mejores resultados con A-238 que llega a deprimir al cinabrio en proporciones superiores a 50 g./Tm. Análogamente se comporta el Z-3, pero dando leyes y recuperaciones inferiores que el A-238. A medida que aumenta la proporción de Z-6 aumentan también a ley y la recuperación y parece que ya para 100 g./Tm. se llega al límite de extracción, siendo la recuperación inferior y la ley superior a las que se alcanzan con A-238, que puede atribuirse a que mientras que el Z-6 tiene un cierto efecto antiespumante, el A-238 se comporta de forma opuesta. En la gráfica (fig. 13) parece ser el A-242 el colector más indicado para este mineral en la proporción de 100 g./Tm., pero ha de tenerse en cuenta que aquí se suma también el efecto positivo del activador, ausente con los demás colectores, pero empleando A-238 con esa misma proporción de activador se obtienen un concentrado cuya ley y recuperación son su-

periores en 7 y 10 unidades de porcentaje respectivamente, a las alcanzadas con A-242; es decir, que el A-238 sería el mejor colector de los cuatro para este mineral.

H. Dispersantes:

Se han estudiado varios dispersantes de los indicados en la bibliografía como más adecuados para impedir la flotación de los componentes de ganga de cada mineral (17). La selectividad de los dispersantes no es sólo función de su naturaleza y de la de la ganga, sino también de la proporción en que se empleen, pudiendo disminuir, cuando están en proporción excesiva, la flotabilidad del cinabrio al actuar como floculantes y disminuir la superficie activa de la mena.

Las leyes respectivas de los cinco minerales en estos ensayos estaban comprendidas entre los siguientes valores: 0,210-0,215, 0,125-0,132, 0,230-0,247, 0,440-0,452 y 0,397-0,414 %.

Con cada uno de los minerales se estudiaron los dispersantes D-1, D-2 y D-3 y, además, el D-4 con el mineral 2. Las condiciones fueron las siguientes: con el mineral 1, 5 minutos de acondicionamiento de activador, 300 g./Tm., y dispersante en una pulpa de 66 g. de mineral/100 ml. de agua, y otros 5 minutos de acondicionamiento de colector, 150 g. de A-238/Tm., y espumante, 20 g. de P O/Tm., en una pulpa de 33 g. de mineral/100 ml. de agua. En el mineral 2: 5 minutos de acondicionamiento de activador, 50 g./Tm., y dispersante y otros 5 minutos para el colector, 25 g. de A-238/Tm., y espumante, 14 g. de P O/Tm., en una pulpa de 50 g. de mineral/100 ml. de agua. Para el mineral 3, en el caso del D-2 se acondicionaron durante 5 minutos activador, 100 g./Tm., y dispersante y durante otros 5, colector, 35 g. de A-238/Tm., y espumante, 21 g. de P O/Tm.; para los restantes dispersantes: 5 minutos de acondicionamiento de dispersante y otros 5 para el colector, 75 g. de A-242/Tm., en una pulpa de 33 g. de mineral/100 ml. de agua. En el mineral 4: 5 minutos de acondicionamiento de activador, 100 g./Tm., y dispersante y otros 5 para el colector, 75 g. de A-238/Tm., y espumante, 21-70 g. de P O/Tm. (cantidad variable de acuerdo con el efecto antiespumante del dispersante), en una pulpa de 33 g. de mineral/100 ml. de agua. Para el mineral 5: 5 minutos de acondicionamiento de activador, 100 g./Tm., y dispersante y otros 5 para el colector, 50 g. de A-238/Tm., y espumante, 21 g. de P O/Tm. (28 cuando el dispersante es el D-1), en una pulpa de 33 g. de mineral/100 ml. de agua. Los resultados se recogen gráficamente en las figuras núm. 14 a núm. 18.

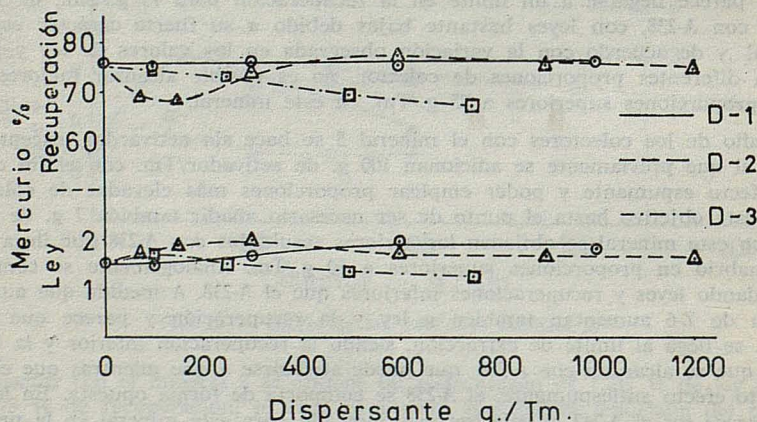


Fig. 14. — Efecto de los dispersantes (Mineral 1)

CONCENTRACION POR FLOTACION DE MINERALES POBRES EN MERCURIO

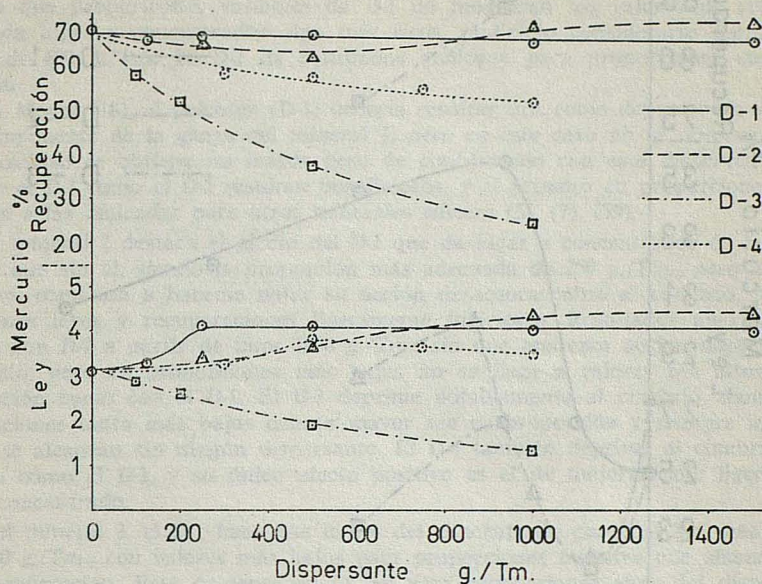


FIG. 15. — Efecto de los dispersantes (Mineral 2)

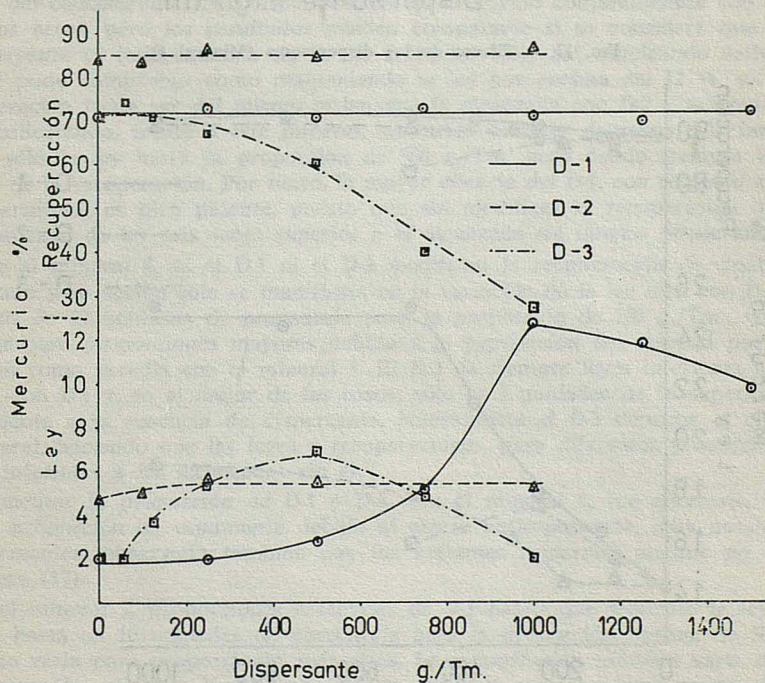


FIG. 16. — Efecto de los dispersantes (Mineral 3)

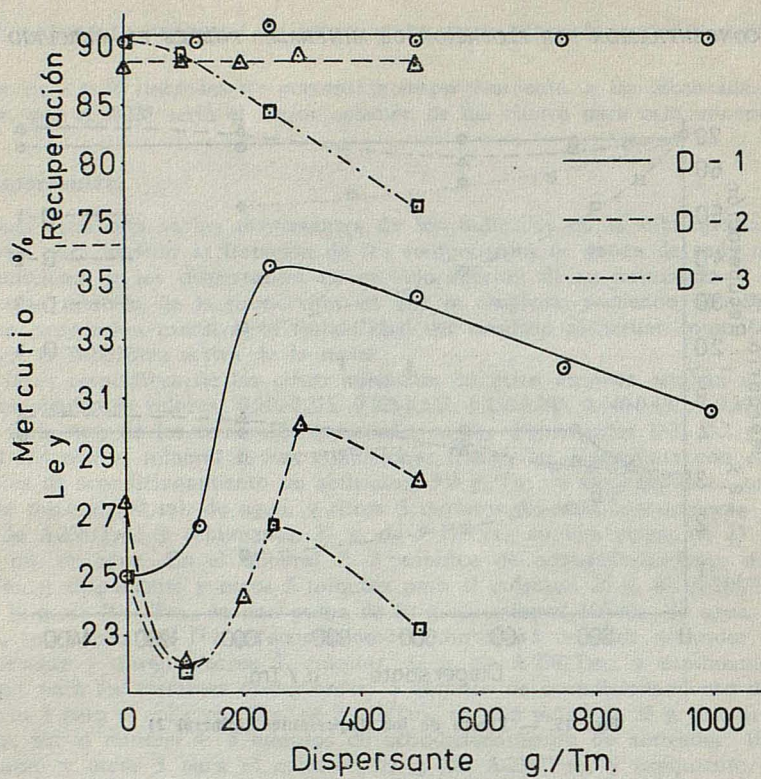


FIG. 17. — Efecto de los dispersantes (Mineral 4)

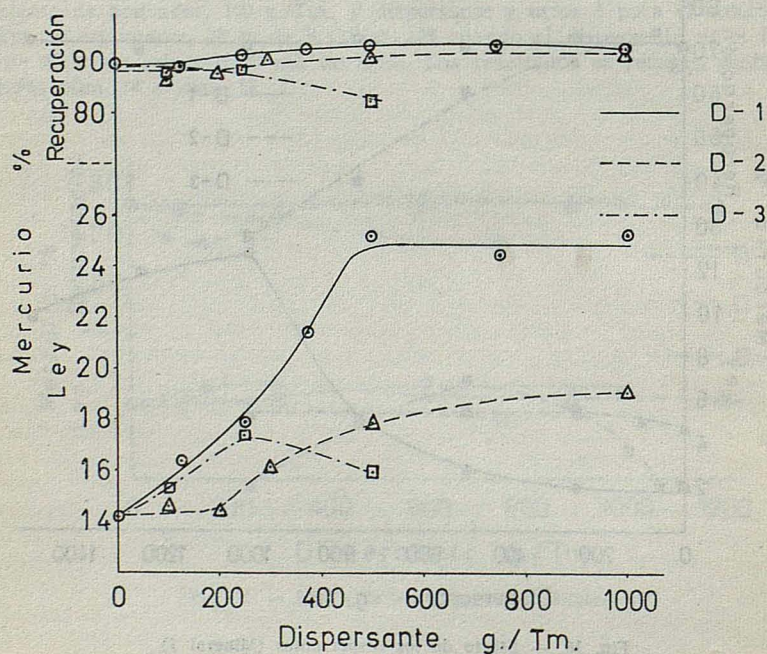


FIG. 18. — Efecto de los dispersantes (Mineral 5)

Frente al mineral 1 lo más destacable es el efecto depresor sobre el cinabrio del D-3, en tanto que proporciones variables de D-1 no modifican los valores de recuperación pero sí da lugar a concentrados algo más ricos, pudiendo considerarse óptima la proporción de 600 g./Tm. El D-2 da resultados análogos para proporciones superiores a 400 g./Tm.

Según Moyer (18), el palcotan (D-3) debería resultar útil como depresor de sílice, principal componente de la ganga del mineral 1, pero en este caso no se observa tal efecto ya que incluso se obtiene un mayor peso de concentrado con este dispersante que sin él. Tanto el D-1 como el D-2 resultan beneficiosos, y el primero en proporciones bastante inferiores a las indicadas para otros minerales silíceos (5), (7), (19).

En el mineral 2 destaca el efecto del D-1 que da lugar a concentrados de ley bastante superior que sin él, siendo la proporción más adecuada de 250 g./Tm., pero a partir de 500 g./Tm. comienza a hacerse notar su acción depresora sobre el cinabrio, puesto que se alcanzan leyes y recuperaciones ligeramente inferiores. Resultados algo mejores se obtienen con D-2 a partir de unos 1000 g./Tm., sin que aparezca acción depresora sobre el cinabrio, pero en proporciones más bajas no se llega a valores tan altos de ley y recuperación como con el D-1. El D-3 deprime notablemente al cinabrio, dando leyes y recuperaciones tanto más bajas cuanto mayor sea su proporción y siempre inferiores a las que se alcanzan sin ningún dispersante. El D-4 también deprime al cinabrio, aunque no tanto como el D-3, y su único efecto positivo es el de mejorar sólo ligeramente la ley del concentrado.

Con el mineral 3, el D-1 hace que la ley del concentrado pase del 2 a más del 12 %, para 1000 g./Tm., con valores más bajos para proporciones mayores que afectan al valor de la recuperación. Este descenso en la ley para proporciones altas del dispersante se debe a la peptización que el silicato de sodio produce sobre el mineral, que facilita la flotación de la ganga. El D-2 no modifica la recuperación y sólo mejora muy ligeramente la ley del concentrado. Este dispersante se ha estudiado conjuntamente con activador, no así los otros, pero los resultados pueden compararse si se considera que la acción del dispersante es independiente de la del activador (20); así, empleando activador con el D-1 se pudo comprobar como manteniendo la ley por encima del 12 %, se mejoraba la recuperación hasta ser del mismo orden que la alcanzada con D-2 y activador. El D-3 sigue manifestando, frente a este mineral, su fuerte carácter depresor del cinabrio, mejorando sólo la ley hasta la proporción de 500 g./Tm. pero dando siempre valores en descenso de la recuperación. Por tanto, la mayor eficacia del D-1, con respecto a los otros dos dispersantes, es bien patente, puesto que sin modificar la recuperación da lugar a un concentrado de ley seis veces superior a la alcanzada sin ningún dispersante.

Frente al mineral 4, ni el D-1 ni el D-2 modifican la recuperación de cinabrio en el concentrado y su acción sólo se manifiesta en la variación de la ley que, con D-1, aumenta en más de 10 unidades de porcentaje para la proporción de 250 g./Tm., volviendo a descender para proporciones mayores debido a la peptización del mineral por esta sustancia, tal como sucedía con el mineral 3. El D-2 da siempre leyes inferiores que las alcanzadas con D-1 y, en el mejor de los casos, sólo es 3 unidades de % superior a la correspondiente a la ausencia de dispersante. Nuevamente el D-3 deprime al cinabrio de este mineral, haciendo que las leyes y recuperaciones, para diferentes proporciones, sean siempre inferiores a las alcanzadas sin él.

Al aumentar la proporción, de D-1 ó D-3, con el mineral 4, fue necesario ir aumentando la proporción de espumante debido al efecto antiespumante, muy notable, de estos dispersantes, observado también con los restantes minerales aunque no de forma tan intensa (17).

Para el mineral 5, proporciones crecientes de D-1 hacen que aumente la ley del concentrado hasta en 10 unidades de porcentaje para la proporción óptima de 500 g./Tm., que ya no varía para proporciones más altas. La recuperación también varía del mismo modo pero sólo con muy ligeras variaciones, llegando a descender a partir de la proporción anterior debido al efecto antiespumante del D-1 que, por otro lado, compensa

el resultado negativo en la ley del concentrado debido a la peptización, haciendo que se mantenga constante. La recuperación prácticamente no varía con el D-2 que sólo hace mejorar la ley, a partir de 200 g./Tm., en 4 unidades de % para las proporciones más altas. Como en los casos anteriores, el D-3 hace descender la recuperación y, únicamente, en proporciones bajas llega a mejorar algo la ley.

I. Espumantes:

Solamente se han estudiado dos espumantes, P O y F-65, con el mineral 3 (fig. 19).

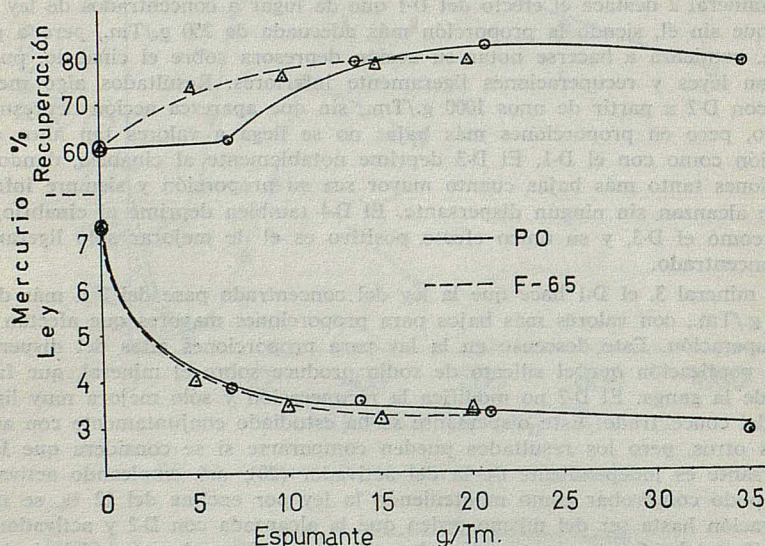


Fig. 19. — Efecto de los espumantes (Mineral 3)

En una prueba realizada sin ningún espumante y solamente con A-238 en la proporción de 35 g./Tm., se obtuvo un concentrado del 7,35 % de ley y 60,80 % de recuperación.

El efecto del P O se comprobó en proporciones comprendidas entre 7 y 35 g./Tm., disminuyendo la ley del concentrado a medida que aumenta la proporción del espumante, llegándose a una máxima recuperación del 81,74 % con ley del 3,270 %, para 21 g./Tm. Al aumentar la proporción de espumante hasta 35 g./Tm., además de descender la ley hasta el 2,802 %, también descende la recuperación en 4 unidades de %. La causa de estos descensos en el rendimiento es la formación de excesiva espuma que favorece el arrastre y extracción de cantidades más elvadas de partículas de ganga, disminuyendo la selectividad del colector.

El F-65 produce un efecto parecido al del P O, con valores análogos en las leyes y recuperaciones, aunque con el aerofroth no llega a observarse un descenso en la recuperación por no haberse empleado en proporciones excesivas para que esto tuviese lugar. Este comportamiento similar de los dos espumantes se ve claramente en la correspondiente gráfica, donde también destaca la variación inversa característica en el par ley-recuperación, para diferentes proporciones de espumante: a mayor cantidad de espuma corresponde mayor recuperación de mena pero también de ganga, siendo limitada la recuperación de la primera pero no la de la segunda, lo cual se traduce en un descenso de la ley.

El haber empleado como colector A-238, con propiedades espumantes, no interfiere

en la comparación de resultados entre ambos espumantes, por que los dos se verán afectados en igual medida por el colector.

Una vez comprobado que pueden emplearse indistintamente P O ó F-65 no se ha vuelto a estudiar su efecto en los demás minerales, con los que se empleó espumante en proporciones adecuadas, a las que se llegó por simple observación de la cantidad de espuma que se formaba durante la flotación; se adicionaba más o menos cantidad de P O hasta formarse una espuma en cantidad y estabilidad suficiente para una buena extracción, evitando proporciones altas que darían lugar a espumación excesiva.

J. Relación sólido-agua:

Durante los 5 primeros minutos de acondicionamiento de activador y dispersante, la proporción sólido-agua se ha mantenido constante en 66 gramos de mineral/100 mililitros de agua (el mineral empleado ha sido el 1); únicamente durante los últimos 5 minutos de acondicionamiento de colector y espumante se varió esta proporción en valores de: 25, 33, 38, 44 y 50 g./100 ml. Se realizaron cinco pruebas con D-1 y otras cinco con D-2 como dispersantes, en proporción de 300 g./Tm., además de 300 g. de activador/Tm., 150 g. de A-238/Tm. y 20 g. de P O/Tm. (fig. 20).

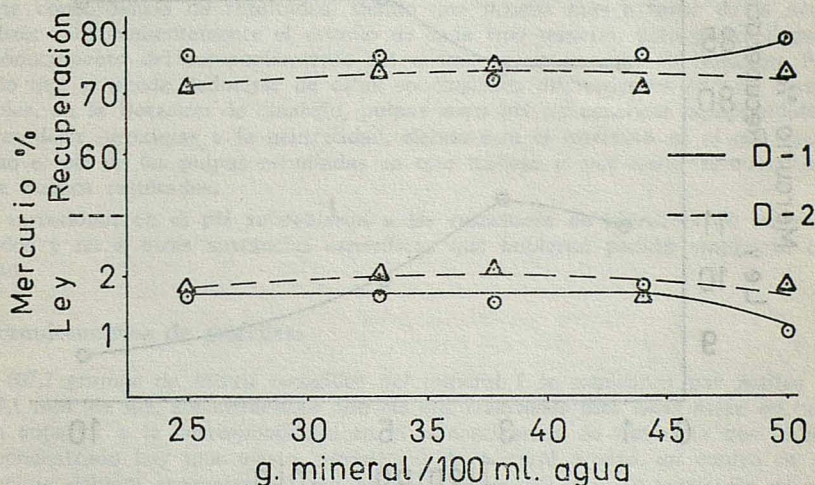


FIG. 20. — Efecto de la relación sólido-agua (Mineral 1)

Con D-1 y proporciones finales de 25 a 44 g./100 ml., no se modifican mucho los resultados, siendo las leyes del orden del 1,7 % y las recuperaciones de un 76 %; pero para una proporción de 50 g./100 ml. aumenta la recuperación en más de un 3 % y la ley descende en un 0,7 %, es decir, este aumento en la recuperación es a costa de un empeoramiento de la ley, siendo el efecto similar al producido por un aumento en la proporción de espumante, porque al tratarse de una pulpa con mayor proporción de partículas sólidas, da lugar a que se forme una espuma más cargada de mineral en donde predomina la ganga.

Cuando el dispersante es el D-2, se obtienen unos resultados paralelos a los conseguidos con D-1, como fácilmente se comprueba en la representación gráfica de los mismos. En las pruebas realizadas con D-2 las leyes son superiores y las recuperaciones inferiores a las correspondientes con D-1, aunque las diferencias son pequeñas y pueden atribuirse al mayor efecto antiespumante del D-2 en esta proporción de 300 g./Tm.

De las anteriores consideraciones no pareció oportuno extender el estudio de la influencia de la relación sólido/agua a los demás minerales, por considerar muy pequeña su influencia.

K. Tiempo de acondicionamiento:

En la bibliografía consultada son diferentes los tiempos de acondicionamiento aplicados a distintos minerales, pero no puede encontrarse en ellos una relación entre estos tiempos y los resultados obtenidos, por variarse simultáneamente otros factores como tipo y ley del mineral o tipo y proporción de reactivos. La falta de estos datos y la consideración de que el tiempo que permanecen en contacto mineral y reactivo ha de influir en los resultados, es lo que ha decidido el estudio de la influencia de este factor. Para ello se empleó el mineral 3, con proporciones de 100 g. de activador/Tm., 1000 g. de D-1/Tm., 35 g. de A-238/Tm. y 60 g. de P O/Tm., realizándose cuatro operaciones de flotación con dos etapas de acondicionamiento de la misma duración, en la primera se acondicionan activador y dispersante y en la segunda colector y espumante (fig. 21). Para

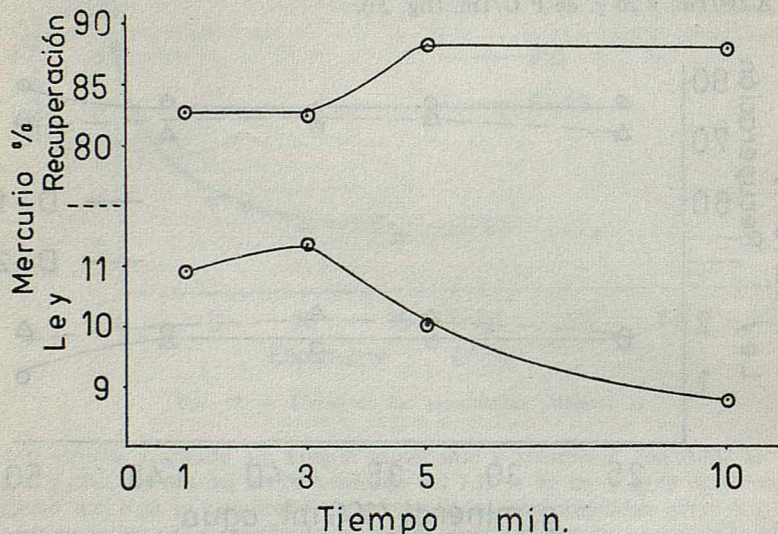


Fig. 21. — Efecto del tiempo de acondicionamiento (Mineral 3)

etapas de 1 y 3 minutos, tanto la ley del concentrado como la recuperación son del mismo orden, con valores respectivos de un 11 % y 82,83 %; al pasar a 5 minutos la ley desciende significativamente hasta el 10,145 %, pero la recuperación aumenta en 6 unidades de porcentaje. Con 10 minutos de acondicionamiento en cada etapa, se mantiene la misma recuperación que para 5 minutos pero la ley es bastante inferior. Estos resultados indican que para tiempos inferiores a 5 minutos flota el cinabrio con preferencia a la ganga, lo que explica que sea cuando se alcanzan las leyes más altas; para tiempos superiores se da lugar a que se active y colecte una mayor proporción de ganga que, al ser también flotada, se traduce en un descenso de la ley (este efecto ya comienza a notarse a partir de 3 minutos), pero sin que se modifique la recuperación por haberse llegado ya al límite máximo de extracción para el cinabrio. Un tiempo inferior a 3 minutos es insuficiente para conseguir que se modifique, en toda la extensión posible, la superficie del cinabrio necesitándose para ello 5 minutos que es cuando ya se llega a la má-

xima recuperación. Por tanto, resulta óptimo un tiempo de acondicionamiento de 5 minutos en cada etapa; con menos tiempo no se llega a modificar suficientemente la superficie del cinabrio, y con más se permite que la ganga sea promovida hacia la espuma en mayor cantidad.

L. pH de la pulpa:

En toda las operaciones de flotación realizadas se ha medido el pH de la pulpa, tomando como muestra el filtrado de una parte de la espuma extraída. La única finalidad de estas medidas fue la de asegurarse que los reactivos empleados no alterasen notablemente el valor del pH del agua empleada en la preparación de la pulpa, para que, en caso contrario, pudiesen conocerse los posibles efectos sobre los resultados de dicha alteración.

Todas las medidas realizadas dieron valores de pH comprendidos entre 7 y 9, que, según R. Alvarez Viña (8), resultan ser los óptimos para obtener los mejores resultados de flotación. R. R. Wells señala la conveniencia de emplear pulpas neutras o ligeramente ácidas para alcanzar buenas recuperaciones en la flotación de cinabrio (5). Las pequeñas diferencias entre las conclusiones de estos dos autores pueden atribuirse al hecho de que estudian minerales de características diferentes, lo cual no hace posible una completa concordancia de resultados, siendo una prueba más a favor de la necesidad de realizar independientemente el estudio de cada tipo mineral, para poder llegar a un buen conocimiento del comportamiento del mismo en un proceso de flotación. No obstante, lo que sí puede deducirse de estas conclusiones diferentes es que no resultarían favorables, en la flotación de cinabrio, pulpas cuyo pH no estuviese comprendido entre 5 y 9, es decir, próximas a la neutralidad, siendo éste el intervalo en el que está comprendido el pH de las pulpas estudiadas en este trabajo y, por tanto, el adecuado para llegar a buenos resultados.

Las variaciones en el pH se debieron a las reacciones de hidrólisis de los reactivos empleados y no a otras sustancias específicas que hubieran podido emplearse con tal finalidad.

M. Granulometrías de estériles:

Los 607,2 gramos de estéril recogidos del mineral 1 se tamizaron por mallas de 0,2, 0,15 y 0,1 mm. de luz, encontrándose que las dos fracciones más finas están en una proporción superior a la correspondiente en el mineral antes de flotar, lo que indica que en el concentrado hay una mayor proporción de mineral grueso, en contra de lo que en principio debiera esperarse, si bien ha de considerarse que las partículas de mineral sufren una fricción durante la agitación de la pulpa en el acondicionamiento y flotación, haciendo que tenga lugar una reducción del tamaño de dichas partículas, con el consiguiente aumento de la proporción de finos. Una comprobación exacta de esto se tendría haciendo una análisis granulométrico del concentrado si éste pudiese recogerse en su totalidad y no hubiese pérdidas importantes por salpicaduras, inevitables en la realidad. La ley del estéril disminuye con el tamaño de partícula, siendo del 0,047 % para la fracción de partícula inferior a 0,1 mm. y del 0,10 % para la superior a 0,2 mm. Comparando la distribución del mercurio en el estéril con la del mineral original, se encuentra que la proporción de mercurio disminuyó en un 58,09 % en la fracción comprendida por debajo de 0,1 mm., es decir, que del 75,43 % de mercurio recuperado, el 58,09 % se encontraba en esta fracción y sólo el 17,34 % en las restantes, siendo las proporciones extraídas tanto menores cuanto mayor fuese el tamaño de partícula de la fracción correspondiente, lo cual prueba que hay molienda durante la agitación de la pulpa y de que el mercurio extraído procede, principalmente, del mineral más fino. No parece probable que con una molienda más prolongada, para disminuir aún más el tamaño de partícula, se consigan resultados mucho mejores, ya que del 24,57 % de mercurio retenido,

la mayor parte de él (14,37 %) está ya en la fracción de partícula más fina que sería de donde con mayor facilidad se podría extraer; este resultado puede ser un buen indicador de haber llegado a estar muy próximo al límite máximo de recuperación. Debe pensarse que una molienda más intensa resultaría perjudicial para la ley del concentrado, además de originar el aumento consiguiente en los costes.

El estéril del mineral 2, como el de los restantes minerales, se tamiza con mallas de 0,4, 0,3, 0,2 y 0,1 mm. de luz. En las tres fracciones más finas las proporciones de mineral son mayores que las correspondientes al mineral sin flotar y, sin embargo, la mayor proporción de mercurio ha sido extraída de esas fracciones más finas. Esta aparente contradicción se explica si se tiene en cuenta que este es un mineral blando y que las partículas, que se rozan entre sí y con el recipiente durante la agitación, se desgastan con cierta facilidad y se reduce su tamaño, aumentando la proporción de partículas más finas. Una parte importante del mercurio retenido, 10,83 % (32,18 % del contenido en el estéril) sigue estando, como en el mineral 1, en la fracción de partículas de menor tamaño, por lo que no parece indicado el realizar una molienda más intensa, pudiendo conseguirse la recuperación de una mayor proporción de mercurio de los finos por medio de una serie de flotaciones en cadena y no en operación única como la aquí realizada. Probablemente sería conveniente una nueva molienda de las fracciones de partícula más gruesa, teniendo en cuenta que en ellas se encuentran los 2/3 del mercurio retenido y que así se conseguiría una mayor liberación y reducción de tamaño del cinabrio, pero aún así y en flotación única, parece ya muy difícil rebajar la ley del estéril del valor 0,03 % que es el que corresponde a la fracción más fina, sólo un poco inferior a la del conjunto del estéril, 0,045 %, por lo que la flotación en serie parece la solución más adecuada para mejorar el rendimiento.

En el mineral 3, también un mineral blando, de nuevo la proporción de mineral en las dos fracciones más finas es más elevada en el estéril que en mineral antes de flotar, debido al desgaste sufrido por las partículas durante la agitación de la pulpa. Es de destacar la importante diferencia en las leyes de unas fracciones a otras: en las dos de partícula más gruesa son muy parecidas, 0,071 % y 0,072 %, mientras que en las restantes están comprendidas entre el 0,036 % y 0,016 %, siendo la ley media del total del 0,0281 %. Esto indica que de las fracciones de partícula inferior a 0,3 mm. es fácilmente flotable el cinabrio, quedando retenido en ellas el 7,57 % del mercurio, en una masa de mineral que es el 97,70 % del total flotado, correspondiendo al conjunto de estas tres fracciones una ley del 0,021 %. Considerando la textura y naturaleza de este mineral, son explicable estos resultados, porque tratándose de un mineral blando y poroso habrá de desmenuzarse muy fácilmente y, por estar el cinabrio impregnando principalmente la superficie de las porosidades, es por lo que puede llegarse a una buena liberación, a pesar de lo cual no se obtienen concentrados de leyes muy elevadas debido a lo muy difundido que el mercurio se encuentra y a la poca dureza de la roca que contribuye a que se formen abundantes finos de ganga. No parece probable que pueda recuperarse más mercurio de las fracciones más finas, porque en ellas suele quedar retenido el cinabrio no liberado suficientemente, siendo previsible una mejor recuperación si se muelen las fracciones de partícula más gruesa para conseguir la liberación del mercurio en ellas retenido; esto aumentaría la proporción de finos de ganga, pero no en proporción alta porque en esas dos fracciones solamente está el 14 % en peso del mineral total flotado, y el perjuicio que causaría a la ley del concentrado no sería muy notable.

Al ser el mineral 4 más bien blando, también se observa en el estéril del mismo una disminución de la proporción de mineral en la fracción más gruesa, aumentando un poco en las tres fracciones intermedias con respecto al mineral sin flotar pero disminuyendo en la fracción más fina, lo cual demuestra que el mineral extraído en el concentrado es, preferentemente, el de menor tamaño de partícula. Las dos fracciones comprendidas por debajo de 0,2 mm. dan una ley, en conjunto, del 0,019 %, en tanto que para las tres fracciones más gruesas es del 0,136 %. Del 10,96 % del mercurio total retenido en el estéril, solamente el 3,03 % está en las dos fracciones de menor tamaño de

partícula (72,45 % del mineral), lo que indica que ya se está en zonas próximas al límite de extracción en estas fracciones, siendo ya difícil de liberar ese 3,03 % con una molienda más intensa, mientras que moliendo aún más las fracciones más gruesas sería posible mejorar la recuperación, aproximadamente en un 6 %, si se considera que con estas fracciones molidas a partícula inferior a 0,2 mm. la ley pasaría a ser del orden del 0,02 % en lugar del 0,136 %. Así pues, la conveniencia de mejorar la recuperación a base de una molienda más prolongada, dependerá únicamente del aumento del coste que dicha molienda lleve consigo, que si es superior al beneficio conseguido por el aumento en la recuperación, suponiendo que no descienda mucho la ley, no será realizable. Este parece ser el único medio de mejorar la recuperación, porque ya se está en el límite de extracción del cinabrio, y una mayor liberación sólo puede conseguirse con una molienda hasta un tamaño inferior de partícula.

Al comparar en el mineral 5 la proporción de mineral en cada una de las fracciones del estéril con la existente antes de realizar la flotación, se encuentra que solamente la fracción de tamaño de partícula superior a 0,4 mm. sufrió una disminución apreciable, mientras que en las restantes fracciones casi no hubo modificaciones, produciéndose sólo un aumento muy pequeño. También esta nueva distribución del mineral se debe al rozamiento de las partículas durante la agitación de la pulpa, que se desgastan y aumentan la proporción de finos. En la fracción de partícula inferior a 0,1 mm., que es el 50,33 % del estéril, queda solamente retenido el 0,76 % del mercurio, mientras que en las fracciones restantes (casi la mitad del estéril) queda el 6,07 % (88,95 % del mercurio retenido). Estos resultados ya pueden indicar la forma de conseguir una mejor recuperación, que sería moliendo más el mineral de las cuatro fracciones más gruesas hasta un tamaño de partículas inferior a 0,1 mm. para poder conseguir así con ellas resultados análogos a los de la fracción más fina, con lo cual sería extraído casi todo el mercurio del mineral. La conveniencia de realizar esta molienda dependerá, como en los casos anteriores, de factores económicos. Otros datos que servirían para llegar a esta misma conclusión son: mientras que la ley de la fracción más fina es sólo del 0,006 %, la ley conjunta de las restantes fracciones es del 0,051 %.

Conclusiones

De los resultados obtenidos del estudio de la flotación, en operación única, de cinco minerales de mercurio se deducen las conclusiones siguientes:

- 1.^a Es posible obtener concentrados de cinabrio con leyes en mercurio entre 10 y 80 veces superiores a las de los minerales de partida, siendo éstas inferiores al 0,5 %.
- 2.^a La proporción de mercurio recuperado está comprendida entre el 70 y el 93 %, según el tipo de mineral. A mayor ley del mineral corresponden mayor ley del concentrado y mayor recuperación.
- 3.^a En todos los casos resulta beneficiosa la utilización como activador de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, tanto en el sentido de aumentar la ley del concentrado como la recuperación, estableciéndose que las proporciones mínimas necesarias para la óptima activación del cinabrio en cada uno de los minerales, están comprendidas entre 50 y 150 g./Tm. de mineral.
- 4.^a El $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ actúa con carácter antiespumante frente a los cinco minerales y como depresor de cinabrio en los minerales 2 y 4 cuando está en proporciones superiores a 50 y 100 g./Tm. de mineral, respectivamente.
- 5.^a De los cuatro colectores empleados, es el A-238 el que da mejores resultados en todos los casos, excepto con el mineral 3 en que es posible conseguir mejores recuperaciones con Z-6.
- 6.^a Todos los colectores tienen carácter espumante frente al mineral 3 (calizo tipo brecha), pudiendo hacer innecesario el empleo de espumante.
- 7.^a El Z-6 frente a los minerales 2 y 5 y el A-238 frente al mineral 2, actúan con carácter antiespumante.

8.^a El Z-3, con todos los minerales, excepto el 3, el Z-6 con el 1 y el A-238 con el 5, presentan efectos depresores del cinabrio cuando se emplean en proporciones altas.

9.^a En ningún caso resulta conveniente emplear palcotan como depresor de ganga, por ser un buen depresor de cinabrio ya en bajas proporciones.

10.^a El tricloruro de aluminio, descrito en la bibliografía como depresor de baritina, no resulta beneficioso con el mineral 2 por ser también un depresor de cinabrio.

11.^a El silicato de sodio es el depresor de ganga más eficaz para todos los minerales estudiados, especialmente calizos y dolomíticos, actuando, principalmente, en el sentido de mejorar las leyes de los concentrados sin alterar los valores de la recuperación; el fosfato de sodio en los minerales 1 y 2, muestra un efecto comparable.

12.^a La naturaleza del espumante no influye apreciablemente en los resultados, pero sí su proporción que hace variar inversamente el par de valores ley-recuperación.

13.^a Pulpas con diferentes proporción mineral/agua no influyen en el rendimiento, excepto cuando esta proporción es alta pues produce el mismo efecto que una proporción elevada de espumante.

14.^a Se fija en 5 minutos el tiempo más conveniente de las etapas de acondicionamiento de reactivos, siendo insuficiente un tiempo inferior para conseguir que la superficie del cinabrio se interactúe convenientemente con activador y colector, en tanto que tiempos superiores hacen posible que tenga lugar la reacción, más lenta, entre estas sustancias y la superficie de la ganga.

BIBLIOGRAFÍA

1. V. M. GOLDSCHMIDT. «Geochemistry». Oxford University Press, pág. 274 (1958).
2. R. R. WELLS, M. M. JOHNSON, F. T. STERLING. «Recovering mercury from cinnabar-stibnite ore by flotation and fluidized-bed roasting». U. S. Bur. Mines, Rept. Invest. núm. 5433 (1958).
3. E. G. ERSPAMER, R. R. WELLS. «Selective extraction of mercury and antimony from cinnabar-stibnite ore». U. S. Bur. Mines, Rept. Invest. núm. 5243 (1956).
4. J. W. TOWN, R. S. MCCLAIN, W. A. STICKNEY. «Flotation of low-grade mercury ores». U. S. Bur. Mines, Rept. Invest. núm. 5598 (1960).
5. R. R. WELLS. «Laboratory concentration of mercury ores from Oregon, California, Idaho and Nevada». U. S. Bur. Mines, Rept. Invest. núm. 4620 (1950).
6. R. TERADA. «An experimental study on the dressing methods of the mercury ore containing cinnabar and native mercury». Mem. Faculty Eng. Hokkaido Univ. Japan 8, núm. 3 (1950).
7. L. STRAGIOTTI. «Sulle possibilità di arricchimento ed utilizzazione di depositi cinabri-feri poveri». Politecnico. Torino. Italia. Industria Mineraria 5, 183-92 (1954).
8. R. ALVAREZ VIÑA. «Estudio de nuevas técnicas para el tratamiento metalúrgico de los minerales asturianos de mercurio». Rev. Facultad de Ciencias. Oviedo, X (núm. 1), pág. 67 (1969).
9. «Estadísticas de producción de las empresas agrupadas en la Cámara Oficial Minera de Asturias». Oviedo (1963-1970).
10. Engineering and Mining Journal. McGraw-Hill. New York 172, 196 (1971).
11. R. OBESO ROSETTE. «Concentración por flotación de minerales pobres en mercurio de la zona asturiana». Tesis doctoral. Memoria original. Facultad de Ciencias. Universidad de Zaragoza. España (1971).
12. F. BERMEJO. «Química analítica cuantitativa». Santiago de Compostela, pág. 1127 (1963).
13. E. H. KRAUS, W. F. HUNT, L. S. RAMSDELL. «Mineralogía». Ed. del Castillo, S. A. Madrid, págs. 274, 286, 316, 319, 329 (1967).
14. BERL-LUNGE-D'ANS. «Métodos de análisis químico industrial». II, 2.^a parte, 563 (1949).

CONCENTRACION POR FLOTACION DE MINERALES POBRES EN MERCURIO

15. V. RIERA GONZÁLEZ, R. OBESO ROSETE. «La flotación aplicada a la concentración de minerales de bajo contenido en mercurio». Rev. Facultad de Ciencias, Oviedo, X (núm. 1), pág. 171 (1969).
16. R. USÓN. Comunicación privada.
17. «Mining Chemicals Handbook». American Cyanamid Company. Wayne, New Jersey, U. S. A.
18. S. P. MOYER. «Flotation: the art of utilizing modifying agents». Mining Mag. London 98, 9-16 (1958).
19. M. L. VOLOVA, M. A. EIGELES. «Depression of quartz by technical grade sodium silicate». Tr. Vses. Nauchn. Issled. Inst. Mineral'n, Syr'ya, núm. 6 (1961). (Tomado del C. A.).
20. G. A. LAST, M. A. COOK. «Collector-depressant equilibrium in flotation». (Univ. of Utah, Salt Lake City). J. Phys. Chem. 56, 637-43 (1952).

ANHYDROUS TRANSITION METAL ACETATES I. ANHYDROUS ACETATES OF Fe(II), Co(II) AND Ni(II)

BY

D. GONZÁLEZ ALVAREZ, M. A. NAVARRO

Departamento de Física Fundamental*

AND

L. A. ORO, F. GÓMEZ BELTRÁN

Departamento de Química Inorgánica

Centros Coordinados con el C.S.I.C. Universidad de Zaragoza (España)

Abstract

Spectroscopic, magnetic and powder diffraction patterns measurements suggest the anhydrous acetates of Fe(II), Co(II) and Ni(II) are isomorphs in a octahedral environment, behaving the acetate anion as a bidentate.

Introduction

The discovery of the peculiar magnetic properties of $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{-COO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1, 2, 3) led to a search of the same kind of clustering in tetrahydrate acetates of Co(II) and Ni(II) (4, 5). Nevertheless the structures determined by X-rays diffraction showed that such clusters did not exist; the tetrahydrate acetates of Co(II) and Ni(II) are isostructural monoclinics, and the cation is surrounded by an octahedral environment formed by four oxygens from four water molecules and two oxygens from two different acetate groups. The chromophore appears to have a strong rhombic component enough to explain the anisotropy found by Guha (6) in the tetrahydrated acetate of Co(II) and the anisotropy measured by Mookherji (7) in a monocrystal of $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{-COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ at 303 K. Since the environment surrounding the cations is not homogeneous Flippen and Friedberg (8) measured the magnetic susceptibilities of microcrystalline samples of the tetrahydrate Co(II) and Ni(II) acetates hoping to find exchange interaction between the metallic ions through the O^{2-} ions. Nevertheless the measurements of χ_{powder} in $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{-COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in the temperature range 1.2 K to 20 K did not show the existence of any cooperative phenomenon. In the case of $\text{Co}(\text{CH}_3\text{-COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ χ_{powder} measurements between 0.4 K and 20 K showed up a spike at 0.6 K, as well as an increase of χ_{powder} at lower temperatures. The nature of this anomaly has not been explained, since the possible magnetic dipole-dipole interaction between neighbouring Co(II) ions should be of a lower magnitude to explain the spike existing at 0.6 K.

In the case of the anhydrous acetates of transition elements there is a shortage of data on their magnetic behaviour (9, 10, 11, 12). All data seem to indicate octahedral environments for the Ni(II) and Co(II) cations, but the absence of data on their crystalline structure doesn't permit us to know the exact nature of the environment. Our plan is to systematically study the anhydrous acetates of Fe(II), Co(II) and Ni(II) and to test the possibility of an exchange interaction through the O^{2-} ions.

* This work was supported in part by Junta de Energía Nuclear, Madrid, Spain.

We will describe in this paper the spectroscopic, magnetic susceptibility measurements (65-300 K) and X-ray powder diffraction patterns in an attempt to add data to the structural knowledge of the above cited compounds.

Experimental

The anhydrous acetates of Ni(II), Co(II) and Fe(II) were prepared by attacking the metals directly with a mixture of glacial acetic acid and acetic anhydride, in Soxhlet apparatus. The initial products were of analytic quality. The acetates obtained were filtered in a dry, inert atmosphere and washed with sodium-dried ether in similar conditions. Since nickel acetate dissolved in anhydrous acetic acid forms a solvate of variable composition (13), the product was dried and heated in vacuum at 180° C for one week to eliminate the acetate wetness. The rest of the acetates did not produce a solvate (11, 12) thus rendering this operation unnecessary. The absence of acetic acid and water was tested by infrared spectroscopy. The results of the analyses are shown in Table I.

TABLE I
ANALYTICAL RESULTS

Compound	% C		% H		% Metal	
	Found	Calcd	Found	Calcd	Found	Calcd
Fe(CH ₃ -COO) ₂	27.49	27.62	3.65	3.48	32.38	32.11
Co(CH ₃ -COO) ₂	27.36	27.14	3.46	3.42	33.46	33.29
Ni(CH ₃ -COO) ₂	26.75	27.18	3.48	3.42	33.37	33.21

The infrared spectra were made in a Beckman IR-20A spectrophotometer, using KBr pellets technique.

The visible spectra were measured in a Beckman D. U. spectrophotometer using the diffused reflectance technique.

The magnetic susceptibilities were determined on a Faraday balance (14) in the 65-300 K range. The corresponding diamagnetic corrections were calculated using the Pascal constants (15) and the data were fitted by least squares to a Curie-Weiss law of the type $\chi = C/(T + \theta)$.

Powder patterns were recorded using a Philips 1050/25 rotating sample camera with Cu K α radiation.

Results and discussion

X-Ray diffraction data

The results of the X-Ray diffraction powder diagrams for the three compounds are shown in Table II. The relative intensities and especially the positions of the maxima corresponding to the three anhydrous acetates are similar, strongly suggesting isomorphism and analogy between the three molecular structures.

TABLE II

INTERPLANAR SPACINGS (Å) AND RELATIVE INTENSITIES

$Fe(CH_3-COO)_2$	$Co(CH_3-COO)_2$	$Ni(CH_3-COO)_2$
5.93 (69)	5.88 (66)	5.76 (36)
6.89 (71)	6.81 (69)	6.59 (37)
6.95 (60)	6.95 (73)	6.84 (54)
7.08 (73)	7.02 (71)	7.02 (34)
9.10 (61)	9.15 (60)	8.76 (44)
11.12 (100)	11.33 (100)	11.06 (100)
13.19 (61)	12.20 (80)	13.74 (45)

Visible spectroscopy

The visible spectra were obtained for the three anhydrous acetates of Fe(II), Co(II) and Ni(II) by diffuse reflectance. They are all consistent with an octahedral environment of ligands round the central ion. The results obtained and the assignments of the bands observed are given in Table III.

TABLE III

VISIBLE SPECTRA

Acetate	Bands (cm^{-1})		Assignment	Dq (cm^{-1})	
	Anhydrous	Tetrahydrate		Anhydrous	Tetrahydrate
Fe(II)	11,050	—	$^5T_{2g}(D) \rightarrow ^5D_{2g}(D)$	1,105	
Co(II)	8,130	8,300	$^4T_{1g}(F) \rightarrow ^4T_{2g}(F)$	927	946
	15,040	15,870(sh)	$\rightarrow ^4A_{2g}(F)$		
	19,230	19,610	$\rightarrow ^4T_{1g}(P)$		
	20,410(sh)	21,050(sh)			
Ni(II)	8,100	8,930	$^3A_{2g}(F) \rightarrow ^3T_{2g}(F)$	810	893
	13,605	13,890(sh)	$\rightarrow ^1E_g(D)$		
	14,815	15,265	$\rightarrow ^3T_{1g}(F)$		
	25,315	25,380	$\rightarrow ^3T_{1g}(P)$		

In the Co(II) compounds a double peak of the transition $^4T_{1g}(F) \rightarrow ^4T_{1g}(P)$ is observed due to the spin-orbit coupling of the state $^4T_{1g}(P)$ (16). In the band which corresponds to the transition $^4T_{1g}(F) \rightarrow ^4A_{2g}(P)$, little intensity should be expected since it represents a jump of two electrons. Thus it appears as a shoulder in the hydrated acetate of cobalt (II), but in the anhydrous compound it appears as a definite band.

The values in Table III allow us the ordering in Dq values as follows

$$Ni ac_2 (810) < Ni(H_2O)_6^{2+} (870) < Ni ac_2 \cdot 4H_2O (893)$$

$$Co ac_2 (927) < Co(H_2O)_6^{2+} (930) < Co ac_2 \cdot 4H_2O (946)$$

which indicates that the monodentate (hydrated compounds) and bidentate (anhydrous compounds) acetate groups occupy different positions in the spectrochemical serie.

Magnetic measurements

The results of the magnetic susceptibility measurements in powder samples are shown in Fig. 1. We observe that in every case the χ_{powder} measurements fulfil a Curie-Weiss law, within the experimental error (1 % in χ_{powder}).

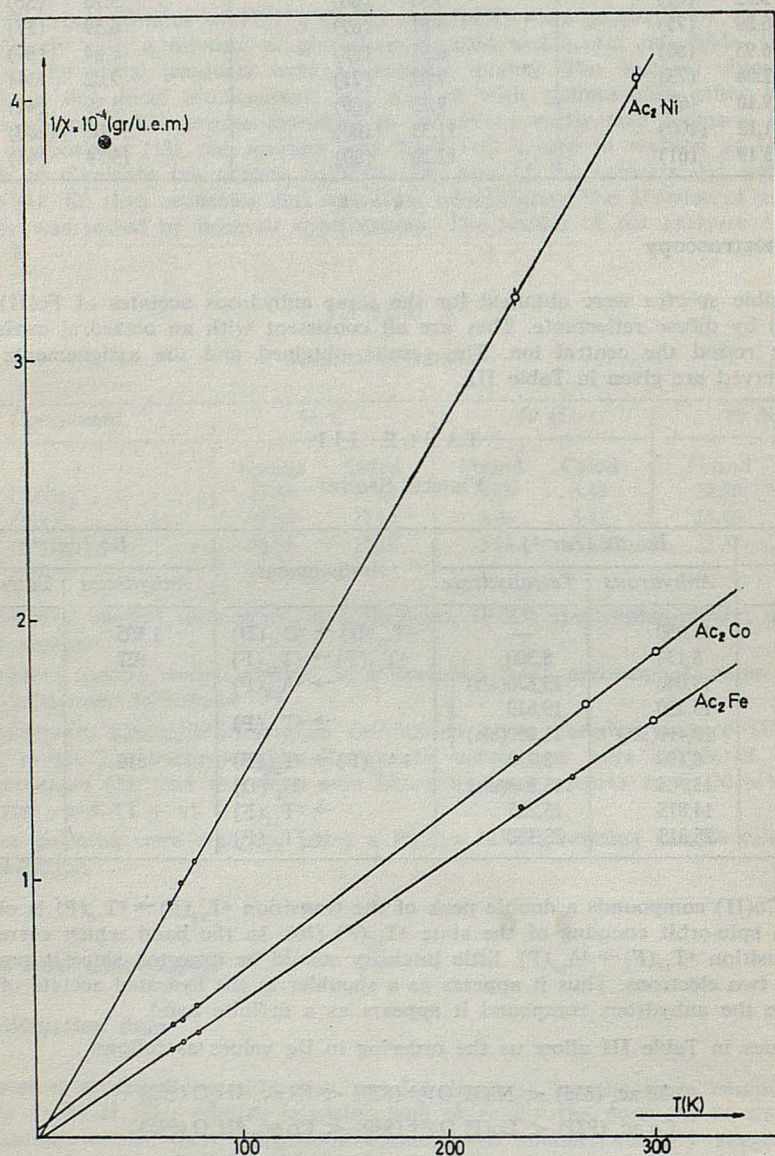


FIG. 1

In Table IV the values for magnetic moments and Curie-Weiss constants determined in this work, alongside those taken from the bibliography, are shown.

TABLE IV
MAGNETIC DATA

Compound	μ (B. M.)			θ (K)	Temp. range (K)	Ref.
	μ_s	μ_{s+L}	$\mu_{eff.}$			
Fe(CH ₃ -COO) ₂	4.90	5.48	5.10	-2*	66-300	this work
			5.30	—	room temp.	(12)
Co(CH ₃ -COO) ₂	3.87	5.20	4.82	4.8*	66-290	this work
			5.78	36.2	80-293	(10)
			5.31	34	300-420	(9)
			4.93	—	room temp.	(11)
Ni(CH ₃ -COO) ₂	2.83	4.47	3.21	-0.04*	66-300	this work
			3.03	-53.5	311-423	(9)
			3.30	—	room temp.	(11)

The magnetic moments obtained for the three anhydrous acetates are characteristic of high-spin octahedral compounds.

In the case of anhydrous acetates of cobalt (II) the measurements of Amiel et al. (10) lead to a value $\mu_{eff.}$ which is too high even in relation to the highest theoretical estimate.

The measurements of Bhatnagar et al. (9) give values for θ which are in disagreement with our values, perhaps due to the temperature range in which the measurements were made.

For the anhydrous acetates of Fe(II) and Ni(II) our values for $\mu_{eff.}$ are in agreement with those already published.

Infrared spectroscopy

The possibility of using the difference between the asymmetric and symmetric stretching frequencies $\Delta = \nu_{asym}(\text{COO}) - \nu_{sym}(\text{COO})$ of the group $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C—} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O—} \quad \text{O—} \end{array}$ to distinguish between the forms in which the anion acetate can be coordinated to a metallic ion, has been discussed^{18, 19, 20, 21}.

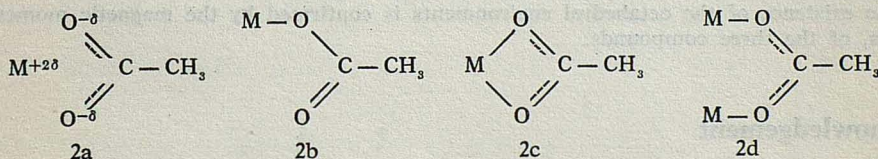


FIG. 2. — Anion acetate coordination schemes.

It may be expected that when the anion acetate behaves as a monodentate ligand (2b) the difference between the two CO bonds would be more accentuated than for the free anion (2a) and so, it is found that Δ (2b) > 200 cm⁻¹ and Δ (2a) $\approx$ 164 cm⁻¹. If the anion acetate behaves as a bidentate the equivalence between the two CO bonds would increase making Δ smaller (Δ (2c) $\approx$ 180-190 cm⁻¹).

* Values obtained using the Danielian method (17).

TABLE V
INFRARED SPECTRA

Compound	ν (cm^{-1})		Δ
	ν_{asym} (CC)	ν_{sym} (COO)	
$\text{CH}_3\text{-COO}^-$	1578	1414	164
$\text{Fe}(\text{CH}_3\text{-COO})_2$	1578	1396	182
$\text{Co}(\text{CH}_3\text{-COO})_2$	1573	1390	183
$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{-COO})_2$	1570	1388	182

As foreseen, Table V shows that the anhydrous acetates have values of Δ which are practically equal to each other and higher than the values of Δ for the free anion. Consequently we believe that the coordination of the acetate ion in the anhydrous acetates of Fe(II), Ni(II) and Co(II) occurs as shown in the scheme (2c), which many anhydrous salts reach their maximum coordination index, this case an octahedral environment. Some acetates, which show metal-metal interaction, have structure (2d), but in the case of the anhydrous acetates of Fe(II), Co(II) and Ni(II) the magnetic measurements have not shown any sign of this interaction.

Nevertheless, we should recall that the COO group stretching frequencies assignment are difficult, due to the existence of CH_3 group deforming vibrations^{22, 23} in the same region. Because of this, any conclusion on the effect of the coordination on the stretching frequencies of COO in the anhydrous acetates of Fe(II), Ni(II) and Co(II) must be interpreted on the basis of the X-Ray structure results, which we have not found described in the literature.

Conclusion

The anhydrous acetates of Fe(II), Co(II) and Ni(II) seem to be isomorphs, as shown the powder diffraction patterns. The infrared spectra of these compounds support the possibility that the anion acetate behaves as a bidentate.

On the other hand, the visible spectra suggest that the cation is found in an octahedral environment, donated probably by four oxygens from the bidentate anions from one molecular group and the other two oxygens from different molecules, thus forming a kind of polymer insoluble in no strong donor organic media*.

The existence of the octahedral environments is confirmed by the magnetic moments values, of the three compounds.

Acknowledgement

We are grateful to Fomento de la Investigación (Research Development Found) for financial support.

* A determination of structure by X-ray diffraction currently in progress support the existence of such polymer, since the elementary cell contains 20 monomeric molecules (24).

REFERENCES

- 1) B. C. GUHA, Proc. Roy. Soc. London) *A206*, 353 (1951).
- 2) F. W. LANCASTER and W. GORDY, J. Chem. Phys. *19*, 1181 (1951).
- 3) B. BLEANEY and K. D. BOWERS, Proc. Roy. Soc. (London) *A214*, 451 (1952).
- 4) J. N. VAN NIEKERK and F. R. L. SCHOENING, Acta Cryst. *6*, 227 (1953).
- 5) J. N. VAN NIEKERK and F. R. L. SCHOENING, Acta Cryst. *6*, 609 (1953).
- 6) B. C. GUHA, Nature, *184*, 50 (1959).
- 7) A. MOOKHERJI, Indian J. Phys., *20*, 9 (1946).
- 8) R. B. FLIPPEN and S. A. FRIEDBERG, Phys. Rev., *121*, 1591 (1961).
- 9) S. S. BHATNAGAR, M. L. KHANNA and M. B. NEVGLI, Phil. Mag., *25*, 234 (1938).
- 10) J. AMIEL, C. MOREAU and G. RODIER, Compt. Rend., *251*, 2258 (1957).
- 11) D. A. EDWARDS and R. N. HAYWARD, Canad. J. Chem. *46*, 3443 (1968).
- 12) H. D. HARDT and W. MÖLLER, Z. Anorg. Alg. Chem., *313*, 57 (1961).
- 13) A. W. DAVIDSON and W. CHAPPER, J. Am. Chem. Soc., *55*, 3531 (1933).
- 14) F. GÓMEZ BELTRÁN and S. ALVAREZ PÉREZ, Rev. Acad. Ciencias Zaragoza, *22*, 151 (1967).
- 15) A. EARNSHAW, Introduction to Magnetochemistry, Academic Press, London (1968), p. 7.
- 16) S. KOIDE, Phil. Mag., *4*, 243 (1959).
- 17) A. DANIELIAN, Proc. Phys. Soc., *80*, 981 (1962).
- 18) A. B. P. LEVER, J. LEWIS and R. S. NYHOLM, J. Chem. Soc., 5262 (1962).
- 19) K. NAKAMOTO, Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Wiley- Interscience, N. Y. Second Edition (1970), p. 222.
- 20) A. B. P. LEVER and D. ODGEN, J. Chem. Soc., 2041 (1967).
- 21) F. A. COTTON, The Infrared Spectra of Transitional Metal Complexes in Modern Coordination Chemistry, edited by J. Lewis and R. G. Wilkins Interscience, N. Y. (1960), p. 369.
- 22) L. H. JONES and E. McLAREN, J. Chem. Phys., *22*, 1796 (1954).
- 23) J. K. WILMSHURTS, J. Chem. Phys., *23*, 2463 (1955).
- 24) R. ALCALÁ and J. FERNÁNDEZ, Private Communication.

NOTE ON COPPER MONOTHIOBENZOATES

BY

L. GARCÍA FABIÁN, D. GONZÁLEZ ALVAREZ

Departamento de Física Fundamental †

AND

L. A. ORO, F. GÓMEZ BELTRÁN

Departamento de Química Inorgánica

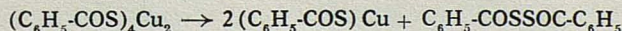
Centros Coordinados con el C. S. I. C. Universidad de Zaragoza (España)

Abstract

The reaction of Cu(II) salts with sodium thiobenzoate gives the unstable Cu(II) complex, which decomposes leading to the Cu(I) complex. The Cu(II) compound has been shown to exist as dimer in 1,2-dichloroethane solution. Both complexes are diamagnetic in the solid state, suggesting that the copper (II) compound possesses a metal-metal bond.

Several binuclear compounds with the thiobenzoate anion have been recently described (1), (2), (3). In the case of $\text{Co}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{-COS})_4$ the magnetic data indicate the presence of magnetic interactions between the two Co^{++} ions of the dimeric unit (2), while for $\text{Ni}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{-COS})_4$ a nickel-nickel bond has been proposed (3). For copper it has already been shown (4) that the reaction between sodium monothiobenzoate and Cu (II) salts leads to the formation of the compound $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{-COS})$. Nevertheless it is observed that the compound formed at the beginning is yellowish in colour and rapidly changes to a reddish-orange ($\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{-COS})$). When the yellowish compound is filtered at once and dried under vacuum this decomposition does not occur, and the obtained compound is identified by analysis* and molecular weight determination** as $\text{Cu}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{-COS})_4$, a stable compound in solid state and soluble in various polar or non-polar organic solvents. In solution it changes at varying speeds to the extremely insoluble compound $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{-COS})$,

producing among others $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C} \begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{S} \quad \text{S} \end{array} \text{C-C}_6\text{H}_5$, and suggesting that even if it is not the only reaction, the principal decomposition process is:



In spite of the instability of the solutions of $\text{Cu}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{-COS})_4$, it is possible to obtain spectra and molecular weight measurements in 1,2 dichloroethane. The visible spec-

† This work was supported in part by Junta de Energía Nuclear, Madrid, Spain.

* Calculated: C: 49.77, H: 2.96, Cu: 18.81.
Found: C: 49.39, H: 3.09, Cu: 18.65.

** Osmometrically determined in 1,2 dichloroethane in a Hitachi-Perkin. Elmer 115 apparatus. (Calculated 665, Found 675).

trum*** doesn't show any d-d bands possibly because they are masked by intense bands from the ultraviolet part of the spectrum attributable to the ligand ($\log \epsilon > 4$). The infrared spectra**** measurements are shown in Table I.

TABLE I
INFRARED SPECTRA (cm^{-1})

Compound	ν (SH)	ν (C = O)	ν (C = S)
$\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{-COS}) \dots \dots \dots$	—	1570	910
$\text{Cu}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{-COS})_4 \dots \dots \dots$	—	1570	915 (Type A)
		1690-1710	880 (Type B)
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-COSH} \dots \dots \dots$	2560	1690	950
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{-COS})_2 \dots \dots \dots$	—	1680-1700	875

The $\text{Cu}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{-COS})_4$ in addition to the band at 1570 cm^{-1} which appears in the $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{-COS})$ attributable to the C = O stretching shows an other vibration at $1690\text{-}1710 \text{ cm}^{-1}$ (two peaks) which probably corresponds to an uncoordinated oxygen. This may be interpreted as the existence of two types of monothiobenzoate group, one bridged and responsible for the existence of the dimer (A), and the other joined solely through the sulphur (B) (Fig. 1).

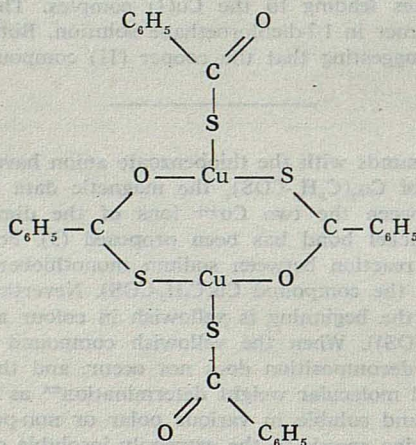


FIG. 1

The magnetic measurements of both compounds reveal that both are diamagnetic. This is to be expected for Cu(I) but indicates that in the Cu(II) compound a metal-metal bond exists such that the fundamental level is a singlet, similar to the situation observed already in the Cu(II) compounds with diphenyltriazene (5) and arylazooximes derivatives (6).

Acknowledgement

We are grateful to the Fondo para el Fomento de la Investigación (Research Development Found) for financial support.

*** Beckman D. U. spectrophotometer.

**** Beckman IR.20 spectrophotometer.

R E F E R E N C E S

- (1) G. A. MELSON, N. P. GRAWFORD and B. J. GEDDES, *Inorg. Chem.* 9, 1123 (1970).
- (2) M. L. LUCIANI and C. FURLANI, *Inorg. Chem.* 10, 2614 (1971).
- (3) L. A. ORO, F. GÓMEZ BELTRÁN, P. LAHUERTA PEÑA, D. GONZÁLEZ ALVAREZ and L. GARCÍA FABIÁN, *Rev. Acad. Ciencias Zaragoza*, XXVII, págs. 253-257 (1972).
- (4) V. V. SAVANT, J. GOPALAKRISHNAN and C. C. PATEL, *Inorg. Chem.*, 9, 748 (1970).
- (5) C. M. HARRIS, B. F. HOSKINS and R. L. MARTIN, *J. Chem. Soc.*, 3728 (1950).
- (6) S. GUPTA, K. C. KALIA and A. CHAKRAVORTY, *Inorg. Chem.* 10, 1534 (1971).