

TESES

NÚMERO 05/71

IDENTIFICAÇÃO E ESTUDO POR EPR
E ESPECTROSCOPIA ÓTICA DOS ÍONS
PARAMAGNÉTICOS OBTIDOS DO $C_0(CN)_6^{3-}$
IRRADIADO

TESE DE DOUTORADO

por

Aníbal Omar Caride

em

15 de junho de 1971

CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FÍSICAS

AV. WENCESLAU BRAZ, 71

RIO DE JANEIRO

IDENTIFICAÇÃO E ESTUDO POR E P R E ESPECTROSCÓPIA
ÓTICA DOS ÍONS PARAMAGNÉTICOS OBTIDOS DO $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$ IRRADIADO

por

ANIBAL OMAR CARIDE

TESE DE DOUTORAMENTO

To be or not to be . . . a Ph.D.

A MI MADRE

Juana Goris de Caride

AGRADECIMENTOS	I
RESUMO	III
PREFACIO	V
CAPITULO I <u>Teoria dos Grupos</u>	
1.1 Introdução	1
1.2 Representações Matriciais :	3
1.3 Determinação das Representações de $D_4 - C_{4v}$ e O	7
1.4 Spinores	10
1.5 Produto Direto de Representações	17
1.6 Cálculo de Elementos de Matriz	21
1.7 Inversão Temporal	24
APÊNDICE 1	
1.a Figuras Geométricas e Geradores dos Grupos	29
1.b Tabelas de Traços e Classificação das Funções	31
1.c Representações Duplas	33
1.d Tabelas de Produtos de Representações	34
1.e Decomposição do Quadrado das Representações nas Partes Simétrica e Anti-simétrica	35
1.f Coeficientes de Acoplamento para D_4 e C_{4v}	36
BIBLIOGRAFIA I ;	38
CAPITULO II <u>Aproximações</u>	
2.1 Introdução	39
2.2 Método ICAO - MO	41
2.3 Método de Interação de Configurações	46

APENDICE 2

2.a Classificação das Funções e Sistema de Coordenadas para os Ligantes 55

2.b Simetria das Combinações Lineares das Funções dos Ligantes 57

BIBLIOGRAFIA II 58

CAPITULO III Espectros Óticos

3.1 Cálculo das Probabilidades de Transição . . . 59

3.2 Aplicação às Transições d-d 67

3.3 Matrizes de Energia 70

APENDICE 3

3.a Funções Base para os Grupos D_4 e C_{4v} para d^3 . 77

3.b Matrizes de Energia para d^3 83

BIBLIOGRAFIA III. 89

CAPITULO IV Ressonância Paramagnética Eletrônica

4.1 Fatores Giromagnéticos 91

4.2 Parâmetros Hiperfinos 97

4.3 Estrutura Hiperfina com os Ligantes . . . 105

APENDICE 4

4.a Elementos de Matriz de L_z e L_+ 109

4.b Elementos de Matriz de a_z e a^+ para o Cálculo de Energias Hiperfinas 110

4.c Programa para Determinar $g_{||,A}$ e $g_{\perp,B}$. . . 111

4.d Polarização das Camadas Internas. 115

BIBLIOGRAFIA IV 117

CAPITULO V Análise dos Espectros Óticos

5.1 Introdução 119

5.2 Espectros Óticos 120

5.3	Aperfeiçoamentos no Cálculo de g_{\parallel} e g_{\perp}	. . .	125
5.4	Conclusões	128

APÊNDICE 5

5.a	Programas SUCFP7 e SUCAP7	133
5.b	Espectro Ótico do $\text{Co}(\text{CN})_5^{3-}$	151

REFERÊNCIAS	153
-------------	-----------	-----------	-----

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, na pessoa do seu Presidente Alnte. Octacílio Cunha, a possibilidade de trabalhar na Instituição durante quase cinco anos .

Agradeço ao Professor Jacques A. Danon pela sua assistência direta neste trabalho .

Sou muito grato ao Centro Latino-Americano de Física, na pessoa do Professor Roberto Bastos da Costa e colaboradores, pela ajuda incondicional prestada na impressão desta tese .

Agradeço ao Professor Harry B. Gray por ter discutido e incentivado este trabalho .

Agradeço à Divisão do Computador por todas as horas de máquina usadas e, em especial, pela atenção para comigo .

Sou grato ao Professor Bernard Rees por ter identificado os eixos dos cristais do $\text{Co}(\text{CN})_6\text{K}_3$.

Finalmente, o meu muito obrigado a Susana Isabel Zanette, minha mulher, sem cuja inestimável cooperação esta tese não teria sido realizada .

RESUMO

O objetivo d'este trabalho foi o estudo dos ions complexos paramagnéticos obtidos por irradiação do ion diamagnético $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$. Foram estudados por Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR) os seguintes compostos irradiados com elétrons de 2 MeV : $\text{Co}(\text{CN})_6\text{K}_3$, $\text{Co}(\text{CN})_6\text{Cs}_2\text{Li}$ e $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$ em rede de hospedeira de KCl .

Obtivemos dois ions complexos : $\text{Co}(\text{CN})_4(\text{NC})_2^{4-}$ e $\text{Co}(\text{CN})_5^{3-}$. O primeiro aparece como estado intermediário do segundo em $\text{Co}(\text{CN})_6\text{K}_3$, e como estável em $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$ em KCl . Do composto $\text{Co}(\text{CN})_6\text{Cs}_2\text{Li}$ obtivemos, por irradiação, $\text{Co}(\text{CN})_5^{3-}$ como ion estável .

A irradiação produz ions complexos em muito baixa concentração ($\sim 10^{-3}$) diluídos na matriz do ion diamagnético original. Isto é conveniente em especial, para o estudo por EPR (fraca interação dipolar); porém, nessas condições, não é possível estudar detalhadamente os espectros óticos .

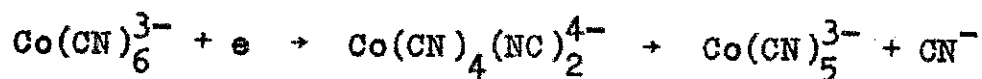
Afortunadamente, no decorrer d'este trabalho, foi publicado o espectro ótico do ion $\text{Co}(\text{CN})_5^{3-}$, obtido por dissolução do

IV.

dímero $K_6Co_2(CN)_{10} \cdot 4 H_2O$. Isto nos permitiu a realização do estudo minucioso desta espécie, assim como uma melhor compreensão dos mecanismos que influenciam nos valores dos parâmetros do campo ligante.

Os resultados deste trabalho podem ser sintetizados da seguinte maneira :

1) Detectamos um estado intermediário na redução do íon $Co(CN)_6^{3-}$, que poderia ser descrito como :



2) O íon $Co(CN)_4(NC)_2^{4-}$ pode ser estabilizado numa rede cúbica através de duas vacâncias, necessárias para compensar a diferença de cargas entre o Co^{3+} e o K^+ .

3) O mecanismo mais importante para o incomum esquema de níveis a um elétron, $b_2 < e < a_1 \ll b_1$, que se apresenta no íon $Co(CN)_5^{3-}$, não deve ser atribuído a um efeito de "back-donation" e sim ao afastamento do metal de transição do plano equatorial, na direção do quinto ligante.

PREFÁCIO

Neste trabalho estudaremos íons complexos de metais de transição da forma $M X_p^z$ onde M é o metal de transição, caracterizado por ter a camada d parcialmente completa. X representa os ligantes (vizinhos mais próximos) em número de p , sendo z a carga.

Os metais de transição dividem-se em três séries. A primeira, a do ferro, corresponde a metais com camada $3d$ incompleta. A segunda e terceira têm incompletas as camadas $4d$ e $5d$, respectivamente.

A Hamiltoniana que descreve o íon livre, sem levar em conta os acoplamentos hiperfinos, pode ser decomposta em :

$$H = H_0 + H_e + H_{LS} \quad , \quad \text{onde}$$

$$H_0 = \sum_{i=1}^N \left(\frac{1}{2m} \bar{p}^2 - \frac{Ze^2}{r_i} \right) \quad \text{com } N : n^\circ \text{ de elétrons,}$$

$$H_e = \sum_{i \neq j} e^2 / |\bar{r}_i - \bar{r}_j| \quad e$$

$$H_{LS} = \sum_i \zeta(r_i) \bar{l}_i \cdot \bar{s}_i \quad .$$

H_0 é a Hamiltoniana que provém da suposição de que cada elétron se move num campo esférico devido ao núcleo. As soluções desta Hamiltoniana devem ser dadas na forma de determinantes de Slater para que seja satisfeito o princípio de exclusão de Pauli. Estes determinantes são autofunções de L^2, S^2, L_z e S_z e, portanto, a nomenclatura usada é $|n L S M_L M_S\rangle$, com :

$$\bar{L} = \sum_i \bar{l}_i \quad \text{e} \quad \bar{S} = \sum_i \bar{s}_i \quad \text{onde} \quad \bar{L} + \bar{S} = \bar{J} \quad .$$

H_e é a Hamiltoniana que representa a interação eletrostática entre pares de elétrons, sendo $|r_i - r_j|$ a distância entre eles .

Os autovalores de $H_0 + H_e$ podem ser achados facilmente, para a aproximação de campo central, pela "regra das diagonais" de Slater .

H_{LS} é o termo mais importante do acoplamento spin-órbita (ver por exemplo "Quantum Theory of Atomic Structure", Vol. II, J.C. Slater, Mc Graw-Hill (1960)). $\xi(r_1)$ é a constante de acoplamento, função do potencial eletrostático devido ao campo e à carga do núcleo .

Quando consideramos íon complexos , a influência dos ligantes é, geralmente, tão importante, que suas propriedades magnéticas e óticas são completamente diferentes das do íon livre.

A anisotropia nas propriedades dos íons complexos provém da perda da simetria esférica^(*), causada pela influência dos ligantes. É então necessário classificar as autofunções usando a teoria quântica dos grupos, onde as representações irredutíveis ocupam o lugar do número quântico L . O Capítulo I refere-se integralmente a este tema .

As aproximações usadas para o íon livre devem também ser reformuladas para íons complexos , de tal forma que apareça um pequeno número de parâmetros a fixar experimentalmente. Isto se consegue com a aproximação de campo ligante, deduzida no Capít

(*) As propriedades continuam sendo isotrópicas para altas simetrias, como a cúbica e a octaédrica, mas o momento angular não é um bom número quântico.

tulo II, a partir da aproximação mais geral, chamada "Interação de Configurações" (CI).

No Capítulo II trata-se também a aproximação LCAO-MO pois ela é um método de cálculo semi-quantitativo, muito útil para visualizar os processos de mais peso, dentro das diversas aproximações.

Por ser a literatura sobre espectroscopia ótica muito dispersa, dedicamos a ela todo o Capítulo III.

Nos Capítulos IV e V encontram-se todos os cálculos para íons complexos estudados neste trabalho.

Finalmente, devemos notar que as configurações para o íon livre são d^n , $d^{n-1}4s$, $d^{n-2}4s^2$, $d^{n-2}4s4p$, etc. Neste trabalho, por razões de simplicidade, usamos a mesma nomenclatura, mas deve ficar em claro que, por exemplo para o íon $Co(CN)_5^{3-}$ (grupo G_{4v}), a configuração d^n deve ser entendida como sendo:

$$(b_2)^{n_1} (e)^{n_2} (a_1)^{n_3} (b_1)^{n_4} \quad \text{com} \quad n_1 + n_2 + n_3 + n_4 = 7$$

Rio de Janeiro

A.O.C.

Abril de 1971

CAPITULO I

TEORIA dos GRUPOS

1.1 INTRODUÇÃO

A Hamiltoniana do íon livre, desprezando a interação hiperfina, pode ser decomposta nos seguintes termos, definidos no prefácio:

$$H = H_o + H_e + H_{LS}$$

Esta Hamiltoniana é esféricamente simétrica pois comuta com \bar{J}^2 e J_z sendo \bar{J} o gerador das rotações infinitesimais. A introdução dos termos correspondentes à interação com os vizinhos mais próximos (ligantes), faz com que a nova Hamiltoniana perca a invariância anterior. Mesmo assim os ligantes formam em geral figuras geométricas regulares que ficam invariantes frente a algumas rotações finitas e/ou inversões em planos e/ou a inversão em relação ao centro de simetria (até o Capítulo III vamos supor que os núcleos estão fixos).

Para utilizar a teoria matemática dos grupos, vamos mostrar que as operações que mantêm a Hamiltoniana invariante, formam um grupo. Define-se como grupo qualquer conjunto de elementos g_i entre os quais existe uma operação que chamaremos multiplicação, e que satisfazem as seguintes condições:

- 1º. Para quaisquer $g \in G$ e $h \in G$, existe o produto $gh \in G$.
- 2º. Se cumpre a lei associativa $(gh)j = g(hj)$ para todo $g, h, j \in G$.
- 3º. Existe o elemento unidade, que chamaremos I , tal que $gI = Ig = g$ para todo $g \in G$.
- 4º. Todo elemento $g \in G$ tem um inverso $g^{-1} \in G$ tal que $g g^{-1} = g^{-1} g = I$.

Obviamente as rotações finitas de uma figura geométrica regular

cumprem estas quatro condições, que também são satisfeitas por combinações de rotações com reflexões em planos e com a operação inversão.

No Apêndice 1.a apresentamos as figuras e as operações que mantêm invariantes um octaedro (O), um quadrado (D_4) e uma pirâmide quadrangular (C_{4v}). Estas figuras são de nosso particular interesse; detalhes sobre outros grupos podem ser encontrados na bibliografia citada no fim deste capítulo. O Apêndice 1.a inclui também a decomposição dos operadores do grupo em seus geradores. Define-se gerador de um grupo G a um conjunto de elementos $g_i \in G$ tal que qualquer elemento de G pode ser escrito como produto deles.

Note-se que só estamos interessados em grupos unitários e finitos, logo, neste capítulo, ainda que completo no que se refere às propriedades dos íons complexos, é somente um caso particular da teoria geral dos grupos.

Diz-se que dois grupos G e G' são isomorfos, se existe uma correspondência biunívoca $g_i \leftrightarrow g'_i$ tal que $g_1 g_2 \leftrightarrow g'_1 g'_2$ para todos os produtos entre os elementos de cada grupo, e a notação usada é $G \cong G'$. Do Apêndice 1.a vemos que os grupos D_4 e C_{4v} são isomorfos, o que nos levará a concluir que eles têm propriedades comuns.

Define-se subgrupo de um grupo G a um conjunto de elementos g_i que pertencem a G , de tal forma que o produto entre dois quaisquer destes elementos esteja contido no conjunto. Este conjunto é também um grupo para grupos finitos, já que para cada elemento g dele, existe sempre um número inteiro n tal que $g^n = I$ e portanto o subgrupo contém a unidade; em consequência $g^{-1} = g^{n-1}$. No Apêndice 1.a, pode-se ver que D_4 é um subgrupo de O .

Sejam H e K dois subgrupos do grupo G que somente têm em comum o elemento unidade e tais que para todo elemento $h \in H$ e $k \in K$ satisfaz-se a relação $hk = kh$, i.e. eles comutam. Considerando-se todos os produtos hk dos elementos dos dois subgrupos,

pode-se mostrar que todos são diferentes pois, se $h_1 k_1 = h_2 k_2$, $h_2^{-1} h_1 = k_2 k_1^{-1}$ e sendo a unidade o único elemento em comum, temos que $h_1 = h_2$ e $k_1 = k_2$.

Mostremos agora que todos os produtos hk formam grupo. Para isto, $(h_1 k_1)(h_2 k_2)$ tem que estar contido nos produtos hk . Como h e k comutam, é $h_1 k_1 h_2 k_2 = (h_1 h_2)(k_1 k_2) = h_3 k_3$ e também o inverso de $h_1 k_1$ é $h_1^{-1} k_1^{-1}$ e como todos os produtos hk são diferentes, existe só um inverso para cada hk .

Simbolicamente poremos $G = H \times K$; isto nos facilitará o estudo de G , analisando H e K separadamente.

Um exemplo típico de produto de grupos é $O_h = O \times C_2$, onde C_2 é o grupo formado por (I, P) sendo P o operador inversão

1.2 REPRESENTAÇÕES MATRICIAIS

Seja $|H'i\rangle$ um conjunto de autoestados de H com autovalor H' e degenerescência n , e seja R tal que $[R, H] = 0$; então $H R |H'i\rangle = H' R |H'i\rangle$ e portanto $R |H'i\rangle$ é também autofunção de H . Se o conjunto $|H'i\rangle$ está normalizado e é ortogonal, $R |H'i\rangle$ pode ser decomposto em :

$$R |H'i\rangle = \sum_j |H'j\rangle a_{ji}(R) \quad (1.2.1)$$

onde $R R^\dagger = I$ e $\sum_k a_{ik}^* a_{jk} = \delta_{ij}$.

Se $|H'\rangle = (|H'1\rangle, \dots, |H'n\rangle)$ é $R |H'\rangle = |H'\rangle A(R)$ onde $A(R)$ representa a matriz dos elementos $a_{ij}(R)$

O conjunto de matrizes $A(R)$ para todo $R \in G$ é chamado representação do grupo G pois

$$\begin{aligned} S R |H'\rangle &= S |H'\rangle A(R) = |H'\rangle A(S)A(R) = \\ &= |H'\rangle A(SR) \end{aligned}$$

É óbvio que esta representação do grupo não é única pois se U é uma matriz unitária qualquer, então $|H'_U\rangle = |H'\rangle U$ é também uma autofunção de H com autovalor H' e portanto :

$$R |H'_U\rangle = R |H'\rangle U = |H'\rangle A(R) U = |H'_U\rangle U^{-1} A(R) U$$

e vemos que

$$U^{-1} A(SR) U = (U^{-1} A(S) U) (U^{-1} A(R) U)$$

Simbolicamente escreveremos $A'(R) = U^{-1} A(R) U \sim A(R)$ e diremos que $A'(R)$ e $A(R)$ são equivalentes. O problema que surge é se as $A(R)$ são as menores matrizes (chamadas irredutíveis) que representam o grupo ou se podem ser reduzidas ao mesmo tempo por meio de uma mesma U de tal maneira que tenhamos :

$$U^{-1} A(R) U = \begin{pmatrix} A'(R)_{n'n'} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & A''(R)_{n''n''} & 0 & \cdot & \cdot & \cdot \\ 0 & 0 & A'''(R)_{n'''n'''} & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \end{pmatrix}$$

(Para um grupo em geral, a decomposição seria $\begin{pmatrix} A'(R) & D(R) \\ 0 & A''(R) \end{pmatrix}$)

mas como $A(R^{-1}) = A^\dagger(R)$ então $D(R) = 0$; além

disso, pode-se mostrar que um grupo finito sempre aceita uma representação constituída por matrizes unitárias).

Note-se que as matrizes $A'(R)$ somente misturam as autofunções $|H'1\rangle, \dots, |H'n'\rangle$ e portanto estas autofunções formam um subespaço irredutível, sendo chamadas autofunções base correspondentes a uma representação do grupo G .

O problema de achar uma transformação unitária para reduzir as nossas matrizes à forma de blocos é praticamente irrealizável, ainda que reduzindo só os geradores à forma de blo-

cos, todos os outros elementos ficam reduzidos, visto que eles são expressos como produto dos geradores. Estamos então obrigados a usar conceitos mais sofisticados para obter a redução desejada.

Definamos uma representação irredutível por meio do primeiro lema de Schur: se as matrizes $A(R)$ formam uma representação irredutível do grupo G , a matriz que comuta com todas elas só pode ser a matriz unidade multiplicada por um escalar. Obviamente isto não é aplicável às representações unidimensionais e resulta pouco prático para $n \geq 2$. Mesmo assim, o lema permite deduzir um conjunto de proposições que usaremos no que se segue.

Diz-se que dois elementos $(g, h) \in G$ são conjugados, se existe um outro elemento $p \in G$ tal que $h = (p^{-1} g p)$. É fácil mostrar que esta é uma propriedade transitiva. Definamos então uma classe do grupo G , como o conjunto de elementos de G conjugados entre si. Obviamente, a unidade forma classe por si mesma, pois $(p^{-1} I p) = I$ para todo $p \in G$.

Proposição 1 : O número de representações irredutíveis não equivalentes de um grupo G é igual ao número de classes do grupo.

Proposição 2 :
$$\sum_{R \in G} A_{\mu}^*(R)_{jk} A_{\nu}(R)_{sm} = (\pi / \lambda_{\mu}) \delta_{\mu\nu} \delta_{js} \delta_{km} \quad (1.2.2)$$

onde os sub-índices μ e ν numeram as diferentes representações irredutíveis do grupo G ; $A_{\mu}^*(R)$ é o complexo conjugado de $A_{\mu}(R)$; π é a ordem do grupo, i.e. o número de elementos, e λ_{μ} é a dimensão de $A_{\mu}(R)$.

O traço da matriz $A_{\mu}(R)$, que comumente é chamado caráter da representação é uma propriedade da classe a que R pertence pois é invariante sob transformações de semelhança.

Tomando $j=k, s=m$ em (1.2.2) e somando sobre j e s , achamos que :

$$\sum_{R \in G} \chi_{\mu}^*(R) \chi_{\nu}(R) = \pi \delta_{\mu\nu} \quad (1.2.3)$$

e chamando π_k ao número de elementos $R \in G$ na classe c_k podemos escrever (1.2.3) como :

$$\sum_{k=1}^M \pi_k \chi_{\mu}^*(c_k) \chi_{\nu}(c_k) = \pi \delta_{\mu\nu} \quad (1.2.4)$$

donde vem que :

$$\sum_{k=1}^M \left\{ (\pi_k / \pi)^{1/2} \chi_{\mu}^*(c_k) \right\} \left\{ (\pi_k / \pi)^{1/2} \chi_{\nu}(c_k) \right\} = \delta_{\mu\nu} \quad (1.2.5)$$

Da relação anterior vemos que $(\pi_k / \pi)^{1/2} \chi_{\nu}(c_k)$ é uma matriz unitária pois da proposição 2, o número de representações irreduzíveis não equivalentes é igual ao número de classes. Portanto, vale também que :

$$\sum_{\mu=1}^M \pi_{\mu} \chi_{\mu}^*(c_i) \chi_{\mu}(c_j) = \pi \delta_{ij} \quad (1.2.6)$$

Para o caso em que c_i é a classe da unidade, considerando que $\pi_E = 1$ e que $\chi_{\mu}(E) = \lambda_{\mu}$, achamos :

$$\sum_{\mu=1}^M \lambda_{\mu}^2 = \pi \quad (1.2.7)$$

Isto mostra que a soma dos quadrados das dimensões das representações irreduzíveis é igual à ordem do grupo .

Para D_4 que tem cinco classes e $\pi = 8$ resulta :

$$\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 + \lambda_4^2 + \lambda_5^2 = 8$$

o que mostra que $1 \leq \lambda_{\mu} \leq 2$.

A relação (1.2.4) permite conhecer o número de representações irreduzíveis contidas numa representação, independente

mente de U . Como o traço de uma matriz é invariante sob transformações de semelhança, podemos decompor os traços $\chi(R)$ da nossa representação redutível em:

$$\chi(R) = \sum_{\mu=1}^M n_{\mu} \chi_{\mu}(R) \quad \text{onde os } n_{\mu} \text{ são inteiros positivos}$$

Multiplicando por $\chi_{\nu}^*(R)$, somando sobre os R e usando a (1.2.4), obtemos:

$$n_{\nu} = \frac{1}{\pi} \sum_{k=1}^M \pi_k \chi(c_k) \chi_{\nu}^*(c_k) \quad (1.2.8)$$

onde n_{ν} dá o número de vezes que a representação irreduzível $A_{\nu}(R)$ está contida na representação redutível $A(R)$. Para simplificar a notação, chamaremos Γ_{ν} ao conjunto das $A_{\nu}(R)$.

O teste mais simples para saber se uma representação é irreduzível é dado por:

$$\frac{1}{\pi} \sum_{k=1}^M \pi_k \chi(c_k) \chi^*(c_k) = \sum_{\nu=1}^M n_{\nu}^2 \quad (1.2.9)$$

isto é, se a representação é irreduzível, o segundo termo de (1.2.9) é igual a 1.

1.3 DETERMINAÇÃO DAS REPRESENTAÇÕES de $D_4 - C_{4\nu}$ e 0

Como D_4 e C_4 são isomorfos, eles aceitam as mesmas representações irreduzíveis. Do Apêndice 1.a, vemos que os geradores de D_4 satisfazem o seguinte:

$$A^4 = C^2 = I \quad (1.3.1)$$

$$A^m C = C A^{-m} \quad (1.3.2)$$

Para determinar as representações unidimensionais, faremos corresponder a A e B os parâmetros x e y respectivamente. Utilizando as equações anteriores, com esta correspondência tiramos que:

$$y = \pm 1 ; x = \pm 1 \quad (1.3.3)$$

o que nos dá 4 representações unidimensionais, apresentadas na Tabela I.1, na nomenclatura de Mulliken.

D_4 / C_{4v}	x	y
A_1	1	1
A_2	1	-1
B_1	-1	1
B_2	-1	-1

Tabela I.1

0	x	y
A_1	1	1
A_2	-1	-1

Tabela I.2

Substituindo o valor dos parâmetros na decomposição dos elementos em seus geradores, achamos os traços de todos os elementos do grupo.

A quinta representação é bidimensional e seus traços, que podem ser determinados por ortogonalidade, são apresentados no Apêndice 1.b .

Para o grupo 0, as relações entre os geradores A e B , fazendo corresponder a êles x e y respectivamente, nos levam a

$$x = \pm 1 ; y = \pm 1 ; x = y \quad (1.3.4)$$

portanto, só existem duas representações unidimensionais, que são as dadas na Tabela I.2 . Escolhendo $\lambda_3 < \lambda_4 < \lambda_5$ achamos que :

$$\lambda_3^2 + \lambda_4^2 + \lambda_5^2 = 22 \quad (1.3.5)$$

cuja solução única é $\lambda_3 = 2$, $\lambda_4 = 3$, $\lambda_5 = 3$.

Para achar os caracteres destas representações, notemos que não existe nenhum vetor invariante sob as rotações que formam o grupo O . Assim sendo, as funções x, y, z devem formar base para uma das representações triplas que chamaremos T_1 . Com isto, determinaremos os seus traços. A representação bidimensional, que chamaremos E , é única e então devemos esperar que $E \times A_2 = E$, de onde vem que:

$$\chi_E(6 C_4) = \chi_E(6 C_2') = 0. \text{ Os outros traços podem ser determinados por ortogonalidade. Todos estes, junto com os traços da outra representação tripla que chamaremos } T_2, \text{ são apresentados no Apêndice 1.b.}$$

Como os traços não determinam as matrizes com $n \geq 2$ da representação, uma forma de defini-las é tomar como base das representações funções das coordenadas, que podem ser encontradas também no Apêndice 1.b. No Apêndice 1.c apresentamos o comportamento destas funções em relação aos geradores do grupo. Essas tabelas nos fornecem uma maneira de classificar qualquer função no grupo.

É interessante saber se, fazendo corresponder as matrizes $A_\mu(R)$ à representação irredutível Γ_μ com bases $|a \Gamma_\mu M_\mu\rangle$, existe alguma combinação linear $|b \Gamma_\mu M_\mu\rangle$, que seja também base de Γ_μ . Nesse caso, teríamos:

$$R |a \Gamma_\mu M_\mu\rangle = \sum_{M'_\mu} |a \Gamma_\mu M'_\mu\rangle A(R)_{M'_\mu, M_\mu} \quad (1.3.6)$$

$$R |b \Gamma_\mu M_\mu\rangle = \sum_{M'_\mu} |b \Gamma_\mu M'_\mu\rangle A(R)_{M'_\mu, M_\mu} \quad (1.3.7)$$

Calculando resulta que:

$$\begin{aligned}
\langle b \Gamma_\mu M' | a \Gamma_\mu M_\mu \rangle &= \langle b \Gamma_\mu M'_\mu | R^\dagger R | a \Gamma_\mu M'_\mu \rangle = \\
&= \sum_{M'', M'''} A_\mu^*(R)_{M''', M'_\mu} A_\mu(R)_{M'', M_\mu} \langle b \Gamma_\mu M'' | a \Gamma_\mu M'' \rangle \quad (1.3.8)
\end{aligned}$$

Somando sobre todos os R e aplicando as relações de ortogonalidade (1.2.2) chegamos a :

$$\pi \langle b \Gamma_\mu M'_\mu | a \Gamma_\mu M_\mu \rangle = \delta_{M'_\mu, M_\mu} \sum_{M''} \langle b \Gamma_\mu M'' | a \Gamma_\mu M'_\mu \rangle$$

que é satisfeita para

$$|b \Gamma_\mu M'_\mu \rangle = e^{i\rho} |a \Gamma_\mu M'_\mu \rangle \quad \text{com } \rho \text{ real} \quad (1.3.9)$$

Esta equação mostra que, escolhidas a priori as matrizes que formam a representação irredutível, as funções base resultam definidas a menos de um fator de fase comum a todas elas.

Para concluir esta secção, vejamos como os Y_2^m formam bases para os nossos grupos.

O traço de uma rotação qualquer num ângulo ϕ , e que opera sobre todos os Y_L^m é dado por :

$$\chi(R) = \frac{\text{sen}(L+1/2)\phi}{\text{sen}(\phi/2)} \quad (1.3.10)$$

Com esta relação pode-se calcular os traços das rotações finitas do grupo. Utilizando a relação (1.2.8) vemos que, para o grupo O os Y_2^m formam base para as representações E e T_2 enquanto que para D_4 e C_{4v} formam base para A_1, B_1, B_2 e E. Para achar as combinações lineares correspondentes, utiliza-se as tabelas do Apêndice 1.c .

1.4 SPINORES

Consideremos uma representação com bases (u,v), geralmente complexas. Vamos supor que elas formam bases para $J =$

= 1/2. Sob rotações do espaço, vão transformar-se segundo a lei

$$\begin{aligned} u' &= a u + b v \\ v' &= c u + d v \end{aligned} \quad (1.4.1)$$

Seja $A = \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix}$. Para que a transformação A conserve a norma do espaço, devemos ter $A A^+ = A^+ A = I$. Outra restrição sobre A, aparece quando transformamos a combinação $(u_1 v_2 - u_2 v_1)$, formada pelos pares de funções (u_1, v_1) e (u_2, v_2) . De acordo com (1.4.1) teremos:

$$u'_1 v'_2 - u'_2 v'_1 = (a d - b c) (u_1 v_2 - u_2 v_1) \quad (1.4.2)$$

Então, a função $(u_1 v_2 - u_2 v_1)$ é base para a representação unidimensional de $D^{(1/2)}_x D^{(1/2)}$, que corresponde a $D^{(0)}$, se vale que:

$$\det A = a d - b c = 1 \quad (1.4.3)$$

O grupo formado por estas matrizes unitárias com determinante igual a 1, é chamado SU(2).

Usando as condições de unicidade e a equação (1.4.3), podemos achar relações entre os elementos de A, as quais nos levam à matriz mais geral

$$A = \begin{pmatrix} a & b \\ -b^* & a^* \end{pmatrix} \quad \text{com } |a|^2 + |b|^2 = 1 \quad (1.4.4)$$

O nosso interesse reduz-se a achar relações entre as matrizes A e as rotações próprias e impróprias do espaço euclídeano tridimensional. Considerando as matrizes de Pauli

$$S_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad S_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad S_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (1.4.5)$$

qualquer matriz bidimensional H de traço nulo, pode ser escrita como:

$$H = x S_x + y S_y + z S_z = \begin{pmatrix} z & x - iy \\ x + iy & -z \end{pmatrix} \quad (1.4.6)$$

Como o traço fica invariante sob transformações de semelhança, podemos desenvolver H' de tal maneira que:

$$H' = A H A^\dagger = x' S_x + y' S_y + z' S_z \quad (1.4.7)$$

isto é:

$$\begin{pmatrix} z' & x' - iy' \\ x' + iy' & -z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a & b \\ -b^* & a^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} z & x - iy \\ x + iy & -z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a^* & -b \\ b^* & a \end{pmatrix} \quad (1.4.8)$$

donde obtemos:

$$\begin{aligned} x' &= \frac{1}{2}(a^2 + a^{*2} - b^2 - b^{*2}) x + \frac{i}{2}(a^2 - a^{*2} + b^2 - b^{*2}) y + \\ &\quad + (a^* b^* - a b) z \\ y' &= \frac{i}{2}(a^{*2} - a^2 + b^2 - b^{*2}) x + \frac{1}{2}(a^2 + a^{*2} + b^2 + b^{*2}) y + \\ &\quad + i(a^* b^* - a b) z \end{aligned} \quad (1.4.9)$$

$$z' = -(a^* b - a b^*) x + i(a^* b - a b^*) y + (a a^* - b b^*) z$$

Da igualdade dos determinantes em (1.4.8) vem que :

$$(x')^2 + (y')^2 + (z')^2 = x^2 + y^2 + z^2 \quad (1.4.10)$$

Considerando (x, y, z) as componentes de \vec{r} que por definição, são reais, e notando que nas (1.4.9) todos os coeficientes são também reais, a equação (1.4.10) garante que as equações (1.4.9) correspondem a uma rotação do vetor \vec{r} , a qual chamaremos $O(A)$. No temos que, se A é a unidade, H não se modifica, resultando $O(I) = I$. Considerando duas transformações A_1 e A_2 agindo sobre H , temos

$$\text{que: } H'' = (A_1 A_2) H (A_1 A_2)^+ = A_1 A_2 H A_2^+ A_1^+ = A_1 H' A_1^+$$

$$\text{donde resulta que } O(A_1 A_2) = O(A_1) O(A_2)$$

Para simplificar a determinação de $O(A)$, tomemos alguns casos particulares. Inicialmente vamos pô-la em função dos ângulos de Euler α, β, γ . Tomando $a = \exp(i\alpha/2)$, $b = 0$ e substituindo nas (1.4.9) achamos que:

$$\begin{pmatrix} e^{i\alpha/2} & 0 \\ 0 & e^{-i\alpha/2} \end{pmatrix} \quad \text{corresponde a}$$

$$\begin{pmatrix} \cos \alpha & \text{sen } \alpha & 0 \\ -\text{sen } \alpha & \cos \alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \equiv R(\alpha, 0, 0) \quad (1.4.11)$$

A outra matriz importante determina-se tomando $a = \cos \beta/2$, $b = \text{sen } \beta/2$, o que resulta

$$\begin{pmatrix} \cos \beta/2 & \text{sen } \beta/2 \\ -\text{sen } \beta/2 & \cos \beta/2 \end{pmatrix} \quad \text{e corresponde a}$$

$$\begin{pmatrix} \cos \beta & 0 & \text{sen } \beta \\ 0 & 1 & 0 \\ -\text{sen } \beta & 0 & \cos \beta \end{pmatrix} \equiv R(0, \beta, 0) \quad (1.4.12)$$

Portanto, a rotação mais geral $R(\alpha, \beta, \gamma)$ pode ser dada por :

$$R(\alpha, \beta, \gamma) = R(\gamma, 0, 0) R(0, \beta, 0) R(\alpha, 0, 0) =$$

$$= \begin{pmatrix} \cos \beta/2 & e^{i(\alpha + \gamma)/2} & \operatorname{sen} \beta/2 & e^{i(\gamma - \alpha)/2} \\ -\operatorname{sen} \beta/2 & e^{i(\alpha - \gamma)/2} & \cos \beta/2 & e^{-i(\alpha + \gamma)/2} \end{pmatrix} \quad (1.4.13)$$

As (1.4.9) mostram o importante fato de que não existe nenhuma A que nos leve a $z' = -z$, $y' = -y$, $x' = -x$, i.e. o grupo $SU(2)$ não contém a inversão.

Para completar a nossa idéia sobre o homomorfismo de A com $O(A)$, vejamos se é possível que $O(A_1) = O(A_2)$ para $A_1 \neq A_2$. Esta igualdade pode também ser escrita como:

$$O(A_3) = I \quad \text{com} \quad A_3 = A_1^{-1} A_2 \quad (1.4.14)$$

Da (1.4.4), com a condição $z = z'$ aplicada à (1.4.9), achamos que $|a|^2 = 1$, $b = 0$. Tomando A da forma (1.4.11), das (1.4.9) para $x' = x$ e $y' = y$, vem que $\exp(i\alpha) = 1$ donde $\alpha = 2\pi n$, resultando $A_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$ para n par e $A_3 = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \equiv R$ para n ímpar.

Vemos então que $O(A_1) = O(A_2)$ se $A_2 = A_1$ ou $A_2 = -A_1$.

Podemos agora afirmar que o grupo R_3 , das rotações próprias do espaço euclidiano tridimensional, é uma imagem homomórfica do grupo $SU(2)$. Com este homomorfismo, a cada R_3 correspondem dois elementos de $SU(2)$, g' e g'' com a condição de que $g'' = -g'$.

Tendo definido um spinor num ponto, e determinada a sua lei de transformação, podemos passar a um campo spinorial fazendo corresponder um spinor de forma contínua a todo ponto do espaço. Definimos o nosso campo de spinores pondo $\psi_1 = f_1(\bar{r})\alpha$, $\psi_2 = f_2(\bar{r})\beta$; então, a rotação $O(A)$ opera sobre $f_1(\bar{r})$ e $f_2(\bar{r})$, enquanto que A opera sobre α e β .

Antes de continuar, é necessário explicar porque transformamos a matriz H de traço nulo. O desenvolvimento completo de

H seria $H = x S_x + y S_y + z S_z + ct I$ onde I é a matriz unidade 2×2 ; pondo:

$$H' = \begin{pmatrix} ct' + z' & x' - iy' \\ x' + iy' & ct' - z' \end{pmatrix} \quad (1.4.15)$$

a única restrição sobre A seria $\det A = 1$ para manter a métrica, pois se $A^+ = A^{-1}$ resultaria $t' = t$. As idéias anteriores, nos levariam a considerar o grupo linear $SL(2)$, que contém às transformações de Lorentz, mas ainda que usaremos termos relativistas na energia, fixaremos o eixo temporal, isto é, consideraremos o cristal estacionário. Assim sendo, nosso interesse é em $SU(2)$ e não em $SL(2)$.

O próximo passo é estudar os subgrupos de $SU(2)$ conhecendo os de R_3 (em nosso caso O , D_4 e C_{4v}). Note-se que aparecem profundas diferenças quando trata-se do grupo $SU(2)$: uma rotação C_2^z pode ser expressa por (1.4.11) com $\alpha = \pi$ e $(C_2^z)^2 = I$ mas a sua associada em $SU(2)$, que chamaremos C_{2u}^z é igual a $\pm i S_z$ e seu quadrado é $-S_z^2 = R$. Note-se também que, devido à existência de duas matrizes A e RA para cada elemento de R_3 , chamando G a um grupo de R_3 e G' ao correspondente em $SU(2)$, o número de elementos de G' é duas vezes o número de elementos de G . Isto, porém, não implica que o número de classes seja também o dobro em todos os casos. Por exemplo, para D_n' com n par, $C_{nu}^{n/2}$ e $C_{nu}^{n/2} R$ formam a mesma classe ($C_n^{n/2}$ é uma rotação em π). Tomando C_2' (rotação em π ao redor de um eixo perpendicular a C_n) teremos:

$$C_2' C_n^{n/2} C_2'^{-1} = C_n^{n/2} \quad \text{em } R_3 \quad \text{onde} \quad C_2'^{-1} = C_2'$$

em $SU(2)$ teremos: $C_{2u}' C_{2u}' = R$, então $C_{2u}'^{-1} = R C_{2u}'$

e portanto $C_{2u}' C_{nu}^{n/2} C_{2u}' R = C_{nu}^{n/2} R$

Em particular, seja $D(R)$ uma representação do grupo $SU(2)$. Como R comuta com todas as A , $D(R)$ deve comutar com todas as $D(A)$ e, pelo lema de Schur, deve ser então a matriz unidade multiplicada por um número. Como $R^2 = 1$, existem duas possibilidades: $D(R) = \pm D(1)$. As representações com $D(R) = +1$ são chamadas pares e $D(RA) = D(A)$ pois $D(RA) = D(R)D(A)$. Estas representações pares de G' são isomorfas com as de G e correspondem a J inteiro.

Para $D(R) = -D(1)$, as representações chamam-se impares e correspondem a J semi-inteiro. Como $D(RA) = -D(A)$, os traços das representações ímpares são ortogonais aos das pares e portanto elas devem ser procuradas independentemente.

Outra conclusão importante para as representações ímpares vem de que as representações $O(A) = O(RA)$ para R_3 associam $\pm A$ a uma rotação. Se tomarmos o grupo C_2 , onde I é a operação unidade e C_2 uma rotação em π , com $C_2^2 = I$, devemos associar a I , a matriz

matriz $\pm \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$ e pela (1.4.11) C_2 fica associada à matriz $\pm \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$.

O caráter da representação dupla, resulta claro do seguinte exemplo. Tomemos como representação:

$$D(I) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \text{e} \quad D(C_2) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$\text{então } D(I)D(C_2) = D(IC_2) = D(C_2)$$

$$D(C_2)D(C_2) = -D(I) = -D(C_2^2)$$

e não existe possibilidade de definir a priori os sinais de todas as matrizes, a fim de obter $D(A_1 A_2) = D(A_1)D(A_2)$ como deveríamos ter para as representações simples.

Uma forma elegante de incluir as reflexões em planos, é substituir $\sigma_v = P C_2$ onde P é a inversão que não atua sobre os spinores e C_2 uma rotação em π ao redor do eixo perpendicular ao plano de reflexão. Isto mostra que as representações de D_4' vão ser as mesmas que as de C_{4v}' já que seu gerador é $\sigma^{yz} = P C_2^x$ (note-se que C_{4v} é subgrupo de O_h e não de O).

Em M. Hamermesh (1962) encontra-se a dedução dos traços para um grande número de grupos, sendo portanto desnecessário fazê-la aqui. No Apêndice 1.c incluímos os traços para O', C_4' e C_{4v}' , assim como os geradores desses grupos.

Como a cada elemento de R_3 correspondem $\pm A$, uma maneira simples de determinar as A , vem de que se $\alpha = 0$ em (14.11) então a matriz

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

corresponde em R à matriz $\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$ com $\alpha = 2\pi$.

Portanto, as A positivas correspondem as rotações no intervalo $0 \leq \phi \leq 2\pi$ e as negativas às rotações em $2\pi < \phi < 4\pi$. Ainda que isto é intuitivo, resulta na prática de difícil demonstração já que deve-se fazer uso de idéias topológicas; elas se encontram muito bem apresentadas no livro de Hamermesh (1962) assim como em J.S. Griffith (1961).

1.5 PRODUTO DIRETO DE REPRESENTAÇÕES

Nesta seção estaremos interessados em mostrar que os determinantes de Slater formam base para algumas representações do grupo.

Chamando $|\Gamma_\mu M_\mu\rangle$ e $|\Gamma_\nu M_\nu\rangle$ às bases de duas representações irredutíveis Γ_μ, Γ_ν de um grupo G , e definindo

$$|\Gamma_\mu \Gamma_\nu M_\mu M_\nu\rangle = |\Gamma_\mu M_\mu\rangle |\Gamma_\nu M_\nu\rangle \quad (1.5.1)$$

resulta $R |\Gamma_\mu \Gamma_\nu M_\mu M_\nu\rangle =$

$$18$$

$$= \sum_{M'_\mu M'_\nu} A_{\mu\nu}(R)_{M'_\mu M'_\nu, M_\mu M_\nu} \left| \begin{matrix} \Gamma_\mu & \Gamma_\nu & M'_\mu & M'_\nu \end{matrix} \right\rangle \quad (1.5.2)$$

$$\text{com } A_{\mu\nu}(R)_{M'_\mu M'_\nu, M_\mu M_\nu} = A_\mu(R)_{M'_\mu, M_\mu} A_\nu(R)_{M'_\nu, M_\nu} \quad (1.5.3)$$

e é fácil ver que

$$A_{\mu\nu}(SR) = A_{\mu\nu}(S) A_{\mu\nu}(R) \quad (1.5.4)$$

Portanto, as matrizes $A_{\mu\nu}(R)$ são uma representação de G , ainda que em geral ela seja redutível.

O traço $\chi_{\mu\nu}(R)$ das $A_{\mu\nu}(R)$ vale:

$$\chi_{\mu\nu}(R) = \chi_\mu(R) \chi_\nu(R) \quad (1.5.5)$$

Isto mostra que a ordenação μ, ν pode ser trocada, como era esperado. As (1.5.5) podem ser analisadas através das (1.2.8) para fazer sua decomposição em representações irredutíveis. No Apêndice 1.d, elas são apresentadas para os grupos de nosso interesse.

Pelas (1.5.5), para $\mu \neq \nu$, vemos então que os determinantes de Slater formam base para as representações produto.

Para o caso $\Gamma_\mu = \Gamma_\nu$, seguindo nosso procedimento geral, definimos

$$A_\mu^2(R)_{M''M''', MM'} = A_\mu(R)_{M'', M} A_\mu(R)_{M''', M'} \quad (1.5.6)$$

onde omitimos os μ pois todos correspondem à mesma representação. Desta maneira podemos definir para matrizes com $n \geq 2$:

$$\left[A_\mu^2(R) \right]_{M''M''', MM'} = \frac{1}{2} \left[A_\mu^2(R)_{M''M''', MM'} + A_\mu^2(R)_{M''M''', MM'} \right] \quad (1.5.7)$$

$$\left\{ A_\mu^2(R) \right\}_{M''M''', MM'} = \frac{1}{2} \left\{ A_\mu^2(R)_{M''M''', MM'} + A_\mu^2(R)_{M''M''', MM'} - A_\mu^2(R)_{M''M''', MM'} \right\} \quad (1.5.8)$$

A decomposição das equações anteriores em O' , D'_4 e C'_{4v} é apresentada no Apêndice 1.e .

É evidente que os determinantes de Slater só formam base para $\{\Gamma_\mu^2\}$. Isto é consequência do princípio de exclusão de Pauli pois se as Γ fossem diferentes, os elétrons vão ter "números quânticos" diferentes, independentemente do estado de spin, coisa que não acontece quando eles pertencem à mesma Γ .

Como exemplo, tomemos dois elétrons com parte angular de simetria E em O' ; o spin será sempre correspondente a E' na nossa nomenclatura. A simetria total de cada elétron é $E \times E' = U'$ e portanto as autofunções de um sistema a dois elétrons, devem formar base para

$$\{U'^2\} = A_1 + E + T_2 \quad (1.5.9)$$

Visto que um determinante de Slater de ordem 2, pode ser decomposto em suas partes angular e de spin (não é possível para $n \geq 3$), isto nos dá outra possibilidade para a solução do problema. Como a função total tem que ser anti-simétrica, só é aceitável que:

$$\{E^2\} \times \{E'^2\} = A_1 \times T_1 = T_2 \quad (1.5.10)$$

$$\{E^2\} \times \{E'^2\} = (A_1 + E) A_1 = A_1 + E \quad (1.5.11)$$

Lembrando agora que $\{E'^2\}$ corresponde a $S = 1$, e $\{E^2\}$ a $S = 0$ temos que :

$$T_2 \rightarrow {}^3A_1 ; A_1 \rightarrow {}^2A_1 ; E \rightarrow {}^2E$$

Na bibliografia é comum encontrar a nomenclatura

$|2S+1 \Gamma_\mu M_S M_\mu\rangle$ em lugar da mais correta $|\Gamma_{\text{spin}} \Gamma_{\text{orb}} \Gamma M_\Gamma\rangle$. Isto deve-se a que para a série de elementos de transição, H_{LS} é desprezível frente às outras partes da Hamiltoniana, a qual sem este termo, comuta com S^2 e S_z . Este fato faz com que os multipletes $2S+1$ sejam degenerados e portanto a nomenclatura comum resulta mais cômoda pois as transições óticas permitidas serão aquelas que conservam o S.

Devemos observar que para as funções determinantis com $n > 2$, a $|^{2S+1} \Gamma M_S M_\Gamma \rangle$ é ainda correta, já que cada termo do determinante deve ter a mesma simetria. É válido então, estudar as simetrias do momento angular e do spin total separadamente, em ausência do H_{LS} , que entrará em nossos cálculos só como perturbação.

No Apêndice 1.f apresentamos os coeficientes de acoplamento para D'_4 e C'_{4v} que são definidos por:

$$| \Gamma_1 \Gamma_2 \Gamma_3 M_{\Gamma_3} \rangle = \sum_{M'_{\Gamma_1} M'_{\Gamma_2}} \langle \Gamma_1 \Gamma_2 M'_{\Gamma_1} M'_{\Gamma_2} | \Gamma_1 \Gamma_2 \Gamma_3 M_{\Gamma_3} \rangle | \Gamma_1 \Gamma_2 M'_{\Gamma_1} M'_{\Gamma_2} \rangle \quad (1.5.12)$$

Os coeficientes são simétricos em Γ_1, Γ_2 se $\Gamma_1 \neq \Gamma_2$, e são consistentes com os geradores dados no Apêndice 1.b.

Para o grupo O' , eles podem ser encontrados na bibliografia deste capítulo.

Para finalizar esta seção, daremos alguns detalhes práticos referentes aos grupos aqui tratados.

Da observação das tabelas de caracteres, vemos que eles são todos reais. Isto nos leva à conclusão de que $A_\mu(R)$ e $A_\mu^*(R)$ são equivalentes. Frobenius e Schur, dividem os grupos em 3 categorias:

- Categoria 1) $A_\mu^*(R) \sim A_\mu(R)$ e equivalentes a uma representação real
- Categoria 2) $A_\mu^*(R) \sim A_\mu(R)$ mas não equivalentes a uma representação real
- Categoria 3) $A_\mu^*(R)$ não equivalente a $A_\mu(R)$ o que implica traços imaginários

Representações com $\chi(R)$ real, pertencem à categoria 1) se A_1 está contida em $[\Gamma_\mu^2]$ (esta é a razão de fixar todas nossas bases reais para O, C_{4v} e D_4). As representações com $\chi(R)$ real pertencem

com à categoria 2) se A_1 está contida em $\{\Gamma_\mu^2\}$. Do Apêndice 1. e vemos que as representações primadas (duplas) pertencem à categoria 2.

Uma característica muito importante de grupos da categoria 1) e 2) é que a unidade está contida só uma vez em Γ_μ^2 e nenhuma vez em $\Gamma_\mu \Gamma_\nu$ para $\mu \neq \nu$. Mostrar isto é simples; tínhamos achado que:

$$\chi_{\mu\nu}(R) = \chi_\mu(R) \chi_\nu(R)$$

Usando a (1.2.8) é:

$$\begin{aligned} n_{A_1} &= \frac{1}{\pi} \sum_{R \in G} \chi_\mu(R) \chi_\nu(R) \chi_{A_1}(R) \\ &= \frac{1}{\pi} \sum_{R \in G} \chi_\mu(R) \chi_\nu(R) \end{aligned} \quad (1.5.13)$$

Da (1.2.6), para as categorias 1) e 2) achamos que:

$$n_{A_1} = \delta_{\mu\nu} \quad (1.5.14)$$

e para a categoria 3), $\chi_\nu^*(R)$ é o traço de uma representação irredutível não equivalente à de traço $\chi_\nu(R)$. Portanto, a unidade está contida em $\Gamma_\nu \Gamma_\nu^*$ e não em Γ_ν^2 .

O grupo tetraédrico, é um caso típico para o qual Γ_ν e Γ_ν^* são unidimensionais e considera-se que formam uma representação E.

1.6 CÁLCULO DE ELEMENTOS DE MATRIZ

Sejam $|\Gamma_\mu M_\mu\rangle$ e $|\Gamma_\nu M_\nu\rangle$ bases para as representações Γ_μ e Γ_ν de um grupo G de ordem π . Se calculamos

$$\langle \Gamma_\mu M_\mu | \Gamma_\nu M_\nu \rangle = \langle \Gamma_\mu M_\mu | R^+ R | \Gamma_\nu M_\nu \rangle \quad (1.6.1)$$

usando a (1.2.1), somando sobre todos os R e aplicando (1.2.2) resulta:

$$\begin{aligned} & \pi \langle \Gamma_\mu M_\mu | \Gamma_\nu M_\nu \rangle = \\ & = \frac{\pi}{\lambda_\mu} \delta_{\mu\nu} \sum_{M'_\mu M'_\nu} \delta_{M_\mu M'_\mu} \delta_{M_\nu M'_\nu} \langle \Gamma_\mu M'_\mu | \Gamma_\nu M'_\nu \rangle \end{aligned} \quad (1.6.2)$$

o que mostra que elas são ortogonais se $\mu \neq \nu$. Para $\mu = \nu$, a equação anterior será nula, a menos que $M_\mu = M'_\mu$, isto é, a menos que as funções se correspondam. Nesse caso, achamos:

$$\pi \langle \Gamma_\mu M_\mu | \Gamma_\mu M_\mu \rangle = \sum_{M'_\mu} \langle \Gamma_\mu M'_\mu | \Gamma_\mu M'_\mu \rangle \quad (1.6.3)$$

o que mostra que os kets $|\Gamma_\mu M_\mu\rangle$ podem ser normalizados simultaneamente.

Vamos agora calcular o elemento de matriz

$$\langle \Gamma_1 M_1 | \epsilon_M | \Gamma_2 M_2 \rangle \quad (1.6.4)$$

onde $|\Gamma_1 M_1\rangle$ é uma função base de Γ_1 , $|\Gamma_2 M_2\rangle$ de Γ_2 e ϵ_M

transforma-se como a M-ésima componente de Γ , i.e. como $|\Gamma M\rangle$. Podemos então construir, por meio de nossos coeficientes de acoplamento, a função:

$$\begin{aligned} & |\Gamma \Gamma_2 \Gamma' M' i\rangle = \\ & = \sum_{M, M_2} \langle \Gamma \Gamma_2 M M_2 | \Gamma \Gamma_2 \Gamma' M' \rangle \epsilon_M |\Gamma_2 M_2\rangle \end{aligned} \quad (1.6.5)$$

onde i é incluído para diferenciar representações repetidas.

De (1.6.2) deduz-se que:

$$\langle \Gamma_1 M_1 | \Gamma \Gamma_2 \Gamma' M' i \rangle = \delta_{\Gamma_1 \Gamma'} \delta_{M_1 M'} \alpha_i \quad (1.6.6)$$

onde α_i independe de M' e M_1 .

Da (1.6.5) vem que $\epsilon_M |\Gamma_2 M_2\rangle =$

$$= \sum_{\Gamma', M', i} \langle \Gamma \Gamma_2 \Gamma' M' i | \Gamma \Gamma_2 M M_2 \rangle | \Gamma \Gamma_2 \Gamma' M' i \rangle \quad (1.6.7)$$

e portanto

$$\langle \Gamma_1 M_1 | \xi_M | \Gamma_2 M_2 \rangle = \sum_j \alpha_j \langle \Gamma \Gamma_2 \Gamma_1 M_1 j | \Gamma \Gamma_2 M M_2 \rangle$$

onde j varia de 1 a n , sendo n o número de véses que a Γ_1 aparece no produto $\Gamma \Gamma_2$. Em geral, $n=1$ e neste caso:

$$\langle \Gamma_1 M_1 | \xi_M | \Gamma_2 M_2 \rangle = \alpha \langle \Gamma \Gamma_2 \Gamma_1 M_1 | \Gamma \Gamma_2 M_1 M_2 \rangle \quad (1.6.8)$$

É evidente que devido às nossas relações de ortogonalidade, a equação anterior só não é nula se Γ_1 estiver contida no produto $\Gamma \Gamma_2$ ou, o que é equivalente, se Γ estiver contida no produto $\Gamma_2^* \Gamma_1$. A (1.6.8) mostra também que os elementos de matriz de ξ_M podem ser representados por um parâmetro desconhecido multiplicado pelos coeficientes de acoplamento do grupo.

Os elementos diagonais são do tipo

$$\langle \Gamma_1 M_1 | \xi_M | \Gamma_1 M_1 \rangle \quad (1.6.9)$$

Se Γ_1 é da categoria 1), suas bases podem sempre ser escolhidas reais e o conjunto de funções $f_{M_1} \xi_M f_{M_1}$ forma base para $\Gamma_1^2 \Gamma$ sendo que:

$$f_{M_1} \xi_M f_{M_1} + f_{M_1}^* \xi_M f_{M_1} \quad \text{é base para } \left[\Gamma_1^2 \right] \Gamma \quad (1.6.10)$$

$$f_{M_1} \xi_M f_{M_1} - f_{M_1}^* \xi_M f_{M_1} \quad \text{é base para } \left\{ \Gamma_1^2 \right\} \Gamma$$

$$\text{Portanto, se } \xi_M = \xi_M^* = \xi_M \quad (1.6.11)$$

encontramos que :

$$\langle f_{M_1} | \xi_M | f_{M_1} \rangle = \langle f_{M_1} | \xi_M | f_{M_1} \rangle^* = \langle f_{M_1} | \xi_M | f_{M_1} \rangle \quad (1.6.12)$$

Então, a (1.6.9) é diferente de zero para ξ_M satisfazendo as condições (1.6.11) e somente se a Γ está contida em $\left[\begin{matrix} \Gamma & 2 \\ & 1 \end{matrix} \right]$.

Dêste tipo de cálculo deduz-se que o elemento de matriz $\langle \Gamma_1 M_1 | \xi_M | \Gamma_1 M_1' \rangle$ é diferente de zero, se satisfizer qualquer das seguintes condições:

- 1) Γ_1 é da categoria 1 ; $\xi_M = \xi_M^* = \xi_M^+$; $\Gamma \subset \left[\begin{matrix} \Gamma & 2 \\ & 1 \end{matrix} \right]$
- 2) Γ_1 é da categoria 1 ; $\xi_M = -\xi_M^* = \xi_M^+$; $\Gamma \subset \left\{ \begin{matrix} \Gamma & 2 \\ & 1 \end{matrix} \right\}$
- 3) Γ_1 é da categoria 2 ; $\xi_M = \xi_M^* = \xi_M^+$; $\Gamma \subset \left\{ \begin{matrix} \Gamma & 2 \\ & 1 \end{matrix} \right\}$
- 4) Γ_1 é da categoria 2 ; $\xi_M = -\xi_M^* = \xi_M^+$; $\Gamma \subset \left[\begin{matrix} \Gamma & 2 \\ & 1 \end{matrix} \right]$

1.7 INVERSÃO TEMPORAL

A inversão temporal é outra operação de simetria a ser considerada. Vamos aqui determinar, através dela, a chamada Hamiltoniana de Spin para um dublete.

Seja ψ_a tal que

$$i \hbar \frac{\partial \psi_a}{\partial t} = H \psi_a \quad (1.7.1)$$

Chamando ψ_{-a} à função que provém da inversão temporal $t \rightarrow -t$, e levando em conta que H é invariante temporal^(*), resulta :

$$-i \hbar \frac{\partial \psi_{-a}}{\partial t} = H \psi_{-a} \quad (1.7.2)$$

Tomando o complexo conjugado de (1.7.1) temos:

$$-i \hbar \frac{\partial \psi_a^*}{\partial t} = H^* \psi_a^* \quad (1.7.3)$$

(*) Em presença de campos magnéticos, para que H seja invariante temporal, devem ser incluídas as fontes do campo.

Supondo agora que existe um operador \hat{O} tal que

$$\hat{O} H^* = H \hat{O} \quad \text{com} \quad \hat{O} \hat{O}^+ = 1 \quad (1.7.4)$$

aplicando (1.7.3) resulta:

$$-i \hbar \frac{\partial \hat{O} \psi_a^*}{\partial t} = H \hat{O} \psi_a^* \quad (1.7.5)$$

Comparando (1.7.2) com (1.7.5) vemos que :

$$\psi_{-a} = \hat{O} \psi_a^* = \hat{O} K \psi_a = \hat{\theta} \psi_a \quad (1.7.6)$$

onde K é o operador de conjugação complexa. A forma específica de $\hat{\theta}$ vai depender da forma de H através de (1.7.4) .

De (1.7.4) e (1.7.6) vemos que :

$$\langle \hat{\theta} \psi | \hat{\theta} \phi \rangle = \langle \psi | \phi \rangle \quad (1.7.7)$$

mas

$$\hat{\theta} \psi = \hat{\theta} \left(\sum_{\alpha} a_{\alpha} \psi_{\alpha} \right) = \sum_{\alpha} a_{\alpha}^* \hat{\theta} \psi_{\alpha} \quad (1.7.8)$$

e vemos que $\hat{\theta}$ é um operador anti-unitário.

Se ψ_a é autoestado de H com autovalor E_a , então

$$\psi_a(\bar{r}, t) = \psi_a(\bar{r}) \exp.(-i E_a t / \hbar) \quad (1.7.9)$$

e das (1.7.1) e (1.7.2) vemos que ψ_a e ψ_{-a} são degeneradas em energia.

Seja

$$H_0 = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\bar{p}_i^2}{2m} \right) + \sum_{i \neq j}^n \left(\frac{e^2}{|\bar{r}_i - \bar{r}_j|} \right) +$$

$$+ \sum_{i=1}^n \zeta(\bar{r}) \bar{l}_i \cdot \bar{s}_i + \sum_{i=1}^n V(\bar{r}_i) \quad (1.7.10)$$

Como tôdas as nossas representações estão dadas no espaço das coordenadas, $\bar{r}_{-a} = \bar{r}_a$ e $\bar{p}_{-a} = -\bar{p}_a$, então $\bar{l}_i^* = -\bar{l}_i$ e devemos achar um \hat{O}_0 tal que :

$$\hat{O}_\sigma \bar{s}_i^* = -\bar{s}_i \hat{O}_\sigma \quad (1.7.11)$$

Tomando

$$s_x = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} ; s_y = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} ; s_z = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

é simples verificar que :

$$\hat{O}_\sigma = 2i s_y = i \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} \quad (1.7.12)$$

e para n elétrons

$$\hat{O}_\sigma = i^n \prod_{i=1}^n (\sigma_y)_i \quad (1.7.13)$$

Portanto

$$\hat{\theta} = i^n \left[\prod_{i=1}^n (\sigma_y)_i \right] K \quad (1.7.14)$$

e então :

$$\hat{\theta}^2 = i^n \left[\prod_{i=1}^n (\sigma_y)_i \right] K i^n \left[\prod_{i=1}^n (\sigma_y)_i \right] K = (-1)^n (1.7.15)$$

Supondo agora $\hat{\theta} \psi_a = a \psi_a$ com $|a|^2 = 1$, resulta:

$$\hat{\theta}^2 \psi_a = \hat{\theta} a \psi_a = a^* \hat{\theta} \psi_a = \psi_a \quad (1.7.16)$$

que só é válido para n par. Podemos então concluir que, como ψ_a e $\hat{\theta} \psi_a$ são independentes para n ímpar, a Hamiltoniana (1.7.10), tem autofunções, no mínimo, com degenerescência dupla.

No caso em que a degenerescência é dupla, ψ_a e $\hat{\theta} \psi_a$ formam o que se chama dublete de Kramers.

Completando a Hamiltoniana H_0 com um termo Zeeman dado por :

$$\hat{H}_Z = \beta \bar{H} \cdot (\bar{L} + g_0 \bar{S}) \quad \text{com} \quad g_0 = 2,0023$$

e supondo que o estado fundamental é um dublete de Kramers, resulta:

$$\begin{aligned} & \beta \langle \hat{\theta} \psi_a | \bar{L} + g_0 \bar{S} | \hat{\theta} \psi_a \rangle \cdot \bar{H} = \\ & = \beta \langle \psi_a^* | \hat{O}_\sigma^+ (\bar{L} + g_0 \bar{S}) \hat{O}_\sigma | \psi_a^* \rangle \cdot \bar{H} \end{aligned} \quad (1.7.17)$$

e usando a (1.7.11), levando em conta que $L = -L^*$ achamos:

$$\begin{aligned} & \beta \langle \hat{\theta} \psi_a | \bar{L} + g_0 \bar{S} | \hat{\theta} \psi_a \rangle \cdot \bar{H} = \\ & = -\beta \langle \psi_a | \bar{L} + g_0 \bar{S} | \psi_a \rangle^* \cdot \bar{H} \\ & = -\beta \langle \psi_a | \bar{L} + g_0 \bar{S} | \psi_a \rangle \cdot \bar{H} \end{aligned} \quad (1.7.18)$$

Mas como $(\bar{L} + g_0 \bar{S})^+ = \bar{L} + g_0 \bar{S}$ vem que:

$$\begin{aligned} & \beta \langle \hat{\theta} \psi_a | \bar{L} + g_0 \bar{S} | \psi_a \rangle \cdot \bar{H} = \\ & = \beta \langle \psi_a^* | \hat{O}_\sigma^+ (\bar{L} + g_0 \bar{S}) | \psi_a \rangle \cdot \bar{H} \\ & = \beta \langle \psi_a^* | (\bar{L} + g_0 \bar{S})^* \hat{O}_\sigma^* | \psi_a \rangle \cdot \bar{H} \\ & = \beta \langle \psi_a | \bar{L} + g_0 \bar{S} | \hat{\theta} \psi_a \rangle^* \cdot \bar{H} \end{aligned} \quad (1.7.19)$$

Vemos então das (1.7.18) e (1.7.19) que a Hamiltoniana Zeeman, tem a forma matricial:

\hat{H}_z	ψ_a	$\hat{\theta} \psi_a$
ψ_a	a	b - ic
$\hat{\theta} \psi_a$	b + ic	-a

onde a, b e c são reais.

Do procedimento anterior vemos que a Hamiltoniana Zeeman é idêntica à matriz proveniente da forma bilinear $2(a S_z + b S_x + c S_y)$ entre as funções $|\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle$ e $|\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$. É imediato então

que as formas $\sum_{\alpha, \gamma} B_{\alpha\gamma} S_\alpha H_\gamma$ e $\sum_{\alpha, \gamma} A_{\alpha\gamma} S_\alpha I_\gamma$

podem ser usadas como operadores equivalentes (dentro do doublete fundamental) à interação Zeeman e à interação hiperfina (ver a forma do operador hiperfino no Capítulo IV, seção 2).

As formas bilineares anteriores recebem o nome de Hamiltoniana de Spin e são usadas para a interpretação de dados experimentais. Os autovalores dos tensores, são dados pelas seguintes relações:

$$\begin{aligned} g_z &= 2 \langle \psi_a | L_z + g_0 S_z | \psi_a \rangle \\ g_x &= 2 \langle \psi_a | L_x + g_0 S_x | \hat{\theta} \psi_a \rangle \end{aligned} \quad (1.7.19)$$

$$g_y = 2i \langle \psi_a | L_y + g_0 S_y | \hat{\theta} \psi_a \rangle$$

$$A_z = 2 \langle \psi_a | h_z | \psi_a \rangle$$

$$A_x = 2 \langle \psi_a | h_x | \hat{\theta} \psi_a \rangle \quad (1.7.20)$$

$$A_y = 2i \langle \psi_a | h_y | \hat{\theta} \psi_a \rangle$$

com

$$\bar{h} = P (\bar{L} - k \bar{S} + \frac{1}{7} \sum_{m=1}^n \bar{a}_m), \quad P = 2\gamma \beta \beta_N \langle r^{-3} \rangle$$

$$e \quad \bar{a}_m = 4 \bar{s}_m - (\bar{l}_m \cdot \bar{s}_m) \bar{l}_m - \bar{l}_m (\bar{l}_m \cdot \bar{s}_m)$$

Para n elétrons d .

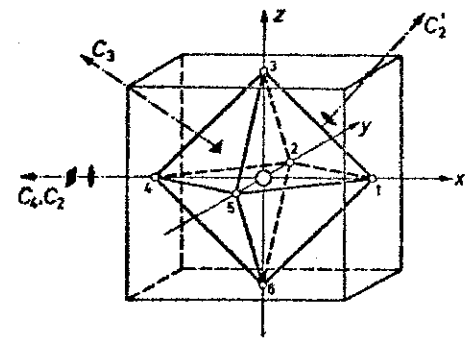
APENDICE 1

1.a Figuras Geométricas e Geradores dos Grupos

Para 0

Seja $A = C_4^Z$; $B = C_4^X$; então $A^4 = B^4 = I$

$$6 C_4 \left\{ \begin{array}{l} C_4^X = B \\ C_4^Y = A^3 B A \\ C_4^Z = A \\ (C_4^X)^{-1} = B^3 \\ (C_4^Y)^{-1} = A^3 B A \\ (C_4^Z)^{-1} = A^3 \end{array} \right.$$



$$6 C_2' \left\{ \begin{array}{l} C_2'^{xy} = A B^2 \\ C_2'^{xz} = A B A \\ C_2'^{yz} = B A^2 \\ C_2'^{x(-y)} = B^2 A \\ C_2'^{x(-z)} = B A^3 B \\ C_2'^{y(-z)} = B A^2 \end{array} \right.$$

$$3 C_2 \left\{ \begin{array}{l} C_2^X = B^2 \\ C_2^Y = A^3 B^2 A \\ C_2^Z = A^2 \end{array} \right.$$

$$8 C_3 \left\{ \begin{array}{l} C_3^{(1)} = A B \\ (C_3^{(1)})^2 = A^2 B A \\ C_3^{(2)} = B A^3 \\ (C_3^{(2)})^2 = B A^3 B A^3 \\ C_3^{(3)} = B^3 A \\ (C_3^{(3)})^2 = B^3 A B^3 A \\ C_3^{(4)} = A B^3 \\ (C_3^{(4)})^2 = A B^3 A B^3 \end{array} \right.$$

Com :

$$A^n B^2 A^n = B^2$$

$$B^n A^2 B^n = A^2$$

$$A B A = B A B$$

n inteiro

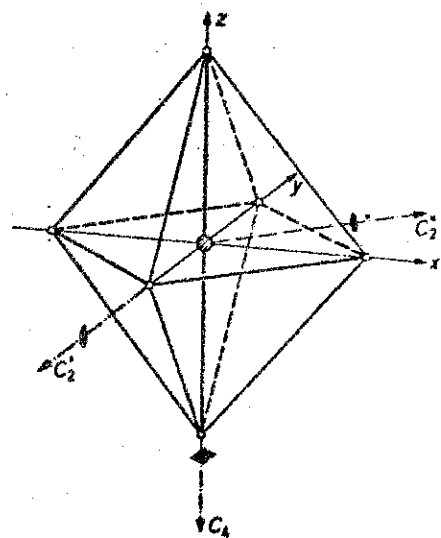
Para D_4 Geradores A e $B^2 = C$, com $A^4 = C^2 = I$

$$2 C_4 \left\{ \begin{array}{l} C_4^Z = A \\ (C_4^Z)^{-1} = A^3 \end{array} \right.$$

$$2 C_2' \left\{ \begin{array}{l} C_2'^X = C \\ C_2'^Y = C A^2 \end{array} \right.$$

$$1 C_2 \left\{ \begin{array}{l} C_2^Z = A^2 \end{array} \right.$$

$$\text{Com } A^m C = C A^{-m}$$



$$2 C_2'' \left\{ \begin{array}{l} C_2''^{(xy)} = A C \\ C_2''^{x(-y)} = C A \end{array} \right.$$

Para C_{4v} Geradores $A = C_4^Z$; $C = \sigma^{yz}$, com $A^4 = C^2 = I$

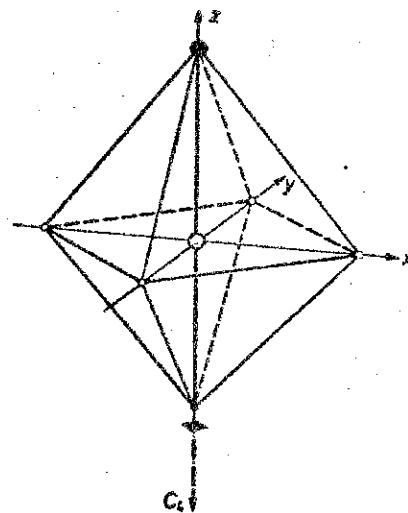
$$2 C_4 \left\{ \begin{array}{l} C_4^Z = A \\ (C_4^Z)^{-1} = A^3 \end{array} \right.$$

$$1 C_2 \left\{ \begin{array}{l} C_2^Z = A^2 \end{array} \right.$$

$$2 \sigma \left\{ \begin{array}{l} \sigma^{xz} = C A^2 \\ \sigma^{yz} = C \end{array} \right.$$

$$2 \sigma' \left\{ \begin{array}{l} \sigma^{(x+y)z} = C A \\ \sigma^{(x-y)z} = A C \end{array} \right.$$

$$\text{Com } A^m C = C A^{-m}$$



1.b Tabelas de Traços e Classificação das Funções

0	1	8 C ₃	3 C ₂	6 C ₂ '	6 C ₄	Formas bilineares
A ₁	1	1	1	1	1	r ² = x ² + y ² + z ²
A ₂	1	1	1	-1	-1	x y z
E	2	-1	2	0	0	(3z ² - r ²), √3(x ² - y ²)
T ₁	3	0	-1	-1	1	x, y, z ; L _x , L _y , L _z
T ₂	3	0	-1	1	-1	yz, zx, xy

$$\begin{aligned}
 E \theta &\rightarrow 3z^2 - r^2 & T_1 x &\rightarrow x & T_2 \xi &\rightarrow yz \\
 E \epsilon &\rightarrow \sqrt{3}(x^2 - y^2) & T_1 y &\rightarrow y & T_2 \eta &\rightarrow xz \\
 & & T_1 z &\rightarrow z & T_2 \zeta &\rightarrow xy
 \end{aligned}$$

D ₄	1	1 C ₂	2 C ₄	2 C ₂ '	2 C ₂ "	Formas bilineares	
C _{4v}	1	1 C ₂	2 C ₄	2 σ	2 σ'	D ₄	C _{4v}
A ₁	1	1	1	1	1	x ² + y ² ; z ²	x ² + y ² ; z ² ; z
A ₂	1	1	1	-1	-1	z ; L _z	x ³ y - xy ³ ; L _z
B ₁	1	1	-1	1	-1	x ² - y ² ; x y z	x ² - y ²
B ₂	1	1	-1	-1	1	xy	xy; x y z ⁿ
E	2	-2	0	0	0	x, y; yz, -zx ; L _x , L _y	y, -x; yz, -zx ; L _x , L _y

$$D_4 \begin{cases} E x \rightarrow x, y z \\ E y \rightarrow y, -z x \end{cases}$$

$$C_{4v} \begin{cases} E x \rightarrow y, y z \\ E y \rightarrow -x, -z x \end{cases}$$

	C ₄ ^z	C ₂ ^x	σ _v yz
x	y	x	-x
y	-x	-y	y
z	z	-z	z

1.b Cont.

Nota: Para a classificação, tôdas as rotações sôbre as funções, estão definidas no sentido anti-horário .

O	C_4^z	C_4^x
A_1 a_1	a_1	a_1
A_2 a_2	$-a_2$	a_2
E θ	θ	$-(1/2)\theta - (\sqrt{3}/2)\epsilon$
ϵ	$-\epsilon$	$-(\sqrt{3}/2)\theta + (1/2)\epsilon$
T_1 x	y	x
y	$-x$	z
z	z	$-y$
T_2 ξ	$-\eta$	$-\xi$
η	ξ	$-\zeta$
ζ	$-\zeta$	η
D_4 / C_{4v}	C_4^z	C_2^x / σ
A_1 a_1	a_1	a_1
A_2 a_2	a_2	$-a_2$
B_1 b_1	$-b_1$	b_1
B_2 b_2	$-b_2$	$-b_2$
E x	y	x
y	$-x$	$-y$



1.0 Representações Duplas

O'	1	R	$4 C_3$ $4 RC_3^2$	$4 C_3^2$ $4 RC_3$	$3 C_4^2$ $3 RC_4^2$	$6 C_2^1$ $6 RC_2^1$	$3 C_4$ $3 RC_4^3$	$3 C_4^3$ $3 RC_4$
E'	2	-2	1	-1	0	0	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$
E''	2	-2	1	-1	0	0	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$
U'	4	-4	-1	1	0	0	0	0

C_{4v}^1	1	R	C_4^2 RC_4^2	C_4 RC_4^3	C_4^3 RC_4	2σ $2R\sigma$	$2\sigma'$ $2R\sigma'$
D_4^1	1	R	C_4^2 RC_4^2	C_4 $2C_4^3$	C_4^3 RC_4	$2C_2^1$ $2RC_2^1$	$2C_2''$ $2RC_2''$
E'	2	-2	0	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	0
E''	2	-2	0	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	0

D_4 / C_{4v}^1	C_4^z	$C_2^x / \sigma^{yz} = PC_2^x$	
E'	α'	$(1/\sqrt{2})(1-i)\alpha'$	$-i\beta'$
	β'	$(1/\sqrt{2})(1+i)\beta'$	$-i\alpha'$
E''	α''	$(1/\sqrt{2})(-1+i)\alpha''$	$-i\beta''$
	β''	$(-1/\sqrt{2})(1+i)\beta''$	$-i\alpha''$

1.d Tabelas de Produtos de Representações

O'	A_1	A_2	E	T_1	T_2	E'	E''	U'
A_1	A_1	A_2	E	T_1	T_2	E'	E''	U'
A_2	A_1	A_2	E	T_1	T_2	E'	E''	U'
E	A_1	A_2	E	T_1	T_2	E'	E''	U'
T_1	A_1	A_2	E	T_1	T_2	E'	E''	U'
T_2	A_1	A_2	E	T_1	T_2	E'	E''	U'
E'	A_1	A_2	E	T_1	T_2	E'	E''	U'
E''	A_1	A_2	E	T_1	T_2	E'	E''	U'
U'	A_1	A_2	E	T_1	T_2	E'	E''	U'

D_1'	A_1	A_2	B_1	B_2	E	E'	E''
A_1	A_1	A_2	B_1	B_2	E	E'	E''
A_2	A_1	A_2	B_1	B_2	E	E'	E''
B_1	B_1	B_2	A_1	A_2	E	E'	E''
B_2	B_1	B_2	A_1	A_2	E	E'	E''
E	E	E'	E''	$A_1 + A_2 + B_1 + B_2$	$E + E'$	$E + E'$	$E + E''$
E'	E'	E''	E'	$A_1 + A_2 + B_1 + B_2$	$E + E'$	$E + E'$	$E + E''$
E''	E''	E'	E''	$A_1 + A_2 + B_1 + B_2$	$E + E'$	$E + E'$	$E + E''$

Nota: A tabela para C'_{4v} é a mesma correspondente a D'_4 .

1.e Decomposição do Quadrado das Representações nas PartesSimétrica e Anti-simétrica

O'		
Γ	$[\Gamma^2]$	$\{\Gamma^2\}$
A_1	A_1	-
A_2	A_1	-
E	$A_1 + E$	A_2
T_1	$A_1 + E + T_2$	T_1
T_2	$A_1 + E + T_2$	T_1
E'	T_1	A_1
E''	T_1	A_1
U'	$A_2 + 2T_1 + T_2$	$A_1 + E + T_2$

D'_4 / C'_{4v}		
Γ	$[\Gamma^2]$	$\{\Gamma^2\}$
A_1	A_1	-
A_2	A_1	-
B_1	A_1	-
B_2	A_1	-
E	$A_1 + B_1 + B_2$	A_2
E'	$A_2 + E$	A_1
E''	$A_2 + E$	A_1

1.f Coefficientes de Acoplamento para D_4 e C_{4v}

$A_2 \times E$	E	
	α	β
$a_2 \alpha$	0	-1
$a_2 \beta$	1	0

$B_1 \times E$	E	
	α	β
$b_1 \alpha$	1	0
$b_1 \beta$	0	-1

$B_2 \times E$	E	
	α	β
$b_2 \alpha$	0	1
$b_2 \beta$	1	0

$E' \times E'$	A_1	A_2	E	
	a_1	a_2	α	β
$\alpha' \alpha'$	0	0	$1/\sqrt{2}$	$-1/\sqrt{2}$
$\alpha' \beta'$	$1/\sqrt{2}$	$1/\sqrt{2}$	0	0
$\beta' \alpha'$	$-1/\sqrt{2}$	$1/\sqrt{2}$	0	0
$\beta' \beta'$	0	0	$-1/\sqrt{2}$	$-1/\sqrt{2}$

$E'' \times E''$	A_1	A_2	E	
	a_1	a_2	α	β
$\alpha'' \alpha''$	0	0	$1/\sqrt{2}$	$-1/\sqrt{2}$
$\alpha'' \beta''$	$1/\sqrt{2}$	$1/\sqrt{2}$	0	0
$\beta'' \alpha''$	$-1/\sqrt{2}$	$1/\sqrt{2}$	0	0
$\beta'' \beta''$	0	0	$-1/\sqrt{2}$	$-1/\sqrt{2}$

$E \times E$	A_1	A_2	B_1	B_2
	a_1	a_2	b_1	b_2
$\alpha \alpha$	$1/\sqrt{2}$	0	$1/\sqrt{2}$	0
$\alpha \beta$	0	$1/\sqrt{2}$	0	$1/\sqrt{2}$
$\beta \alpha$	0	$-1/\sqrt{2}$	0	$1/\sqrt{2}$
$\beta \beta$	$1/\sqrt{2}$	0	$-1/\sqrt{2}$	0

$E' \times E''$	B_1	B_2	E	
	b_1	b_2	α	β
$\alpha' \alpha''$	0	0	$1/\sqrt{2}$	$1/\sqrt{2}$
$\alpha' \beta''$	$1/\sqrt{2}$	$1/\sqrt{2}$	0	0
$\beta' \alpha''$	$-1/\sqrt{2}$	$1/\sqrt{2}$	0	0
$\beta' \beta''$	0	0	$-1/\sqrt{2}$	$1/\sqrt{2}$

1.f Cont.

	E'		
$A_2 \times E'$	α'	β'	
$a_2 \alpha'$	1	0	
$a_2 \beta'$	0	-1	

	E''		
$B_1 \times E'$	α''	β''	
$b_1 \alpha'$	1	0	
$b_1 \beta'$	0	1	

	E''		
$B_2 \times E'$	α''	β''	
$b_2 \alpha'$	1	0	
$b_2 \beta'$	0	-1	

	E''		
$A_2 \times E''$	α''	β''	
$a_2 \alpha''$	1	0	
$a_2 \beta''$	0	-1	

	E'		
$B \times E''$	α'	β'	
$b_1 \alpha''$	1	0	
$b_1 \beta''$	0	1	

	E'		
$B_2 \times E''$	α'	β'	
$b_2 \alpha''$	1	0	
$b_2 \beta''$	0	-1	

	E'		E''	
$E \times E'$	α'	β'	α''	β''
$\alpha \alpha'$	0	$1/\sqrt{2}$	0	$1/\sqrt{2}$
$\alpha \beta'$	$1/\sqrt{2}$	0	$1/\sqrt{2}$	0
$\beta \alpha'$	0	$-1/\sqrt{2}$	0	$1/\sqrt{2}$
$\beta \beta'$	$1/\sqrt{2}$	0	$-1/\sqrt{2}$	0

	E'		E''	
$E \times E''$	α'	β'	α''	β''
$\alpha \alpha''$	0	$1/\sqrt{2}$	0	$1/\sqrt{2}$
$\alpha \beta''$	$1/\sqrt{2}$	0	$1/\sqrt{2}$	0
$\beta \alpha''$	0	$1/\sqrt{2}$	0	$-1/\sqrt{2}$
$\beta \beta''$	$-1/\sqrt{2}$	0	$1/\sqrt{2}$	0

BIBLIOGRAFIA I

The Theory of Transition Metal Ion , J.S. Griffith , Cambridge
(1961) .

Operator Methods in Ligand Field Theory , H. Watanabe , Pren -
tice Hall (1966) .

Group Theory , M. Hamermesh , Addison Wesley (1964) .

Group Theory , E.P. Wigner , Academic Press (1959) .

Group Theory in Quantum Mechanics , V. Heine , Pergamon Press
(1960) .

Special Relativity and Quantum Mechanics , F.R. Halpern , Pren
tice Hall (1968) .

Quantum Mechanics , A.S. Davydov , Pergamon Press (1965) .

CAPITULO II

APROXIMAÇÕES

2.1 INTRODUÇÃO

A Hamiltoniana do íon complexo, desprezando a interação com a rede^(*), a interação spin-órbita^(**) e termos de ordem superior a esta interação, pode ser escrita da seguinte maneira :

$$H = \sum_{i=1}^N (\bar{p}_i^2 / 2m) + \sum_{i=1}^N (V_M(r_i) + \sum_{j=1}^n V_{Lj}(\bar{r}_i)) + \sum_{k>m}^N (e^2 / |\bar{r}_k - \bar{r}_m|) \quad (2.1.1)$$

onde N inclui os elétrons do íon central (metal) e os dos ligantes; $V_M(r_i)$ e $V_{Lj}(\bar{r}_i)$ são os potenciais coulombianos correspondentes ao núcleo do metal e ao j-ésimo ligante, respectivamente.

Para o íon $\text{Co}(\text{CN})_5^{3-}$, $N = 95$ e o último termo, que corresponde à repulsão eletrostática entre pares de elétrons, é somado sobre 4.695 pares .

Evidentemente, frente a tão grande Hamiltoniana, estamos obrigados a fazer uso de aproximações .

Supondo que as funções estão muito concentradas ao redor de seus núcleos respectivos, é possível considerar a influ-

(*) Ela é responsável pelas propriedades anti-ferromagnéticas destes compostos, mas as temperaturas de transição são muito baixas .

(**) Para sólidos e líquidos, as larguras de linha nos espectros óticos, são da ordem de 3.000 cm^{-1} , enquanto que a constante spin-órbita para a primeira série de transição varia entre 400 e 800 cm^{-1} .

ência dos ligantes sobre os elétrons do íon central, como sendo um potencial eletrostático, que satisfaz a equação de Laplace no volume onde as autofunções do metal, são significativamente não nulas.

Considerando o metal como esféricamente simétrico, é simples, ainda que trabalhoso, mostrar que os elementos de matriz de qualquer operador a um elétron, e de operadores a dois elétrons que comutam com L_z e S_z , não são afetados pela não inclusão das funções de onda correspondentes às camadas completas na função determinantal (*).

Estas aproximações levam à teoria do campo cristalino que, historicamente, foi a primeira a considerar os ligantes como cargas pontuais.

Evidentemente, a chamada aproximação de campo central (que consiste em desprezar as contribuições das camadas completas) precisa ser reformulada já que o sistema não é esféricamente simétrico. A sua reformulação nos leva a um campo coulombiano "quântico" das camadas internas (devido a termos de "exchange") mais o potencial eletrostático dos ligantes. Todavia, devido à não ortogonalidade entre as funções do metal e dos ligantes, não é válida a equação de Laplace, e é de se esperar que apareçam importantes contribuições à energia, provenientes de alguns termos de repulsão eletrostática do tipo elétron metal-elétron ligante. Assim sendo, é mais lógico apresentar as autofunções a um elétron, como combinações lineares de uma função do metal com uma combinação linear de funções dos ligantes da mesma simetria. Os coeficientes da combinação linear se variam, a fim de determinar a energia mínima.

Este método recebe o nome de LCAO-MO (linear combina-

(*) Na verdade, os elementos diagonais diferem de um termo constante, dentro de uma configuração.

tion of atomic orbitals-molecular orbitals) e é conhecido também como "Aproximação de Campo Ligante". Ele dá conta qualitativa e semi-quantitativamente de efeitos como transferência de cargas, "back donation" e outros. Mas se o aplicarmos a configurações, aparecem inconsistências difíceis de corrigir.

Tomando o nosso caso como exemplo será mais fácil explicar essa incoerência: quando construímos as autofunções a um elétron para $\text{Co}(\text{CN})_5^{3-}$, as funções radiais irão corresponder a soluções da Hamiltoniana de Hartree-Fock para Co^{2+} e CN^- , mas os termos excitados provenientes da transferência de um elétron de um CN^- para o metal, nos levam a Co^+ , um CN e $4(\text{CN})^-$, e portanto as nossas funções radiais, neste caso, são inadequadas.

Esta falta de consistência para configurações, nos leva a tentar um desenvolvimento chamado CI (configuration interaction) no qual, as funções determinantis são aproximadas por um método de Heitler e London. Este método, vai nos levar a uma situação em que cada determinante da série "gera sua própria Hamiltoniana de Hartree-Fock" e, portanto, o cálculo dos níveis de energia é feito com uma melhor aproximação.

Nesta tese, devido à grande complicação que aparece quando tentamos usar o método anterior nos cálculos numéricos, ele só será usado como modelo teórico para justificar nossas aproximações.

2.2 MÉTODO LCAO-MO

Chamando ϕ a uma função do metal e χ a uma combinação linear de autofunções do ligante, de mesma simetria (*), nossa função de prova será:

(*) No Apêndice 2.a, apresentamos os sistemas de coordenadas para o metal e os ligantes de nosso sistema penta-coordenado e na parte b, as simetrias das combinações lineares para ele.

$$\psi = \alpha \phi + \beta \chi \quad \text{com} \quad S = \langle \phi | \chi \rangle \quad (2.2.1)$$

e sua normalização é :

$$\langle \psi | \psi \rangle = \alpha^2 + \beta^2 + 2\alpha\beta S = 1 \quad (2.2.2)$$

Chamando h à Hamiltoniana de Hartree-Fock, a energia para a função dada resulta:

$$W = \langle \psi | h | \psi \rangle = \alpha^2 \langle \phi | h | \phi \rangle + \beta^2 \langle \chi | h | \chi \rangle + 2\alpha\beta \langle \phi | h | \chi \rangle \quad (2.2.3)$$

Variando α e β a fim de que a equação anterior seja estacionária, levando em conta a (2.2.2) e chamando

$$W_1 = \langle \phi | h | \phi \rangle, \quad W_2 = \langle \chi | h | \chi \rangle, \quad W_{12} = \langle \phi | h | \chi \rangle$$

resulta:

$$\begin{aligned} \alpha W_1 + \beta W_{12} &= (\alpha + \beta S) W \\ \alpha W_{12} + \beta W_2 &= (\alpha S + \beta) W \end{aligned} \quad (2.2.4)$$

equações que têm duas raízes W_a, W_b com $W_a > W_1$ e $W_2 > W_b$ cujas expressões, para $W_1 > W_2$ são :

$$\begin{aligned} W_a &= W_1 + \frac{(\beta_a / \alpha_a)^2}{1 - (\beta_a / \alpha_a)^2} (W_1 - W_2) \\ W_b &= W_2 - \frac{(\alpha_b / \beta_b)^2}{1 - (\alpha_b / \beta_b)^2} (W_1 - W_2) \end{aligned} \quad (2.2.5)$$

Onde (α_a, β_a) e (α_b, β_b) são os pares de parâmetros que satisfazem as (2.2.4) e onde é necessário que $(\alpha_a / \beta_a)^2 > 1$ e que $(\alpha_b / \beta_b)^2 < 1$ para que seja válida a suposição de que $W_a > W_b$.

Portanto, re-definindo os parâmetros de tal maneira que

$$\lambda = - \left(\beta_a / \alpha_a \right) \quad \text{e} \quad \gamma = \left(\alpha_b / \beta_b \right) \quad , \quad \text{resulta :}$$

$$\psi^a = N_a^{-1/2} (\phi - \lambda \chi) \quad (2.2.6)$$

$$\psi^b = N_b^{-1/2} (\chi + \gamma \phi)$$

com
$$N_a = 1 - 2\lambda S + \lambda^2 \quad (2.2.7)$$

$$N_b = 1 + 2\lambda S + \gamma^2$$

Do raciocínio anterior vem que $\lambda^2 < 1$ e $\gamma^2 < 1$; ψ^a é chamada anti-ligante e ψ^b ligante.

A condição de ortogonalidade agora é $\langle \psi^a | \psi^b \rangle = 0$, que nos leva a

$$\lambda = (S + \gamma) / (1 + \gamma S) \quad (2.2.8)$$

Tomando $W_{12} / (W_1 - W_2)$, S , γ e λ muito menores que 1, temos :

$$\lambda = S + \gamma \quad (2.2.9)$$

$$\gamma = - \frac{\langle \phi | h | \phi \rangle - S \langle \chi | h | \chi \rangle}{\langle \phi | h | \phi \rangle - \langle \chi | h | \chi \rangle} \quad (2.2.10)$$

$$\lambda = - \frac{\langle \phi | h | \phi \rangle - S \langle \phi | h | \chi \rangle}{\langle \phi | h | \phi \rangle - \langle \chi | h | \chi \rangle} \quad (2.2.11)$$

Note-se que se supomos $\gamma = 0$, a condição de ortogonalidade nos leva a $\lambda = S$, i.e. as funções anti-ligantes não estão completamente localizadas no metal ainda que as ligantes estejam completamente localizadas nos vizinhos mais próximos.

No que se refere ao cálculo da diferença de energia entre as representações E e T_2 (a que pertencem os Y_2^m) no grupo O e que chamaremos $\Delta \approx 10 Dq$, tem sido realizada uma série de trabalhos com o composto NiF_3K onde aparecem sérias inconsistên -

cias tratando-se de configurações. Consideramos então necessária uma revisão histórica dos trabalhos mais importantes.

S. Sugano e R.G. Shulman⁽¹⁾ fizeram um cálculo para Δ , achando o valor 6.280 cm^{-1} com um Δ experimental de 7.250 cm^{-1} . Posteriormente, Watson e Freeman⁽²⁾ criticaram o método teórico, alegando que os orbitais anti-ligantes sempre têm seus orbitais ligantes completos, pelo que se eliminam uma grande quantidade de elementos de matriz; devido a isto, os autores chegaram à conclusão de que as contribuições mais importantes provêm de níveis ligantes, com os anti-ligantes correspondentes desocupados. Mas a concordância entre os dados experimentais e teóricos é muito fraca, e só foi melhorada por J. Hubbar e outros⁽³⁾, usando o método CI que trataremos na seção seguinte.

Apesar disto, o método LCAO é intuitivo no que se refere à determinação do comportamento dos compostos. Assim sendo, daremos aqui um par de exemplos de especial interesse para nós.

No Capítulo III, veremos que a interação dipolar elétrica, é responsável pela quase totalidade das transições observadas nos espectros óticos. A não conservação da paridade é responsável da baixa intensidade das transições d-d.

Chamando ϕ a alguma combinação linear de funções d, e x a outra de elétrons p dos ligantes, podemos construir com o método LCAO, as seguintes funções:

$$\psi^b = N_b^{-1/2} (x_1 - \gamma \phi_1) \quad (2.2.12)$$

$$\psi^a = N_a^{-1/2} (\phi_2 + \lambda x_2) \quad (2.2.13)$$

onde ψ^b descreve um estado ligante completo e ψ^a um anti-ligante desocupado. O elemento de matriz da transição dipolar elétrica

(1) S. Sugano and R.G. Shulman, Phys. Rev., 130, 517 (1963)

(2) R.E. Watson and A.J. Freeman, Phys. Rev., 134, A 1526 (1964)

(3) J. Hubbar, D.E. Rimmer and R.F. Hopgood, Proc. Phys. Soc., 88, 13 (1966)

ca resulta:

$$\langle \psi^a | D | \psi^b \rangle \cong N_a^{-1/2} N_b^{-1/2} \langle \phi_2 | D | \chi_1 \rangle \quad \text{com} \quad D = \sum_j e r_j$$

e vemos que a regra da não conservação da paridade é válida para ele. Este tipo de transições, de paridade permitida, chama-se transferência de carga, geralmente responsável pela cor dos complexos.

Outro problema interessante, resolvido qualitativamente pelo LCAO é a "back donation". Enquanto que $6 F^-$ dão um $\Delta_{\text{exp.}} = 14.000 \text{ cm}^{-1}$, 6CN^- dão 35.000 cm^{-1} para o mesmo íon central de Fe^{3+} . Desde o ponto de vista do modelo de carga pontual, estes valores são incoerentes já que as distâncias são aproximadamente as mesmas. Usando LCAO, a interpretação é simples. Por exemplo, para um campo octaédrico, teremos o seguinte esquema de níveis:

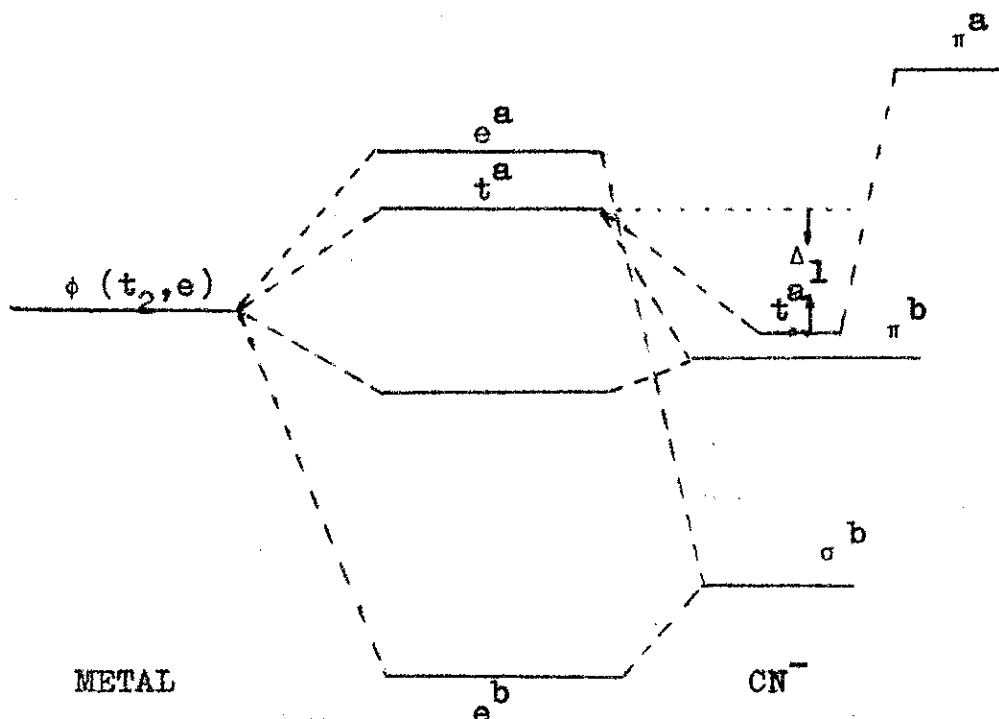


Figura II.1

O desenho mostra que para o orbital anti-ligante com π^b e ligante com π^a dos CN^- , cuja expressão seria

$$\psi = N^{-1/2} (\phi - \lambda \pi^a + \gamma \pi^b),$$

a diferença de energia $\Delta = E(e^a) - E(t^a)$ foi incrementada em um Δ_1 . Por isto, é de se esperar um forte incremento na diferença de energia para ligantes com orbitais π^a perto dos π^b , como é o caso de CN^- , CO e NO^+ .

Complexo	$\Delta \text{ Kcm}^{-1}$
$\text{Cr}(\text{CO})_6$	34.15
$\text{Mo}(\text{CO})_6$	34.15
$\text{W}(\text{CO})_6$	34.7
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	35.00
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	33.80
$\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$	34.80
$\text{Ru}(\text{CN})_6^{4-}$	33.80

Tabela II.1

O mecanismo é tão importante que, para complexos octaédricos, se acham deltas muito semelhantes (Ver Tabela II.1), apesar de que deveríamos esperar que Δ fôsse dependente da carga do metal, como acontece por exemplo para $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ com $\Delta = 10.400 \text{ cm}^{-1}$ e $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ com $\Delta = 14.300 \text{ cm}^{-1}$.

2.3 MÉTODO DE INTERAÇÃO DE CONFIGURAÇÕES

Vamos escrever o estado fundamental do composto $\text{Co}(\text{CN})_5^{3-}$ na aproximação LCAO-MO, supondo para o metal uma função de onda determinantal dada por

$$|e_x^2 e_y^2 b_2^2 a_1^+|.$$

Para os cianetos, vamos considerar somente os níveis p, i.e., os $\pi(p_x, p_y)$ e $\sigma(p_z)$.

O estado fundamental, supondo que os orbitais ligantes estão mais baixos em energia do que os do metal, e utilizando o Apêndice 2.b, resulta:

$$\begin{aligned} \psi_0 = & | e_x^2 e_y^2 b_2^2 a_1^+ \left\{ \frac{1}{2}(\sigma_1 - \sigma_2 + \sigma_3 - \sigma_4) + \gamma_1 b_1 \right\}^2 \left\{ \frac{1}{2}(\pi_1^v - \pi_2^v + \right. \\ & \left. + \pi_3^v - \pi_4^v) + \gamma_2 b_1 \right\}^2 \left\{ \frac{1}{2}(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4) + \gamma_3 a_1 \right\}^- (\sigma_1 + \\ & \left. + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4)^+ (\sigma_1 - \sigma_3)^2 (\sigma_2 - \sigma_4)^2 (\pi_1^v - \pi_3^v)^2 (\pi_2^v - \pi_4^v)^2 \times \\ & \times (\pi_2^h - \pi_4^h)^2 (\pi_1^h - \pi_3^h)^2 (\sigma_5 + \gamma_4 a_1)^- \sigma_5^+ (\pi_1^h - \pi_2^h + \pi_3^h - \pi_4^h)^2 \times \\ & \times \left\{ \frac{1}{2}(\pi_1^h + \pi_2^h + \pi_3^h + \pi_4^h) + \gamma_5 a_1 \right\}^- (\pi_1^h + \pi_2^h + \pi_3^h + \pi_4^h)^+ \times \\ & \times (p_5^x)^2 (p_5^y)^2 (\pi_1^h + \pi_2^h + \pi_3^h + \pi_4^h)^2 | \end{aligned} \quad (2.3.1)$$

A equação anterior mostra dois fatos importantes: primeiro, o desenvolvimento de ψ_0 em determinantes simples resulta num enorme número de termos e, portanto, é de esperar-se uma convergência lenta, para um método de aproximação por determinantes simples, como é o CI. Desenvolvendo ψ_0 nesses determinantes, encontramos termos do tipo

$$\psi_0 = | e_x^2 e_y^2 b_2^2 a_1^+ \sigma_1^2 \sigma_2^2 \sigma_3^2 \sigma_4^2 | \quad (2.3.2)$$

e também

$$\psi_0(\sigma_1^- + a_1^-) = | e_x^2 e_y^2 b_2^2 a_1^+ \sigma_1^+ \sigma_2^2 \sigma_3^2 \sigma_4^2 | \quad (2.3.3)$$

A função $\psi_0(\sigma_1^- + a_1^-)$ mostra a falta de precisão do método LCAO-MO no cálculo de energias de transferência de carga, já que a (2.3.3) representa o sistema $Co^+(CN)(CN)^-$ e as funções radiais são evidentemente diferentes das do Co^{2+} e $(CN)^-$, usadas no método.

Pode-se descrever o método CI como sendo uma aproximação por uma série de termos, que são a solução do problema quando os ligantes não interagem entre si.

Se ϕ_i^M é uma autofunção de uma camada incompleta do metal, e χ_0^α a autofunção do estado fundamental do α -ésimo CN^- , a autofunção que descreve os níveis mais baixos será :

$$\psi = \sum_i \xi_i \phi_i \quad (2.3.4)$$

$$\text{onde } \phi_i = A \phi_i^M \prod_{\alpha=1}^5 \chi_0^\alpha \quad (2.3.5)$$

sendo A o operador que anti-simetriza a função de onda para todos os elétrons.

Para achar a descrição do estado fundamental, vamos minimizar ψ variando os ξ_i , o que nos leva a :

$$\sum_j (\langle i | H | j \rangle - E \langle i | j \rangle) \xi_j = 0 \quad (2.3.6)$$

onde H é a Hamiltoniana dada por (2.1.1) . Substituindo (2.3.5) em (2.3.6), achamos :

$$\sum_j \left[(E_i + 5 E_{CN^-} - E) \delta_{ij} + \langle \phi_i^M | V_{ion} | \phi_j^M \rangle \right] \xi_j = 0 \quad (2.3.7)$$

onde E_i é a energia do estado ϕ_i^M , E_{CN^-} é a energia dos CN^- e

$$V_{ion} = \sum_p \sum_{\alpha=1}^5 \left[\left(\frac{e^2}{|\vec{r}_p - \vec{R}_\alpha|} \right) + V_k^\alpha(r_p) + V_{ex}^\alpha(r_p) + V_{ort}^\alpha(r_p) \right] \quad (2.3.8)$$

O primeiro termo desta equação, representa a aproximação de campo cristalino. Em $V_k^\alpha(r_p)$ temos agrupado não só os termos coulombianos de repulsão metal-ligante, mas também aqueles que provêm das camadas cheias agindo sobre os elétrons das camadas incompletas. $V_{ex}^\alpha(r_p)$ agrupa os termos eletrostáticos não clássicos, que são os de intercâmbio (exchange), mas nêle deveriam ser in -

cluídos também os das camadas completas. $V_{ort}(r_p)$ contém termos do tipo $V_s^{(1)}$ e $V_s^{(2)}$ da referência 2 dada na página 44.

Note-se que nossas funções ϕ_i^M são consideradas diagonais em relação à repulsão eletrostática entre pares de elétrons do metal. Isto vem da referência 3 dada na página 44, segundo a qual, as ϕ_i^M são autofunções que representam a configuração d^n , desprezando as configurações $3d^{n-1}4s$, $3d^{n-1}4p$, $3d^{n-1}4d$, etc. No fim desta parte, vamos discutir a sua inclusão.

Na realidade, V_{ion} teria o sentido de um potencial geral proveniente dos ligantes. O seu cálculo para $NiF_3 K^{(*)}$ dá $\Delta = 2.182 \text{ cm}^{-1}$, valor que acha-se muito perto do teórico para o campo cristalino, e que foi calculado por Polder^(**) dando $\Delta = 2.760 \text{ cm}^{-1}$. Como pode ver-se, a coincidência com o valor experimental $\Delta = 7.250 \text{ cm}^{-1}$, é muito fraca.

A fim de melhorar a descrição do estado fundamental, incluímos termos do tipo:

$$\phi_{ij}^\alpha = A \bar{\phi}_i^M \bar{\chi}_j^\alpha \prod_{\beta \neq \alpha} \chi_o^\beta \quad (2.3.9)$$

onde $\bar{\phi}_i^M$ é a função do i -ésimo estado excitado de Co^+ e $\bar{\chi}_j^\alpha$ é a função do j -ésimo estado excitado do CN.

Expressando agora nosso estado fundamental como

$$\psi = \sum_i \xi_i \phi_i + \sum_\alpha \sum_{ij} a_{ij}^\alpha \phi_{ij}^\alpha \quad (2.3.10)$$

a determinação dos coeficientes pelo método variacional, nos leva a :

(*) Referência 3 da página 44

(**) Polder, D. Physica 9, 709 (1942)

$$\sum_j \langle i | H - E | j \rangle \xi_j + \sum_{\alpha} \sum_{jk} \langle i | H - E | jk\alpha \rangle a_{jk}^{\alpha} = 0 \quad (2.3.11)$$

$$\sum_i \langle jk\alpha | H - E | i \rangle \xi_i + \sum_{\beta} \sum_{q,m} \langle jk\alpha | H - E | qm\beta \rangle a_{qm}^{\beta} = 0 \quad (2.3.12)$$

onde E corresponde à solução não trivial .

Tomando até primeira ordem nos parâmetros a_{qm}^{β} , o último elemento de matriz da (2.3.12), deve-se aproximar em ordem zero, e de (2.3.9), achamos que :

$$\langle jk\alpha | H - E | qm\beta \rangle = \delta_{\alpha\beta} \delta_{km} \delta_{jq} \{ E(jk\alpha) - E \} \quad (2.3.13)$$

$$\text{onde} \quad E(jk\alpha) = \langle jk\alpha | H | jk\alpha \rangle \quad (2.3.14)$$

Usando agora a (2.3.13) em (2.3.12), resulta :

$$a_{jk}^{\alpha} = - \sum_i \frac{\langle jk\alpha | H - E | i \rangle}{E(jk\alpha) - E} \xi_i \quad (2.3.15)$$

Substituindo em (2.3.11) temos:

$$\sum_j \left\{ \langle i | H - E | j \rangle + \sum_{kq\alpha} \frac{\langle i | H - E | kq\alpha \rangle \langle kq\alpha | H - E | j \rangle}{E(kq\alpha) - E} \right\} \xi_j = 0 \quad (2.3.16)$$

e para \forall resulta :

$$\psi = \sum_i \xi_i \left\{ \phi_i - \sum_{jk\alpha} \frac{\langle jk\alpha | H - E | i \rangle}{E(kq\alpha) - E} \phi_{kq}^\alpha \right\}$$

É conveniente então, re-escrever a (2.3.16) na forma :

$$\sum_j \left(\langle i | H' | j \rangle - E \langle i | j \rangle \right) \xi_j = 0$$

onde agora a nova Hamiltoniana H' , em primeira ordem nos parâmetros de covalência é :

$$H' = H - \sum_{kq\alpha} \frac{(H - E) | kq\alpha \rangle \langle kq\alpha | (H - E)}{E(kq\alpha) - E}$$

H' representa novamente uma Hamiltoniana efetiva para os elétrons da camada incompleta, mas como ela depende de E , que é a energia do estado que estamos calculando, apresenta a particularidade de que os nossos parâmetros do campo ligante, vão ser diferentes para cada estado, ainda dentro da mesma configuração.

Na prática, é possível desprezar as variações de energia dentro da configuração, devido a que os $E(kq\alpha)$ são muito maiores que elas. Isto indica que é possível descrever o efeito dos ligantes, por meio de parâmetros desconhecidos que representam as diferenças de energia entre as representações irreduzíveis a que pertencem os $3d$ num grupo $G^{(*)}$. Portanto, por exemplo para $3d$ no grupo C_{4v} , temos o esquema da Figura II.2 .

(*) Na realidade, o número de parâmetros é igual ao número de representações irreduzíveis menos um, já que só estamos interessados em transições entre estados de uma configuração .

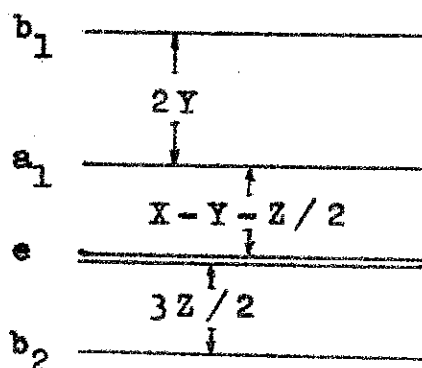


Figura II.2

Do visto até aqui, parece que o método CI é o caminho indicado para resolver este tipo de Hamiltonianas. O primeiro problema prático é a sua lenta convergência, devido ao enorme número de determinantes que devem ser incluídos para achar o verdadeiro mínimo de energia. Isto leva a que, na prática, os erros acumulados num tratamento completo sejam tão importantes, que igualem às diferenças de energia. Outro problema se apresenta devido a que o tratamento para uma molécula livre não é igual à - quele para moléculas num cristal. Como exemplo disto, vejamos o NiF_3K , calculado por Hubbard e outros.

A energia devida à expansão das funções na passagem de Ni^{2+} para Ni^+ , e a correção pela repulsão eletrostática, somam um valor de -0.667 AU. Somando ainda a energia necessária para ionizar um F^- (0.133 AU), resulta um $\Delta E = -0.534$ AU, valor que mostra que a molécula não seria estável como livre. É evidente que as outras partes da rede contribuem com um potencial que, aproximado por um potencial de Madelung, leva a um valor de 0.520 AU para um elétron do Ni, e 0.476 AU para o buraco que resulta no F^- . Isto nos dá um valor de 0.609 AU para tirar um elétron do F^- e leva-lo ao Ni, ganhando -0.147 de energia de liga-

ção, o que resulta numa variação de 0.462 AU .

Esta variação deve ser ainda corrigida, devido ao fato de que o sistema $Ni^+ F 5(F^-)$ possui um dipolo elétrico que polariza a rede, e a sua energia pode ser estimada como sendo :

$$- \sum_j \alpha_1 E_1^2 \quad \text{onde } \alpha_1 \text{ é a polarizabilidade do } i\text{-ésimo elemento da rede, e } E_1 \text{ é o campo elétrico nesse lugar.}$$

Calculando isto chegamos a um valor de - 0.167 AU, que resulta numa variação total de 0.295 AU para a transferência de um elétron do F^- ao Ni^{2+} .

Calculando desta forma os $E(kq \alpha) - E$, chega-se a $\Delta = 5.400 \text{ cm}^{-1}$, sendo que o valor experimental é $\Delta = 7.250 \text{ cm}^{-1}$.

Este cálculo, admite uma profunda crítica, pois é feito com base num modelo estático, sendo óbvio que o estado ionizado, deverá decair novamente. Isto leva a que, se a vida média neste tipo de estados é menor do que o tempo que levaria para atingir esta arrumação, o cálculo representa só um limite superior .

E. Simánek e outros^(*), mostraram que a inclusão de configurações como $d^{n-1}4d$ e $d^{n-1}5d$, deveria usar-se a fim de melhorar o cálculo, mas nenhuma tentativa tem sido feita neste sentido até o presente.

Evidentemente, este Capítulo não pretende ser uma descrição completa de todos os métodos usados no cálculo de moléculas. Muitos outros podem ser encontrados na bibliografia do tema e naquela dada no fim do capítulo, onde incluimos alguns dos mais modernos textos sobre o assunto.

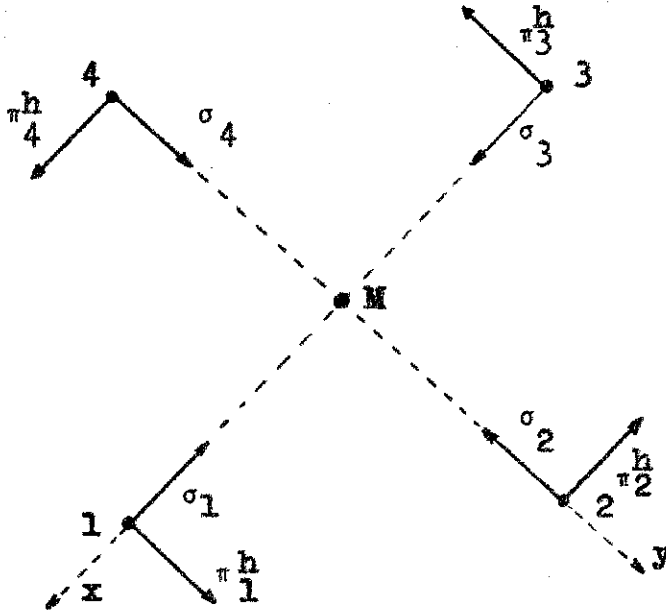
(*) E. Simánek, Z. Sroubek and M. Tachiki, J. Phys. Soc., Japan, 22, 547, (1967) .

^
APENDICE 2

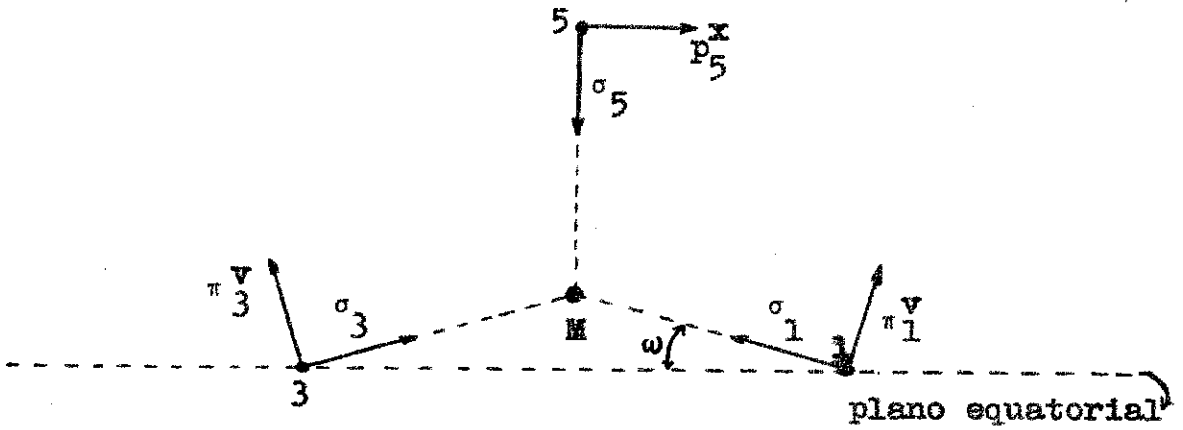
2.a Classificação das funções e sistema de coordenadas para os ligantes

	C_4^z	σ_{yz}		C_4^z	σ_{yz}
σ_1	σ_2	σ_3	π_1^v	π_2^v	π_3^v
σ_2	σ_3	σ_2	π_2^v	π_3^v	π_2^v
σ_3	σ_4	σ_1	π_3^v	π_4^v	π_1^v
σ_4	σ_1	σ_4	π_4^v	π_1^v	π_4^v

	C_4^z	σ_{yz}		C_4^z	σ_{yz}
π_1^h	π_2^h	$-\pi_3^h$	p_x	p_y	$-p_x$
π_2^h	π_3^h	$-\pi_2^h$	p_y	$-p_x$	p_y
π_3^h	π_4^h	$-\pi_1^h$			
π_4^h	π_1^h	$-\pi_4^h$			



Plano equatorial



Plano axial

2.b Simetria das Combinações Lineares das Funções dos Ligantes

$$b_1(d_{x^2-y^2}) \left\{ \begin{array}{l} B_{1\sigma} = (1/2) (\sigma_1 - \sigma_2 + \sigma_3 - \sigma_4) \\ B_{1\pi} = (1/2) (\pi_1^v - \pi_2^v + \pi_3^v - \pi_4^v) \end{array} \right.$$

$$a_1(d_{z^2}) \left\{ \begin{array}{l} A_{1\sigma} = (1/2) (\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4) \\ \sigma_5 \\ A_{1\pi} = (1/2) (\pi_1^v + \pi_2^v + \pi_3^v + \pi_4^v) \end{array} \right.$$

$$b_2(d_{xy}) \left\{ \begin{array}{l} B_{2\pi} = (1/2) (\pi_1^h - \pi_2^h + \pi_3^h - \pi_4^h) \end{array} \right.$$

$$e_y(-d_{xz}) \left\{ \begin{array}{l} E_{\sigma}^y = -(1/\sqrt{2}) (\sigma_1 - \sigma_3) \\ E_{\pi^v}^y = -(1/\sqrt{2}) (\pi_1^v - \pi_3^v) \\ E_{\pi^h}^y = -(1/\sqrt{2}) (\pi_2^h - \pi_4^h) \\ - E_5^y \end{array} \right.$$

$$e_x(d_{yz}) \left\{ \begin{array}{l} E_{\sigma}^x = (1/\sqrt{2}) (\sigma_2 - \sigma_4) \\ E_{\pi^v}^x = (1/\sqrt{2}) (\pi_2^v - \pi_4^v) \\ E_{\pi^h}^x = (1/\sqrt{2}) (\pi_1^h - \pi_3^h) \\ E_5^y \end{array} \right.$$

$$A_{2\pi} = (1/2) (\pi_1^h + \pi_2^h + \pi_3^h + \pi_4^h)$$

BIBLIOGRAFIA II

Molecular Orbital Theory , Ballhausen and Gray , W.A. Benjamin
(1965) .

Methods of Molecular Quantum Mechanics, McWeeny and Sutcliffe ,
Academic Press (1969).

Sigma Molecular Orbital Theory, Sinanoglu and Wiberg , Yale
(1970) .

Approximate Molecular Orbital Theory , Pople and Beveridge ,
Mc Graw Hill (1970) .

E. Clementi , J.Chem.Phys. , 46 , 3842 (1967) .

CAPÍTULO III

ESPECTROS ÓTICOS

3.1 CÁLCULO DAS PROBABILIDADES DE TRANSIÇÃO

A Hamiltoniana a resolver para interpretar os espectros óticos, pode ser decomposta em :

$$H = H_{ion} + H_{rad} + H_i \quad (3.1.1)$$

onde H_{ion} é a Hamiltoniana do íon complexo, H_{rad} é a do campo eletromagnético e H_i a de interação entre os elétrons e o campo eletromagnético.

Através da aproximação semi-clássica, podemos achar que :

$$H_i = (e / mc) \bar{A}_j^{\perp} \cdot \bar{p}_j \quad (3.1.2)$$

onde \bar{A}_j^{\perp} é o potencial vetorial^(*) no lugar do j-ésimo elétron. Na fórmula anterior, temos desprezado termos em $|\bar{A}_j^{\perp}|^2$ e, lembrando que $\bar{\nabla} \cdot \bar{A}_j^{\perp} = 0$, temos que $[\bar{p}_j, \bar{A}_j^{\perp}] = 0$.

O desenvolvimento em série de Fourier de $\bar{A}_j^{\perp}(\bar{r}, t)$, correspondente à solução do campo eletromagnético com condições periódicas nas caras de uma caixa cúbica de $V = L^3$, sendo que

$$k_i = (2\pi n_i / L) \quad ; \quad i = x, y, z \quad ; \quad n = \pm 1, \pm 2, \dots \quad \text{é :}$$

(*) A descrição do campo eletromagnético corresponde a $\bar{A} = \bar{A}^{\perp} + \bar{A}^{\parallel}$ com $\bar{\nabla} \cdot \bar{A}^{\perp} = 0$ e $\bar{\nabla} \times \bar{A}^{\parallel} = 0$. Mais detalhes podem encontrar-se em "Advanced Quantum Mechanics", J.J. Sakurai, Addison Wesley (1967)

$$\begin{aligned} \bar{A}^{\pm}(\bar{r}_j, t) = & (h/\omega V)^{1/2} c \sum_{\bar{k}, \alpha, j} (a_{\bar{k}, \alpha} e^{i(\bar{k} \cdot \bar{r}_j - \omega t)} + \\ & + a_{\bar{k}, \alpha}^{\pm} e^{-i(\bar{k} \cdot \bar{r}_j - \omega t)}) \bar{\epsilon}_{\alpha} \end{aligned} \quad (3.1.3)$$

onde os $\bar{\epsilon}_{\alpha}$ cumprem com a condição $\bar{\epsilon}_{\alpha} \cdot \bar{k} = 0$ e são os vetores de polarização; $a_{\bar{k}, \alpha}^+$ e $a_{\bar{k}, \alpha}^-$ são os operadores de criação e aniquilação para bósons de impulso \bar{k} e polarização α , que satisfazem as seguintes relações:

$$\left[a_{\bar{k}, \alpha}^-, a_{\bar{k}', \alpha'}^+ \right] = \delta_{\bar{k}, \bar{k}'} \delta_{\alpha, \alpha'} \quad (3.1.4)$$

$$\left[a_{\bar{k}, \alpha}^-, a_{\bar{k}', \alpha'}^- \right] = \left[a_{\bar{k}, \alpha}^+, a_{\bar{k}', \alpha'}^+ \right] = 0 \quad (3.1.5)$$

sendo válida a relação $c|\bar{k}| = \omega$.

A Hamiltoniana do campo eletromagnético^(*) é:

$$H_{\text{rad}} = (1/8\pi) \int (|\mathbf{B}_{\perp}|^2 + |\mathbf{E}_{\perp}|^2) dV = \sum_{\bar{k}, \alpha} \hbar \omega \left(N_{\bar{k}, \alpha} + \frac{1}{2} \right) \quad (3.1.6)$$

$$\text{com } N_{\bar{k}, \alpha} = a_{\bar{k}, \alpha}^+ a_{\bar{k}, \alpha} \quad (3.1.7)$$

$$\text{sendo que } N_{\bar{k}, \alpha}^+ = N_{\bar{k}, \alpha} \text{ e } \left[H_{\text{rad}}, N_{\bar{k}, \alpha} \right] = 0 \quad (3.1.8)$$

o que garante que o conjunto de autofunções $|n_{\bar{k}, \alpha}^- \rangle$ de $N_{\bar{k}, \alpha}$

$$\text{que satisfazem } N_{\bar{k}, \alpha} |n_{\bar{k}, \alpha}^- \rangle = n_{\bar{k}, \alpha} |n_{\bar{k}, \alpha}^- \rangle, \quad (3.1.9)$$

(*) Ver Sakurai, Apêndice A.

definem um conjunto completo de autofunções de H_{rad} .

As relações de comutação entre $N_{\bar{k},\alpha}^-$, $a_{\bar{k},\alpha}^-$ e $a_{\bar{k},\alpha}^+$, resultam:

$$\left[a_{\bar{k},\alpha}^-, N_{\bar{k}',\alpha'}^- \right] = \delta_{\bar{k},\bar{k}'} \delta_{\alpha,\alpha'} a_{\bar{k},\alpha}^- \quad (3.1.10)$$

$$\left[a_{\bar{k},\alpha}^+, N_{\bar{k}',\alpha'}^- \right] = -\delta_{\bar{k},\bar{k}'} \delta_{\alpha,\alpha'} a_{\bar{k},\alpha}^+ \quad (3.1.11)$$

Partindo destas equações é simples mostrar que $n_{\bar{k},\alpha}^-$ é inteiro maior ou igual que zero, e que :

$$a_{\bar{k},\alpha}^+ | n_{\bar{k},\alpha}^- \rangle = (n_{\bar{k},\alpha}^- + 1)^{1/2} | n_{\bar{k},\alpha}^- + 1 \rangle \quad (3.1.12)$$

$$a_{\bar{k},\alpha}^- | n_{\bar{k},\alpha}^- \rangle = (n_{\bar{k},\alpha}^-)^{1/2} | n_{\bar{k},\alpha}^- - 1 \rangle$$

É habitual, dar a autofunção de um conjunto de bósons que não estão interagindo, a partir do estado de vácuo, definido como:

$$| 0 \rangle = | 0_{\bar{k}_1, \alpha_1}^- \rangle | 0_{\bar{k}_2, \alpha_2}^- \rangle \dots | 0_{\bar{k}_n, \alpha_n}^- \rangle \dots$$

e tal que $a_{\bar{k},\alpha}^- | 0 \rangle = 0$, i.e. o estado representado por $| 0 \rangle$ tem a propriedade de que se lhe aplicarmos o operador $a_{\bar{k},\alpha}^-$ obtemos um vetor nulo para todo par (\bar{k}, α) .

Com isto, a função de onda de onda de radiação é :

$$\psi = \prod_{\bar{k}_i, \alpha_i} \frac{(a_{\bar{k}_i, \alpha_i}^+)^{n_{\bar{k}_i, \alpha_i}^-}}{\sqrt{n_{\bar{k}_i, \alpha_i}^-}} | 0 \rangle \quad (3.1.14)$$

onde $n_{\bar{k}_i, \alpha_i}^-$ é o número de fótons no estado, com momentum \bar{k}_i e p_{α_i}

larização α_j .

Estamos agora em condições de escrever mais explicitamente a nossa Hamiltoniana de interação, que resulta :

$$H_i = \frac{e}{m} (\hbar/\omega v)^{1/2} \sum_{\vec{k}, \alpha, j} \left(a_{\vec{k}, \alpha} e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r}_j - \omega t)} + a_{\vec{k}, \alpha}^+ e^{-i(\vec{k} \cdot \vec{r}_j - \omega t)} \right) \vec{p}_j \cdot \vec{\epsilon}_\alpha \quad (3.1.15)$$

e onde os termos do primeiro somatório são os responsáveis pela absorção, enquanto que os do segundo, são pela emissão de fótons.

Podemos expressar a probabilidade de emissão por unidade de tempo e de ângulo sólido, como:

$$W_{d\Omega} = \sum_{\alpha} (2\pi/\hbar) |M_{k,\alpha}|^2 \rho_{\hbar\omega, d\Omega} \quad (3.1.16)$$

onde a soma é sobre as polarizações; $\rho_{\hbar\omega, d\Omega}$ representa a densidade dos estados dos fótons emitidos com energias entre $\hbar\omega$ e $\hbar(\omega + d\omega)$ com \vec{k} , dentro do ângulo sólido $d\Omega$, e $M_{k,\alpha}$ é o elemento de matriz de H_i entre dois estados de $H_{ion} + H_{rad}$, separados por uma diferença de energia igual a $\hbar\omega$.

Fazendo $L \rightarrow \infty$, vemos que k pode ser aproximado por uma variável contínua, e portanto:

$$\rho_{\hbar\omega, d\Omega} = \frac{|k|^2 d(|k|) V d\Omega}{(2\pi)^3 d(\hbar\omega)} = \frac{v \omega^2}{(2\pi)^3 \hbar c^3} \quad (3.1.17)$$

e para $|M_{k,\alpha}|^2$ (emissão), calculando entre os estados

$$|\psi_{ion}^{(f)}\rangle = |n_{\vec{k}, \alpha} + 1\rangle \quad e \quad |\psi_{ion}^{(i)}\rangle = |n_{\vec{k}, \alpha}\rangle \quad , \text{resulta:}$$

$$W_{d\Omega}^{(e)} = (e^2 \omega / \hbar m^2 c^3) \sum_{\alpha} (n_{\vec{k}, \alpha} + 1) \times$$

$$\times \left| \langle \psi_{ion}^{(f)} \left| \sum_j e^{i \vec{k} \cdot \vec{r}_j} \vec{p}_j \cdot \vec{\epsilon}_{\alpha} \right| \psi_{ion}^{(i)} \rangle \right|^2 \quad (3.1.18)$$

A equação anterior mostra que, ainda em ausência de campo eletromagnético, existe probabilidade de emissão, chamada emissão espontânea.

Note-se que $e^{i \vec{k} \cdot \vec{r}_j}$ pode ser considerado com muita boa aproximação, igual a 1, devido ao fato de que o comprimento de onda da radiação visível, varia entre 4.000 e 7.000 Å, e r_j é da ordem de 1 Å. Esta primeira aproximação, é conhecida como transição dipolar (E_1) e resulta mais evidente do seguinte desenvolvimento:

$$(E_f - E_i) \langle \psi_{ion}^{(f)} \left| \vec{r}_j \right| \psi_{ion}^{(i)} \rangle =$$

$$= \langle \psi_{ion}^{(f)} \left| H_{ion} \vec{r}_j - \vec{r}_j H_{ion} \right| \psi_{ion}^{(i)} \rangle$$

$$= \langle \psi_{ion}^{(f)} \left| (1/2m) \left[\vec{p}_j^2, \vec{r}_j \right] \right| \psi_{ion}^{(i)} \rangle$$

$$= \frac{1}{m} \langle \psi_{ion}^{(f)} \left| -i \hbar \vec{p}_j \right| \psi_{ion}^{(i)} \rangle \quad (3.1.20)$$

Sendo $E_f - E_i = \hbar \omega$, e aplicando a (3.1.20) resulta, para a emissão espontânea ($n_{\vec{k}, \alpha} = 0$):

$$W_{d\Omega}^{(e)} \cong (\omega^3 / \hbar c^3) \sum_{\alpha} \left| \langle \psi_{ion}^{(f)} \left| \vec{D} \cdot \vec{\epsilon}_{\alpha} \right| \psi_{ion}^{(i)} \rangle \right|^2 \quad (3.1.21)$$

onde $\vec{D} = e \sum_j \vec{r}_j$ é o momento dipolar elétrico. Integrando em $d\Omega$, achamos que:

$$I = \frac{8\pi}{3} \frac{\omega^3}{h c^3} R^2 \quad (3.1.22)$$

com
$$R^2 = | \langle \psi_{ion}^{(f)} | e r | \psi_{ion}^{(i)} \rangle |^2 \quad (3.1.23)$$

Sendo $r \cong 10^{-8}$ em , aproximamos $R^2 \cong 10^{-16} \text{ cm}^2$ e portanto :

$$I \cong 6 \times 10^9 \text{ l/seg} \quad (3.1.24)$$

sendo que $\psi_{ion}^{(f)}$ e $\psi_{ion}^{(i)}$ devem ter paridade diferente e deve-se satisfazer que $A_1 \subset \Gamma_f^* \Gamma_D \Gamma_1$. O cálculo anterior mostra que a vida média num estado, para transições dipolares elétricas permitidas é, no máximo, de 10^{-8} segundos.

Para completar, é útil derivar uma fórmula que ligue as alturas dos espectros óticos obtidos na prática, às probabilidades de transição. Seja uma amostra líquida de concentração c_0 dada em átomo-grama do ion complexo, por litro de solvente. Ela encontra-se ocupando um volume $L^2 d$ de uma caixa cúbica. A energia incidente por unidade de tempo sobre a solução é :

$$E_0(\vec{k}_1, \omega) = n_{\vec{k}_1, \omega} \hbar \omega / L \quad ,$$

onde \vec{k}_1 é perpendicular à superfície da amostra (ver Fig. III.1)

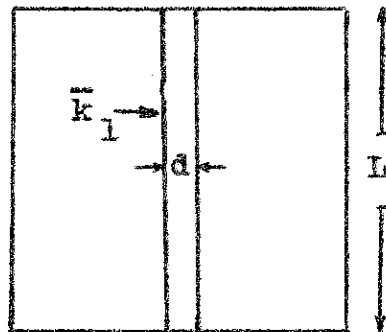


Figura III.1

Para amostras isotrópicas, é claro que é válido não levar em conta a polarização, mas vamos mantê-la, a fim de incluir

em nossas fórmulas, efeitos anisotrópicos.

A lei de Lambert, é dada por :

$$\lg_{10} (I_0 / I) = \epsilon(\omega) c_0 d \quad (3.1.25)$$

Isto é em geral, o que graficam os espectrômetros, onde I_0 é a intensidade da luz incidente, I a da luz transmitida, $\epsilon(\omega)$ é o coeficiente de extinção molar, e d está definido na Fig. III.1.

Com isto, o coeficiente de absorção do íon complexo por unidade de comprimento (cm), é :

$$\beta = \epsilon(\omega) c_0 \lg_e 10$$

Note-se que para luz polarizada, pode ser dado por :

$$\beta = (E_1 / E_0) d \quad (3.1.26)$$

onde E_1 é a energia absorvida.

Das fórmulas anteriores, e levando em conta que o número de íons na amostra é $n_0 = N c_0 L^2 d / 10^3$, onde N é o número de Avogadro, resulta que :

$$E_1 = \frac{4 \pi^2 N c_0 e^2}{10^3 m \omega L} n_{\vec{k}, \alpha} \sum_j |\langle \psi_{ion}^{(f)} | \bar{p}_j \cdot \bar{\epsilon}_\alpha e^{i \vec{k} \cdot \vec{r}_j} | \psi_{ion}^{(i)} \rangle|^2 \quad (3.1.27)$$

Em verdade, na equação anterior, devemos incluir um fator que dê conta da largura das linhas. Seja $g(\omega)$, tal que $\int g(\omega) d\omega = 1$, então, $n_0 g(\omega) d\omega$ representa o número de íons que absorvem energia compreendida entre $\hbar\omega$ e $\hbar(\omega + d\omega)$. Podemos então re-escrever o elemento de matriz de (3.1.27), como $m^2 \omega^2 |M|^2$ onde

$$|M|^2 = \left| \sum_j \langle \psi_{ion}^{(f)} | \bar{\epsilon}_\alpha \cdot \bar{r}_j + \frac{\bar{k}_1 \times \bar{\epsilon}_\alpha}{2m\omega} \cdot (\bar{l}_j + 2\bar{s}_j) + \frac{i}{2} (\bar{\epsilon}_\alpha \cdot \bar{r}) (\bar{k}_1 \cdot \bar{r}) | \psi_{ion}^{(i)} \rangle \right|^2 \quad (3.1.28)$$

Portanto, das (3.1.26), (3.1.27) e (3.1.28), resulta que:

$$\epsilon(\omega) = 4\pi^2 N e^2 \omega g(\omega) |M|^2 / 10^3 \hbar c \lg_{10} e \quad (3.1.29)$$

Esta equação é válida para cada uma das transições do espectro ótico.

É frequente definir a "potência do oscilador", como:

$$f = \frac{10^3 m c \lg_e 10}{2\pi^2 e^2 N} \int \epsilon(\omega) d\omega = 4,315 \times 10^{-9} \int \epsilon(\mu) d\mu \quad (3.1.30)$$

onde $\mu = \omega / 2\pi c$ é dado em cm^{-1} . Portanto, usando nosso formalismo resulta:

$$f = (2m/\hbar) \int \omega |M|^2 g(\omega) d\omega \quad (3.1.31)$$

e supondo linhas estreitas:

$$f \cong (2m\omega/\hbar) |M|^2 = (4\pi m c \mu/\hbar) |M|^2 \quad (3.1.32)$$

$$\therefore f \cong 3,26 \times 10^{11} \mu |M|^2 \quad (3.1.33)$$

Tomando agora $\epsilon(\omega) = \epsilon_0 \exp -(\omega - \omega_0)^2 \ln 2 / \delta^2$, onde δ é a largura de linha à altura metade $\epsilon_0 / 2$, correspondente aos pontos $\omega_0 \pm \delta$, para $\delta \ll \omega_0$, resulta:

$$f \cong 9,20 \times 10^{-9} \epsilon_0 \delta \quad (3.1.34)$$

As duas últimas equações, possibilitam a comparação das alturas de linha e a suas larguras, com aquelas calculadas teoricamente.

3.2 APLICAÇÃO ÀS TRANSIÇÕES d-d

No Capítulo II, seção 3, pelo método de interação de configurações mostramos que, a influência dos ligantes, pode ser aproximada por um potencial que só atua sobre os elétrons da camada incompleta.

Assim sendo, os espectros óticos de um íon complexo, podem ser interpretados como transições entre o estado fundamental e estados excitados da seguinte Hamiltoniana :

$$H = \sum_i (\bar{p}_i^2 / 2m) + \sum_{i > j} (e^2 / |\bar{r}_i - \bar{r}_j|) + \sum_i V_L(\bar{r}_i) \quad (3.2.1)$$

onde i soma sobre os elétrons da camada incompleta do metal, e $V_L(\bar{r}_i)$ comuta com todos os elementos do grupo G a que pertence o íon complexo.

As transições entre os níveis correspondentes à configuração d^n , são chamadas d-d e como a paridade das funções de onda desses níveis é par, as transições não deveriam ser dipolares elétricas.

Voltando para a equação (3.1.28), o segundo termo é chamado dipolar magnético (M_1) e o terceiro quadrupolar magnético (E_2). Uma primeira aproximação de f para esses dois termos, pode ser calculada diretamente pois eles conservam a paridade, resultando:

$$f_{M_1} \cong (\pi^2 \omega / 3 h m c^2) \cong 10^{-6} \quad (3.2.2)$$

$$f_{M_2} \cong (\pi m \omega^3 / 10 h c^2) \langle \bar{r} \rangle^2 \cong 10^{-7} \quad (3.2.3)$$

Tomando $\delta \cong 1.000 \text{ cm}^{-1}$ na (3.1.34), achamos :

$$\epsilon_o(M_1) \cong 10^{-1} \quad \text{e} \quad \epsilon_o(E_2) \cong 10^{-2}$$

Em geral, os espectros óticos apresentam ϵ_o variando entre 200 e 10, o que mostra que, ainda considerando que nossos cálculos

estejam errados em duas ordens de grandeza, estes mecanismos não são os responsáveis pelas transições observadas .

Para íons complexos sem centro de simetria , podemos misturar autofunções de diferente paridade pois esta operação não está contida no grupo. O exemplo mais simples, corresponde a misturas de $3d^n$ com $3d^{n-1}4p$ e, no grupo C_{4v} , o termo responsável pela mistura, pode ser dado como $R(r) Y_1^0$, pois a simetria de Y_1^0 neste grupo, é A_1 .

Uma estimativa de f para estas funções, e que chamaremos f'_{E_1} seria :

$$f'_{E_1} \cong (V_{\text{ímpar}} / \Delta E) f_{E_1} \cong 10^{-3} \quad (3.2.4)$$

onde supomos $\langle V_{\text{ímpar}} \rangle \cong 10^3 \text{ cm}^{-1}$; $E(3d-4p) \cong 3 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ e $f_{E_1} \cong 1$. Isto nos leva a $\epsilon'(E_1) \cong 100$.

Outro processo a considerar, é dado pelas vibrações da rede, que produzem distorções de paridade ímpar em certos instantes de tempo, fornecendo um potencial ímpar para as misturas $3d-4p$.

Nêste caso, a f pode ser aproximada da seguinte maneira : Se Q é o afastamento instantâneo da posição de equilíbrio e V_c o potencial em equilíbrio, que corresponde a uma distância R entre o metal e os ligantes, teremos:

$$\langle V_{\text{ímpar}} \rangle \cong \langle V_c \rangle Q/R \quad (3.2.5)$$

Para estimar um valor de Q , igualamos a energia cinética clássica de um oscilador harmônico de massa m_0 , amplitude Q e frequência ν_0 à energia quântica, resultando :

$$2\pi^2 m_0 \nu_0 Q^2 = \frac{1}{2} h \nu_0 \quad (3.2.6)$$

Tomando agora $\nu_0 = 10^{13} \text{ seg}^{-1}$ e $m_0 \cong 10^{-23} \text{ g}$, vem que $Q \cong 10^{-9} \text{ cm}$.

Se $R \cong 10^{-8} \text{ cm}$ e $\langle V_c \rangle \cong 10^4 \text{ cm}^{-1}$, resulta $\langle V_{\text{ímpar}} \rangle \cong 10^3 \text{ cm}^{-1}$,

isto é, da mesma ordem de grandeza que a nossa estimativa para distorções estáveis .

Avaliar a contribuição de cada um dos processos , para a intensidade das linhas, é muito difícil em íons complexos sem centro de simetria . Uma primeira aproximação pode ser obtida a través do comportamento do espectro ótico em função da temperatura, esperando-se que as transições via distorção estável , sejam menos dependentes da temperatura que aquelas provenientes das vibrações da rede .

Note-se que, como o momento dipolar é um operador a um elétron e independente do spin, as transições correspondentes a só um elétron e que conservem o spin, devem ter maior probabilidade que aquelas que não satisfazem este requisito .

A inclusão do acoplamento spin-órbita, permite transições com $\Delta S = \pm 1$, e podemos estimar a intensidade relativa àquelas com $\Delta S = 0$, como sendo :

$$\begin{aligned} \epsilon(E_1, \Delta S = \pm 1) &\cong (\langle H_{SO} \rangle / \Delta E)^2 \epsilon(E_1, \Delta S = 0) \\ &\cong 10^{-2} \epsilon(E_1, \Delta S = 0) \end{aligned} \quad (3.2.7)$$

onde $\langle H_{SO} \rangle \cong 500 \text{ cm}^{-1}$ e $\Delta E \cong 5.000 \text{ cm}^{-1}$ (valores típicos) .

Da mesma forma, poderíamos avaliar as transições correspondentes a dois elétrons, mas elas aparecem para energias mais altas e em geral são escurecidas pelas transferências de carga .

As propriedades das funções e dos operadores, em relação aos elementos do grupo, são também muito importantes. Para o C_{4v} , o momento dipolar se transforma como $A_1 + E$ e, sendo por exemplo A_1 , o estado fundamental, a distorção estática nos permitirá então transições $A_1 \rightarrow A_1$ e $A_1 \rightarrow E$.

Para o acoplamento com vibrações, as regras são mais complicadas pois as verdadeiras autofunções, devem ser tomadas

como $\Psi_e \Psi_v$, onde Ψ_e é uma autofunção da configuração d^n e Ψ_v é uma autofunção de um modo vibracional. As propriedades de simetria de Ψ_v são idênticas com aquelas das combinações lineares dadas no Apêndice 2.b, interpretando σ , π^v e π^h como deslocamentos dos núcleos.

Vemos então que, no grupo C_{4v} , todas as transições por vibrações são permitidas, no entanto que, para distorção estática, somente são permitidas as transições $A_1 \rightarrow E$, pois as $A_1 \rightarrow A_1$ vão aparecer só a muito altas energias. Portanto, é de esperar-se que as linhas de $A_1 \rightarrow E$, sejam as de maior ϵ_0 no espectro ótico do $Co(CN)_5^{3-}$.

A tabela III.1, é um resumo de nossas estimativas para os diferentes tipos de transições dipolares elétricas, sendo evidente que ela só é uma referência para identificar as transições.

Transição E_1	ϵ_0
Paridade permitida, $\Delta S = 0$	10^4
Paridade proibida, $\Delta S = 0$	100 - 10
Paridade proibida, $\Delta S = \pm 1$	1

Tabela III.1

3.3 MATRIZES DE ENERGIA

A teoria dos grupos garante que, a matriz correspondente à Hamiltoniana (3.2.1) é composta por submatrizes calculadas entre funções da mesma simetria e igual spin total.

O método mais vulgarmente usado para obter uma base de funções determinantis para os grupos D_4 e C_{4v} numa configu-

ração d^n , consiste em valer-se das funções base do grupo O correspondente à mesma configuração .

Na Tabela III.2 apresentamos o comportamento das funções de O nos grupos C_{4v} e D_4 , que pode facilmente ser calculado através da classificação das funções base das representações irredutíveis, em relação aos geradores do grupo dados no Apêndice 1.b .

O	D_4 / C_{4v}
$A_1 a_1$	$A_1 a_1$
$A_2 a_2$	$B_1 b_1$
E e	$A_1 a_1$
E e	$B_1 b_1$
$T_1 x$	Ex
$T_1 y$	Ey
$T_1 z$	$A_2 a_2$
T_2^e	Ex
T_2^o	-Ey
T_2^e	$B_2 b_2$

Tabela III.2

Note-se que os geradores não comuns a C_4 e D_{4v} , estão relacionados entre si por $\sigma^{yz} = PC_2^x = C_2^x P$ e portanto, as funções determinantis de paridade par, irão corresponder às mesmas representações irredutíveis em ambos os grupos, o que não acontecerá para as de paridade ímpar. Isto significa que a Tabela III.2, só é válida para configurações como $3d^n, 3d^{n-1}4s, 3d^{n-2}4p^2$, e não para $3d^{n-1}4p$, etc .

O método de cálculo anterior, usado para obter uma base de funções determinantis, recebe o nome de "descendente em simetria", e os parâmetros que descrevem o termo de campo ligante

te $\sum_i V_L(\bar{r}_i) = V_L$, estão definidos pelas seguintes relações :

$$\langle \theta | V_L | \theta \rangle = 6 Dq + 2 Ds + 6 Dt \quad (3.3.1)$$

$$\langle \epsilon | V_L | \epsilon \rangle = 6 Dq - 2 Ds + Dt \quad (3.3.2)$$

$$\langle \tau | V_L | \tau \rangle = -4 Dq - 2 Ds + 2 Dt \quad (3.3.3)$$

$$\langle \xi | V_L | \xi \rangle = \langle \eta | V_L | \eta \rangle = -4 Dq + Ds - 4 Dt \quad (3.3.4)$$

onde Dq é um parâmetro que corresponde ao grupo octaédrico e portanto só vai aparecer nos termos diagonais, o que não acontece com Ds e Dt .

Os elementos de matriz da repulsão eletrostática, resultam ser somas de integrais do tipo :

$$\langle ac | 1/r_{12} | bd \rangle = \iint a^*(1)b(1)(1/r_{12})c^*(2)d(2)d\tau_1 d\tau_2 \quad (3.3.5)$$

$$\langle ac | 1/r_{12} | db \rangle = \iint a^*(1)d(1)(1/r_{12})b(2)c^*(2)d\tau_1 d\tau_2 \quad (3.3.6)$$

onde a, b, c, d representam autofunções a um elétron, sendo às vezes iguais, pois os determinantes de Slater podem diferir em 2, 1 ou 0 autofunções a um elétron.

Definindo $\langle ac | 1/r_{12} | bd \rangle = (ab, cd)$, é imediato que $(ab, cd) = (ab, dc) = (ba, cd) = (cd, ab)$, e classificando os produtos (ab) e (cd) por sua simetria, através do Apêndice I.f, obtem-se a Tabela III.3. Nela omitimos a função que transforma-se como A_2 de E^2 já que é uma representação ímpar e portan

to, os elementos de matriz vão ser nulos

As integrais só não serão nulas, se os pares de funções correspondem à mesma representação irredutível; portanto, são necessários 23 parâmetros para uma descrição completa dos elementos de matriz da repulsão eletrostática dentro de uma configuração d^n .

Este número tão grande de parâmetros, aparece pois as funções a um elétron, correspondentes a distintas representações irredutíveis, têm diferentes partes radiais. É evidente que, um espectro ótico de um sólido ou uma solução, que apresenta geralmente 5 ou 6 linhas, não fornece evidência experimental suficiente para determinar todos os parâmetros; nos vemos então obrigados a tentar novas aproximações.

C_{4v}/D_4	Pares de funções
A_1	$a_1 a_1, b_1 b_1, b_2 b_2, \frac{1}{2}(e_x e_x - e_y e_y)$
A_2	$b_1 b_2$
B_1	$a_1 b_1, \frac{1}{2}(e_x e_x - e_y e_y)$
B_2	$a_1 b_2, \frac{1}{2}(e_x e_y - e_y e_x)$
E_x	$a_1 e_x, b_1 e_x, b_2 e_y$
E_y	$a_1 e_y, -b_1 e_y, b_2 e_x$

Tabela III.3

Se supomos que as funções radiais são iguais para todas as representações irredutíveis a um elétron, ainda que diferentes àquelas do íon livre, o número de parâmetros fica reduzido a 3, pois essa suposição nos leva ao mesmo formalismo usado

para o íon livre, sendo que os valores dos parâmetros são diferentes. A definição deles, segundo Racah, é a seguinte :

$$A = F^0 - (1/9) F^4 \quad (3.3.7)$$

$$B = (1/49) F^2 - (5/441) F^4 \quad (3.3.8)$$

$$C = (5/63) F^4 \quad (3.3.9)$$

onde

$$F^k = e^2 \int_0^\infty \left(\int_0^{r_2} (r_1^k / r_2^{k+1}) R^2(r_1) dr_1 + \int_{r_2}^\infty (r_2^k / r_1^{k+1}) R^2(r_1) dr_1 \right) R^2(r_2) dr_2 \quad (3.3.10)$$

e $R(r) = r U(r)$, sendo $U(r)$ a função radial dos nossos orbitais.

Esta aproximação introduz um erro muito difícil de estimar cuidadosamente. Em nosso caso, os parâmetros do campo ligante são muito maiores do que os elementos de matriz da repulsão eletrostática; devemos então esperar erros pequenos na determinação da energia das transições, isto é, erros menores que 1.000 cm^{-1} .

A aproximação de funções radiais iguais, usada para reduzir o número de parâmetros eletrostáticos, permite uma ulterior simplificação do cálculo dos elementos de matriz, quando o número n de elétrons é maior do que $N/2$, sendo N o número máximo de elétrons na configuração; por exemplo, $N = 10$ para elétrons d .

Esta simplificação recebe o nome de "sistema complementar", e estabelece que as diferenças de energia entre níveis de uma configuração d^n , são iguais àsquelas calculadas para $10 - n$ buracos.

Devido a que a demonstração da equivalência entre os sistemas d^n e d^{10-n} é muito extensa, ela não será incluída aqui

mas pode ser encontrada por exemplo em " Lecture Notes on the Theory of Multiplets in Crystals - Ligand Field Theory - " de Satoru Sugano, Colorado University (1967) .

As regras para o cálculo no sistema complementar, são as seguintes :

1) Devem trocar-se os sinais dos parâmetros que descrevem os operadores a um elétron .

2) Devem manter-se os sinais dos parâmetros que descrevem os operadores a dois elétrons, cujos elementos diagonais vão diferir daqueles do sistema original, numa constante comum a todos êles .

No Apêndice 3.a apresentamos as funções base para os grupos D_4 e C_{4v} para a configuração d^3 , e no Apêndice 3.b , suas matrizes de energia^(*) que podem ser interpretadas como as do sistema complementar de $3d^7$, trocando os sinais dos parâmetros Dq , Ds e Dt .

De uma simples observação das matrizes de Apêndice 3.b, vemos que o parâmetro A só aparece nos termos diagonais com igual peso em todos êles e, portanto, as transições óticas vão depender de Dq , Ds , Dt , B e C .

Note-se que, como os parâmetros B e C não são sempre pequenos em relação às diferenças de energia , não podemos aplicar nenhum método perturbativo para o cálculo das energias das transições .

(*) J.R. Perumareddi , J.Phys.Chem. , 71 , 3144 (1967) .

Para concluir esta seção, cabe assinalar que esperamos um decréscimo dos parâmetros eletrostáticos num íon complexo, em relação com aqueles que correspondem ao metal como íon livre. Isto é fácil de verificar, através do método ICAO, onde supomos :

$$\psi = N^{-1/2} (\psi_M - \lambda \psi_L) \quad (3.3.11)$$

Desprezando os termos cruzados, pois $S \ll 1$ e $\lambda \ll 1$, e levando em conta que para átomos leves como os ligantes, a repulsão eletrostática é pequena, resulta :

$$\begin{aligned} \langle ab | H_e | cd \rangle_{\text{íon complexo}} &\cong \\ \cong \frac{1}{N^2} \langle ab | H_e | cd \rangle_{\text{íon livre}} &\quad (3.3.12) \end{aligned}$$

onde $N > 1$.

^
APENDICE 3

3.a Funções base para os Grupos D_4 e C_{4v} para d^3

Quartetos :

$${}^4_{B_1} Q [{}^4_{A_2} C (t_{2g}^3)] : |(xy)(zx)(yz)|$$

$${}^4_{B_2} Q [{}^4_{T_{2ga}} C (t_{2g}^2 e_g)] : |(zx)(yz)(x^2-y^2)|$$

${}^4_{A_2} Q:$

$$[{}^4_{T_{1ga}} C (t_{2g}^2 e_g)] : |(zx)(yz)(z^2)|$$

$$[{}^4_{T_{1ga}} C (t_{2g} e_g^2)] : |(xy)(z^2)(x^2-y^2)|$$

${}^4_{E_a} Q:$

$$[{}^4_{T_{2gb}} C (t_{2g}^2 e_g)] : [-\frac{1}{2} |(yz)(xy)(x^2-y^2)| + \frac{\sqrt{3}}{2} |(yz)(xy)(z^2)|]$$

$$[{}^4_{T_{1gb}} C (t_{2g}^2 e_g)] : [-\frac{1}{2} |(yz)(xy)(z^2)| - \frac{\sqrt{3}}{2} |(yz)(xy)(x^2-y^2)|]$$

$$[{}^4_{T_{1gb}} C (t_{2g} e_g^2)] : |(zx)(z^2)(z^2-y^2)|$$

${}^4_{E_b} Q:$

$$- [{}^4_{T_{2gc}} C (t_{2g}^2 e_g)] : [+\frac{1}{2} |(xy)(zx)(x^2-y^2)| + \frac{\sqrt{3}}{2} |(xy)(zx)(z^2)|]$$

$$[{}^4_{T_{1gc}} C (t_{2g}^2 e_g)] : [-\frac{1}{2} |(xy)(zx)(z^2)| + \frac{\sqrt{3}}{2} |(xy)(zx)(x^2-y^2)|]$$

$$[{}^4_{T_{1gc}} C (t_{2g} e_g^2)] : |(yz)(z^2)(x^2-y^2)|$$

3.a Cont.

Dubletes :

 ${}^2_{A_1} Q:$

$${}^2_{1g} C [t_{2g}^2 ({}^1E_g) e_g] : \sqrt{\frac{1}{2}} \left\{ \sqrt{\frac{1}{6}} [-2 |(xy) (\overline{xy}) (z^2)| + |(yz) (\overline{yz}) (z^2)| + (zx) (\overline{zx}) (z^2)|] + \sqrt{\frac{1}{2}} [|(zx) (\overline{zx}) (x^2-y^2)| - |(yz) (\overline{yz}) (x^2-y^2)|] \right\}$$

$${}^2_{E_{ga}} C (t_g^3) : \sqrt{\frac{1}{2}} [|(xy) (zx) (\overline{yz})| - |(xy) (\overline{zx}) (yz)|]$$

$${}^2_{E_{ga}} C [t_{2g}^2 ({}^1A_{1g}) e_g] : \sqrt{\frac{1}{3}} [|(xy) (\overline{xy}) (z^2)| + |(zx) (\overline{zx}) (z^2)| + (yz) (\overline{yz}) (z^2)|]$$

$${}^2_{E_{ga}} C [t_{2g}^2 ({}^1E_g) e_g] : \sqrt{\frac{1}{2}} \left\{ \sqrt{\frac{1}{6}} [-2 |(xy) (\overline{xy}) (z^2)| + (zx) (\overline{zx}) (z^2)| + |(yz) (\overline{yz}) (z^2)|] - \sqrt{\frac{1}{2}} [|(zx) (\overline{zx}) (x^2-y^2)| - |(yz) (\overline{yz}) (x^2-y^2)|] \right\}$$

$${}^2_{E_{ga}} C (e_g^3) : |(z^2) (x^2-y^2) (\overline{x^2-y^2})|$$

 ${}^2_{A_2} Q:$

$${}^2_{1ga} T (t_{2g}^3) : \sqrt{\frac{1}{2}} [|(zx) (\overline{zx}) (xy)| - |(yz) (\overline{yz}) (xy)|]$$

$${}^2_{1ga} T [t_{2g}^2 ({}^3T_{1g}) e_g] : \sqrt{\frac{1}{6}} [-2 |(zx) (yz) (\overline{z^2})| + |(zx) (\overline{yz}) (z^2)| + |(\overline{zx}) (yz) (z^2)|]$$

$${}^2_{1ga} T [t_{2g}^2 ({}^1T_{2g}) e_g] : \sqrt{\frac{1}{2}} [|(zx) (\overline{yz}) (x^2-y^2)| - |(\overline{zx}) (yz) (x^2-y^2)|]$$

$${}^2_{1ga} T [t_{2g} e_g^2 ({}^3A_{2g})] : \sqrt{\frac{1}{6}} [-2 |(\overline{xy}) (z^2) (z^2-y^2)| + |(xy) (z^2) (\overline{x^2-y^2})| + |(xy) (\overline{z^2}) (x^2-y^2)|]$$

$${}^2_{1ga} T [t_{2g} e_g^2 ({}^1E_g)] : \sqrt{\frac{1}{2}} [-|(xy) (z^2) (\overline{x^2-y^2})| + |(xy) (\overline{z^2}) (x^2-y^2)|]$$

3.a Cont.

 ${}^2_{B_1} Q:$

$$\begin{aligned}
{}^2_{A_{2g}} C [t_{2g}^2 ({}^1 E_g) e_g] &: \sqrt{\frac{1}{2}} \left\{ \sqrt{\frac{1}{6}} [-2 |(xy) (\overline{xy}) (x^2 - y^2)| + |(zx) (\overline{zx}) (x^2 - y^2)| \right. \\
&\quad \left. + |(yz) (\overline{yz}) (x^2 - y^2)|] + \sqrt{\frac{1}{2}} [|(zx) (\overline{zx}) (x^2 - y^2)| \right. \\
&\quad \left. - |(yz) (\overline{yz}) (x^2 - y^2)|] \right\} \\
{}^2_{E_{gb}} C (t_{2g}^3) &: \sqrt{\frac{1}{6}} [-2 |(\overline{xy}) (zx) (yz)| + |(xy) (\overline{zx}) (yz)| + |(xy) (zx) (\overline{yz})|] \\
{}^2_{E_{gb}} C [t_{2g}^2 ({}^1 A_{1g}) e_g] &: \sqrt{\frac{1}{3}} [|(xy) (\overline{xy}) (x^2 - y^2)| + |(zx) (\overline{zx}) (x^2 - y^2)| \\
&\quad + |(yz) (\overline{yz}) (x^2 - y^2)|] \\
{}^2_{E_{gb}} C [t_{2g}^2 ({}^1 E_g) e_g] &: \sqrt{\frac{1}{2}} \left\{ \sqrt{\frac{1}{6}} [-2 |(xy) (\overline{xy}) (x^2 - y^2)| + |(zx) (\overline{zx}) (x^2 - y^2)| \right. \\
&\quad \left. + |(yz) (\overline{yz}) (x^2 - y^2)|] + \sqrt{\frac{1}{2}} [|(zx) (\overline{zx}) (z^2)| \right. \\
&\quad \left. - |(yz) (\overline{yz}) (z^2)|] \right\} \\
{}^2_{E_{gb}} C (e_g^3) &: |(z^2) (\overline{z^2}) (x^2 - y^2)|
\end{aligned}$$

 ${}^2_{B_2} Q:$

$$\begin{aligned}
{}^2_{T_{2ga}} C (t_{2g}^3) &: \sqrt{\frac{1}{2}} [|(zx) (\overline{zx}) (xy)| + |(yz) (\overline{yz}) (xy)|] \\
{}^2_{T_{2ga}} C [t_{2g}^2 ({}^3 T_{1g}) e_g] &: \sqrt{\frac{1}{6}} [-2 |(zx) (yz) (\overline{x^2 - y^2})| + |(zx) (\overline{yz}) (x^2 - y^2)| \\
&\quad + |(\overline{zx}) (yz) (x^2 - y^2)|] \\
{}^2_{T_{2ga}} C [t_{2g}^2 ({}^1 T_{2g}) e_g] &: \sqrt{\frac{1}{2}} [|(zx) (\overline{yz}) (z^2)| - |(\overline{zx}) (yz) (z^2)|] \\
{}^2_{T_{2ga}} C [t_{2g} e_g^2 ({}^1 A_{1g})] &: \sqrt{\frac{1}{2}} [|(xy) (z^2) (\overline{z^2})| + |(xy) (x^2 - y^2) (\overline{x^2 - y^2})|] \\
{}^2_{T_{2ga}} C [t_{2g} e_g^2 ({}^1 E_g)] &: \sqrt{\frac{1}{2}} [|(xy) (z^2) (\overline{z^2})| - |(xy) (x^2 - y^2) (\overline{x^2 - y^2})|]
\end{aligned}$$

3.a Cont.

 ${}^2E_a^Q:$

$$\begin{aligned}
{}^2T_{1gb}^C (t_{2g}^3) &: \sqrt{\frac{1}{2}} [|(yz) (\overline{yz}) (zx)| - |(xy) (\overline{xy}) (zx)|] \\
{}^2T_{1gb}^C [t_{2g}^2 ({}^3T_{1g}) e_g] &: \sqrt{\frac{1}{6}} \left\{ \frac{1}{2} [2 |(yz) (xy) (\overline{z^2})| - |(yz) (\overline{xy}) (z^2)| \right. \\
&\quad - |(\overline{yz}) (xy) (z^2)|] + \sqrt{\frac{3}{2}} [2 |(yz) (xy) (\overline{x^2-y^2})| \\
&\quad \left. - |(yz) (\overline{xy}) (x^2-y^2)| - |(\overline{yz}) (xy) (x^2-y^2)|] \right\} \\
{}^2T_{1gb}^C [t_{2g}^2 ({}^1T_{2g}) e_g] &: \sqrt{\frac{1}{2}} \left\{ \frac{1}{2} [- |(yz) (\overline{xy}) (x^2-y^2)| + |(\overline{yz}) (xy) (x^2-y^2)| \right. \\
&\quad \left. + \sqrt{\frac{3}{2}} [|(yz) (\overline{xy}) (z^2)| - |(\overline{yz}) (xy) (z^2)|] \right\} \\
{}^2T_{1gb}^C [t_{2g} e_g^2 ({}^3A_{2g})] &: \sqrt{\frac{1}{6}} [-2 |(\overline{zx}) (z^2) (x^2-y^2)| + |(zx) (z^2) (\overline{x^2-y^2})| \\
&\quad + |(zx) (\overline{z^2}) (x^2-y^2)|] \\
{}^2T_{1gb}^C [t_{2g} e_g^2 ({}^1E_g)] &: \sqrt{\frac{1}{2}} \left\{ \frac{1}{2} [|(zx) (z^2) (\overline{x^2-y^2})| - |(zx) (\overline{z^2}) (x^2-y^2)| \right. \\
&\quad \left. + \sqrt{\frac{3}{2}} [|(zx) (z^2) (\overline{z^2})| - |(zx) (x^2-y^2) (\overline{x^2-y^2})|] \right\} \\
{}^2T_{2gb}^C (t_{2g}^3) &: \sqrt{\frac{1}{2}} [|(yz) (\overline{yz}) (zx)| + |(xy) (\overline{xy}) (zx)|] \\
{}^2T_{2gb}^C [t_{2g}^2 ({}^3T_{1g}) e_g] &: \sqrt{\frac{1}{6}} \left\{ \frac{1}{2} [2 |(yz) (xy) (\overline{x^2-y^2})| - |(yz) (\overline{xy}) (x^2-y^2)| \right. \\
&\quad - |(\overline{yz}) (xy) (x^2-y^2)|] + \sqrt{\frac{3}{2}} [-2 |(yz) (xy) (\overline{z^2})| \\
&\quad \left. + |(yz) (\overline{xy}) (z^2)| + |(\overline{yz}) (xy) (z^2)|] \right\} \\
{}^2T_{2gb}^C [t_{2g}^2 ({}^1T_{2g}) e_g] &: \sqrt{\frac{1}{2}} \left\{ \frac{1}{2} [- |(yz) (\overline{xy}) (z^2)| + |(\overline{yz}) (xy) (z^2)| \right. \\
&\quad \left. + \sqrt{\frac{3}{2}} [- |(yz) (\overline{xy}) (x^2-y^2)| + |(\overline{yz}) (xy) (x^2-y^2)|] \right\} \\
{}^2T_{2gb}^C [t_{2g} e_g^2 ({}^1A_{1g})] &: \sqrt{\frac{1}{2}} [|(zx) (z^2) (\overline{z^2})| + |(zx) (x^2-y^2) (\overline{x^2-y^2})|]
\end{aligned}$$

3.a Cont.

$$\begin{aligned}
{}^2T_{2gb}^C [t_{2g} e_g^2 ({}^1E_g)] & : \sqrt{\frac{1}{2}} \left\{ \frac{1}{2} [- |(zx)(z^2)(\overline{z^2})| + |(zx)(x^2-y^2)(\overline{x^2-y^2})|] \right. \\
& \quad \left. + \sqrt{\frac{3}{2}} [|(zx)(z^2)(\overline{x^2-y^2})| - |(zx)(\overline{z^2})(x^2-y^2)|] \right\} \\
{}^2E_b^Q: \\
{}^2T_{1gc}^C (t_{2g}^3) & : \sqrt{\frac{1}{2}} [|(xy)(\overline{xy})(yz)| - |(zx)(\overline{zx})(yz)|] \\
{}^2T_{1gc}^C [t_{2g}^2 ({}^3T_{1g}) e_g] & : \sqrt{\frac{1}{6}} \left\{ \frac{1}{2} [2 |(xy)(zx)(\overline{z^2})| - |(xy)(\overline{zx})(z^2)| \right. \\
& \quad - |(xy)(zx)(z^2)|] + \sqrt{\frac{3}{2}} [-2 |(xy)(zx)(\overline{x^2-y^2})| \\
& \quad \left. + |(xy)(\overline{zx})(x^2-y^2)|] + |(xy)(zx)(x^2-y^2)|] \right\} \\
{}^2T_{1gc}^C [t_{2g}^2 ({}^1T_{2g}) e_g] & : \sqrt{\frac{1}{2}} \left\{ \frac{1}{2} [- |(xy)(\overline{zx})(x^2-y^2)| + |(xy)(zx)(x^2-y^2)|] \right. \\
& \quad \left. + \sqrt{\frac{3}{2}} [|(xy)(zx)(z^2)| - |(xy)(\overline{zx})(z^2)|] \right\} \\
{}^2T_{1gc}^C [t_{2g} e_g^2 ({}^3A_{2g})] & : \sqrt{\frac{1}{6}} [-2 |(\overline{yz})(z^2)(x^2-y^2)| + |(yz)(z^2)(\overline{x^2-y^2})| \\
& \quad + |(yz)(\overline{z^2})(x^2-y^2)|] \\
{}^2T_{1gc}^C [t_{2g} e_g^2 ({}^1E_g)] & : \sqrt{\frac{1}{2}} \left\{ \frac{1}{2} [|(yz)(z^2)(\overline{x^2-y^2})| - |(yz)(\overline{z^2})(x^2-y^2)| \right. \\
& \quad \left. + \sqrt{\frac{3}{2}} [|(yz)(x^2-y^2)(\overline{x^2-y^2})| - |(yz)(z^2)(\overline{z^2})|] \right\} \\
- {}^2T_{2gc}^C (t_{2g}^3) & : -\sqrt{\frac{1}{2}} [|(xy)(\overline{xy})(yz)| + |(zx)(\overline{zx})(yz)|] \\
- {}^2T_{2gc}^C [t_{2g}^2 ({}^3T_{1g}) e_g] & : -\sqrt{\frac{1}{6}} \left\{ \frac{1}{2} [2 |(xy)(zx)(\overline{x^2-y^2})| - |(xy)(\overline{zx})(x^2-y^2)| \right. \\
& \quad - |(xy)(zx)(x^2-y^2)|] + \sqrt{\frac{3}{2}} [2 |(xy)(zx)(\overline{z^2})| \\
& \quad \left. - |(xy)(\overline{zx})(z^2)| - |(xy)(zx)(z^2)|] \right\} \\
- {}^2T_{2gc}^C [t_{2g}^2 ({}^1T_{2g}) e_g] & : -\sqrt{\frac{1}{2}} \left\{ \frac{1}{2} [- |(xy)(\overline{zx})(z^2)| + |(xy)(zx)(z^2)|] \right. \\
& \quad \left. + \sqrt{\frac{3}{2}} [|(xy)(\overline{zx})(x^2-y^2)| - |(xy)(zx)(x^2-y^2)|] \right\}
\end{aligned}$$

3.a Cont.

$$-{}^2T_{2gc}^C [t_{2g} e_g^2 ({}^1A_{1g})] : -\sqrt{\frac{1}{2}} [|(yz)(z^2)(\overline{z^2})| + |(yz)(x^2-y^2)(\overline{x^2-y^2})|]$$

$$-{}^2T_{2gc}^C [t_{2g} e_g^2 ({}^1E_g)] : -\sqrt{\frac{1}{2}} \left\{ \frac{1}{2} [|(yz)(x^2-y^2)(\overline{x^2-y^2})| - |(yz)(z^2)(\overline{z^2})|] \right. \\ \left. + \frac{\sqrt{3}}{2} [-|(yz)(z^2)(\overline{x^2-y^2})| + |(yz)(\overline{z^2})(x^2-y^2)|] \right\}$$

Nomenclatura

C : cúbico

Q : quadrado

Cúbico $T_{1ga} + T_{1gz}$ $T_{1gb} + T_{1gx}$ $T_{1ge} + T_{1gy}$ $T_{2ga} + T_{2g\zeta}$ $T_{2gb} + T_{2g\xi}$ $T_{2gc} + T_{2g\eta}$ Quadrado $E_a + E_x$ $E_b + E_y$

3.b Matrizes de Energia para d^3

${}^4_{B_1} Q$	${}^4_{A_{2g}} C (t_{2g}^3)$
${}^4_{A_2} C (t_{2g}^3)$	$-12Dq - 7Dt$ $+3A - 15B - E$

${}^4_{B_2} Q$	${}^4_{T_{2ga}} C (t_{2g}^2 e_g)$
${}^4_{T_{2ga}} C (t_{2g}^2 e_g)$	$-2Dq - 7Dt$ $+3A - 15B - E$

${}^4_{A_2} Q$	${}^4_{T_{1ga}} C (t_{2g}^2 e_g)$	${}^4_{T_{1ga}} C (t_{2g}^2 e_g^2)$
${}^4_{T_{1ga}} C (t_{2g}^2 e_g)$	$-2Dq + 4Ds - 2Dt$ $+3A - 3B - E$	$+6B$
${}^4_{T_{1ga}} C (t_{2g}^2 e_g^2)$		$8Dq - 2Ds + 8Dt$ $+3A - 12B - E$

${}^4_{E} Q$	${}^4_{T_{2gb}} C (t_{2g}^2 e_g)$	${}^4_{T_{1gb}} C (t_{2g}^2 e_g)$	${}^4_{T_{1gb}} C (t_{2g}^2 e_g^2)$
${}^4_{T_{2gb}} C (t_{2g}^2 e_g)$	$-2Dq + \frac{7}{4} Dt$ $+3A - 15B - E$	$-\frac{\sqrt{3}}{4} (4Ds + 5Dt)$	0
${}^4_{T_{1gb}} C (t_{2g}^2 e_g)$		$-2Dq - 2Ds - \frac{3}{4} Dt$ $+3A - 3B - E$	$+6B$
${}^4_{T_{1gb}} C (t_{2g}^2 e_g^2)$			$8Dq + Ds + 3Dt$ $+3A - 12B - E$

3.b Cont.

$2A_1$ $2C \begin{bmatrix} t_2 \\ t_2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ 2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} e \\ e \end{bmatrix}$	$2A_1 \begin{bmatrix} t_2 \\ t_2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ 2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} e \\ e \end{bmatrix}$	$2C \begin{bmatrix} t_2 \\ t_2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ 2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} e \\ e \end{bmatrix}$	$2C \begin{bmatrix} t_2 \\ t_2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ 2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A_1 \\ 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} e \\ e \end{bmatrix}$	$2C \begin{bmatrix} t_2 \\ t_2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ 2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E \\ E \end{bmatrix} \begin{bmatrix} e \\ e \end{bmatrix}$	$2C \begin{bmatrix} e \\ e \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 3 \\ 3 \end{bmatrix}$
$2A_1 \begin{bmatrix} t_2 \\ t_2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ 2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} e \\ e \end{bmatrix}$	$-\frac{1}{6}(12Dq + 7Dt)$ $+3A - 11B + 3C$ $-E$	0	$\frac{2}{3}(3Ds - 5Dt)$	$\frac{35}{6}Dt$	0
$2C \begin{bmatrix} t_2 \\ t_2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ 2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} e \\ e \end{bmatrix}$	$-12Dq - 7Dt$ $+3A - 6B + 3C$ $-E$	$-6\sqrt{2}B$	$-3\sqrt{2}B$	0	0
$2C \begin{bmatrix} t_2 \\ t_2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ 2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A_1 \\ 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} e \\ e \end{bmatrix}$	$-E$	$\frac{2}{3}(-3Dq + 3Ds + 2Dt)$ $+3A + 8B + 6C$	$\frac{2}{3}(3Ds - 5Dt)$ $+10B$	$\sqrt{3}(2B + C)$	0
$2C \begin{bmatrix} t_2 \\ t_2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ 2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} e \\ e \end{bmatrix}$	$-E$	$-\frac{1}{6}(12Dq + 7Dt)$ $+3A - B + 3C$	$-E$	$2\sqrt{3}B$	0
$2C \begin{bmatrix} e \\ e \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 3 \\ 3 \end{bmatrix}$	$18Dq - 2Ds + 8Dt$ $+3A - 8B + 4C$ $-E$	0	0	0	0

${}^2_{A_2} Q$	${}^2_{T_{1ga}} C(t_{2g}^3)$	${}^2_{T_{1ga}} C(t_{2g}^2(T_1)e)$	${}^2_{T_{1ga}} C(t_{2g}^2(T_2)e)$	${}^2_{T_{1ga}} C(t_{2g}^2(T_3)A_{2g})$	${}^2_{T_{1ga}} C(t_{2g}^2(E))$
${}^2_{T_{1ga}} C(t_{2g}^3)$	$-12Dq - 7Dt$ $+3A - 6B + 3C$ $-E$	$3B$ $-2Dq + 4Ds - 2Dt$ $+3A + 3C$ $-E$	$-3B$ $-3B$ $-3B$ $-2Dq - 7Dt$ $+3A - 6B + 3C$ $-E$	0 $-3B$ $-3B$ $+3B$	$-2\sqrt{3} B$ $-3\sqrt{3} B$ $\sqrt{3} B$ $8Dq - 2Ds + 8Dt$ $+3A - 6B + 3C$ $-E$ $8Dq - 2Ds + 8Dt$ $+3A - 2B + 3C$ $-E$

3.b Cont.

${}^2_{B_1} Q$	$2 A_{2g} C \begin{bmatrix} t_{2g} & 2(1E)_g \\ e \end{bmatrix}$	$2 E_{gb} C \begin{bmatrix} t_{2g} & 3 \\ e \end{bmatrix}$	$2 E_{gb} C \begin{bmatrix} t_{2g} & 2(1A)_{1g} \\ e \end{bmatrix}$	$2 E_{gb} C \begin{bmatrix} t_{2g} & 2(1E)_g \\ e \end{bmatrix}$	$2 E_{gb} C \begin{bmatrix} 3 \\ e \end{bmatrix}$
$2 A_{2g} C \begin{bmatrix} t_{2g} & 2(1E)_g \\ e \end{bmatrix}$	$-\frac{1}{6}(12Dq + 7Dt)$ $+3A + 9B + 3C$ -E	0	$\frac{2}{3}(3Ds - 5Dt)$	$-\frac{1}{6}(-24Ds + 5Dt)$	0
$2 E_{gb} C \begin{bmatrix} t_{2g} & 3 \\ e \end{bmatrix}$	$-12Dq - 7Dt$ $+3A - 6B + 3C$ -E	0	$-6\sqrt{2} B$	$-3\sqrt{2} B$	0
$2 E_{gb} C \begin{bmatrix} t_{2g} & 2(1A)_{1g} \\ e \end{bmatrix}$	0	0	$-\frac{1}{3}(6Dq + 6Ds + 11Dt)$ $+3A + 8B + 6C$	$-\frac{2}{3}(3Ds - 5Dt)$ $+10B$	$\sqrt{3}(2B + C)$
$2 E_{gb} C \begin{bmatrix} t_{2g} & 2(1E)_g \\ e \end{bmatrix}$	0	0	0	$-\frac{1}{6}(12Dq + 7Dt)$ $+3A - B + 3C$	$2\sqrt{3} B$
$2 E_{gb} C \begin{bmatrix} 3 \\ e \end{bmatrix}$	0	0	0	0	$18Dq + 2Ds + 13Dt$ $+3A - 8B + 4C$ -E

BIBLIOGRAFIA III

Advanced Quantum Mechanics , J.J.Sakurai , Addison Wesley ,
(1967) .

Lecture Notes on Theory of Multiplets in Crystals - Ligand Field Theory - , S.Sugano , Colorado University (1967) .

The Theory of Transition Metal Ions , J.S.Griffith , Cambridge
(1967) .

Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes , C.K.Jørgensen , Pergamon Press (1962) .

RESSONANCIA PARAMAGNETICA ELETRONICA

4.1 FATORES GIROMAGNETICOS

A espectroscopia de EPR consiste em estudar as transições induzidas entre níveis Zeeman, por um campo de radio-frequência (de frequência fixa ν_k) perpendicular ao campo magnético uniforme e variável, onde está localizada a amostra.

A presença de um campo magnético uniforme no sítio do íon complexo, levanta a degenerescência dos níveis de energia, através do termo dado por :

$$\hat{H}_z = \beta \bar{H} \cdot (\bar{L} + g_0 \bar{S}) \quad (4.1.1)$$

Isto pode deduzir-se facilmente da teoria do íon livre (ver por exemplo, "The Theory of Transition Metal Ions", J.S.Griffith, 1967). Na fórmula anterior, \bar{L} e \bar{S} são o momento angular total e o spin total, respectivamente ; $g_0 = 2,0023$, \bar{H} é o campo magnético uniforme em gauss, e β é o magneton de Bohr para elétrons: $\beta = 4,669 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1} / \text{gauss}$.

No Capítulo I seção 7, mostramos que os elementos de matriz de H_z para um dublete de Kramers são equivalentes àquelas da chamada Hamiltoniana de Spin , que é da forma :

$$H_S = \beta (g_z S_z H_z + g_x S_x H_x + g_y S_y H_y) \quad (4.1.2)$$

H_S pode ser facilmente diagonalizado tomando coordenadas polares para descrever \bar{H} , sendo :

$$H_z = H_0 \cos \theta \quad H_x = H_0 \sin \theta \cos \phi \quad H_y = H_0 \sin \theta \sin \phi$$

Resultam então, dois níveis de energias λ e $-\lambda$, onde :

$$\lambda = (1/2) H_0 \beta g \quad (4.1.3)$$

$$\text{com } g^2 = g_z^2 \cos^2 \theta + \text{sen}^2 \theta (g_x^2 \cos^2 \phi + g_y^2 \text{sen}^2 \phi)$$

O g é o chamado fator giromagnético e depende de θ e ϕ .

Uma transição entre estes dois níveis, será observada na condição de ressonância :

$$H_0 = h \nu_k / g \beta \quad (4.1.4)$$

A partir de variações angulares, podemos achar os valores das três componentes de g correspondentes. Por exemplo, para o sinal II do $\text{Co}(\text{CN})_6\text{K}_3$ irradiado, que provém do íon complexo $\text{Co}(\text{CN})_5^{3-}$, achamos : $g_z = 2,004$; $g_x = g_y = 2,174$. A direção do autovetor correspondente a g_z é a mesma que a dos eixos quaternários do octaedro do composto sem irradiar, donde concluímos que a simetria do íon formado por irradiação corresponde ao grupo C_{4v} . Devemos agora usar a teoria por "eliminação", isto é, fixar o estado fundamental por comparação dos valores teóricos de diferentes possibilidades, com os valores experimentais dos parâmetros g .

Para isto, é preciso fazer algumas aproximações. Como a_1, b_1 formam ligações sigma (que têm maior superposição do que as π formadas por e, b_2 , no método LCAO-MO) só vamos trabalhar com as primeiras.

Note-se que a ausência de um ligante em relação ao grupo O , onde a_1 e b_1 são degeneradas, vai fazer com que o nível b_1 seja menos "afetado" do que o a_1 , que terá a sua energia fortemente reduzida. Por esta razão tomamos os níveis a um elétron no sistema complementar, como aqueles dados na figura IV.1, com $\Delta_1 \gg |\Delta_2|, |\Delta_3|$.

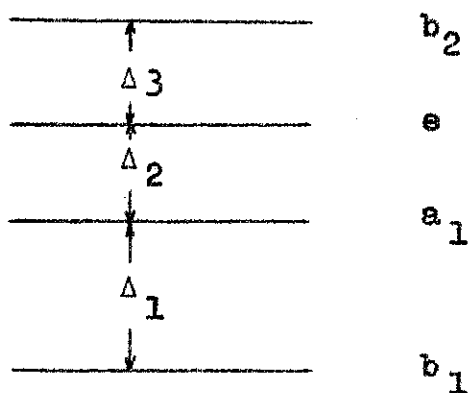


Figura IV.1

Em ordem zero, podemos desprezar a repulsão eletrostática em relação ao parâmetro do campo ligante Δ_1 , o que nos permite construir 4 estados fundamentais (fazendo uso do Apêndice 1.f) e calcular os seus correspondentes parâmetros g_z, g_x, g_y , através das fórmulas (1.7.19) e o Apêndice 4.a.

Note-se que como nosso grupo tem um eixo quaternário, os valores de g_x e g_y são iguais. Isto pode ser deduzido simplesmente para um dublete $E'(\alpha', \beta')$, e a demonstração é análoga para $E''(\alpha'', \beta'')$:

$$g_x = 2 \langle \alpha' | L_x + g_0 S_x | \beta' \rangle \quad (4.1.5)$$

$$g_y = 2 \langle \alpha' | L_y + g_0 S_y | \beta' \rangle \quad (4.1.6)$$

$$= 2 \langle \alpha' | C_4^{z+} C_4^z (L_y + g_0 S_y) C_4^{z+} C_4^z | \beta' \rangle$$

$$= 2 \langle \alpha' | L_x + g_0 S_x | \beta' \rangle$$

onde usamos os Apêndices 1.b e 1.c, levando em conta que L_y e S_y se transformam como E_y . Portanto, para os cálculos resulta mais cômodo definir:

$$\varepsilon_{\parallel} = 2 \langle \alpha' | L_z + g_0 S_z | \beta' \rangle \quad (4.1.7)$$

$$\varepsilon_{\perp} = \langle \alpha' | L_{\pm} + g_0 S_{\pm} | \beta' \rangle \quad (4.1.8)$$

Na Tabela IV.1 incluímos os g para os 4 estados fundamentais provenientes da indeterminação de Δ_1 e Δ_2 .

Dubleta	Simetria	ε_{\parallel}	ε_{\perp}
$\left\{ \begin{array}{l} b_1^2 a_1^+ \rangle \\ b_1^2 a_1^- \rangle \end{array} \right.$	$ \frac{1}{2} A_1 E' \alpha' \rangle$	g_0	g_0
	$ \frac{1}{2} A_1 E' \beta' \rangle$		
$\left\{ \begin{array}{l} b_1^2 (1)^- \rangle \\ b_1^2 (-1)^+ \rangle \end{array} \right.$	$ \frac{1}{2} E E' \alpha' \rangle$	~ 0	~ 0
	$ \frac{1}{2} E E' \beta' \rangle$		
$\left\{ \begin{array}{l} b_1^2 (-1)^- \rangle \\ b_1^2 (1)^+ \rangle \end{array} \right.$	$ \frac{1}{2} E E'' \alpha'' \rangle$	~ 4	~ 0
	$ \frac{1}{2} E E'' \beta'' \rangle$		
$\left\{ \begin{array}{l} b_1^2 b_2^+ \rangle \\ - b_1^2 b_2^- \rangle \end{array} \right.$	$ \frac{1}{2} B_2 E' \alpha' \rangle$	g_0	g_0
	$ \frac{1}{2} B_2 E' \beta' \rangle$		

$$(1) = (1/\sqrt{2})(e_x + i e_y); \quad (-1) = (1/\sqrt{2})(e_x - i e_y)$$

Tabela IV.1

Observando a tabela anterior, concluímos que só os dubletes $|b_1^2 a_1^{\pm} \rangle$ e $\pm |b_1^2 b_2^{\pm} \rangle$, podem ser os responsáveis pelos valores de g do $Co(CN)_5^{3-}$.

Uma correção a estes valores, pode ser feita incluindo em (3.2.1) o termo de spin-órbita (responsável pela anisotropia) que, desprezando as interações spin-spin e órbita-órbita, pode ser expresso como :

$$H_{LS} = \sum_i \xi(r_i) \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i, \text{ onde}$$

$\xi(r_1)$ é a constante de acoplamento spin-órbita.

Escrevendo a mistura do estado fundamental com os estados excitados da mesma simetria no grupo duplo, e conservando só aquelas funções que dão contribuição para g , chegamos às expressões dadas na Tabela IV.2.

Estado	Simetria	g_0	g_1
$ b_1^2 a_1^+ \rangle + \frac{\sqrt{6} \xi}{2 \Delta E} b_1^2 (1)^- \rangle$	$E' \alpha'$	g_0	$g_0 + \frac{6 \xi}{\Delta E}$
$ b_1^2 a_1^- \rangle + \frac{\sqrt{6} \xi}{2 \Delta E} b_1^2 (-1)^+ \rangle$	$E' \beta'$		
$ b_1^2 b_2^+ \rangle + \frac{1 \xi}{\sqrt{2} \Delta E_1} b_1^+ b_2^+ b_2^- \rangle +$ $+ \frac{1 \xi}{\sqrt{2} \Delta E_2} b_1^2 (-1)^- \rangle$	$E' \alpha'$	$g_0 - \frac{8 \xi}{\Delta E_1}$	$g_0 + \frac{2 \xi}{\Delta E_2}$
$- b_1^2 b_2^- \rangle + \frac{1 \xi}{\sqrt{2} \Delta E_1} b_1^- b_2^+ b_2^- \rangle +$ $+ \frac{1 \xi}{\sqrt{2} \Delta E_2} b_1^2 (1)^+ \rangle$	$E' \beta'$		

Tabela IV.2

Uma análise da tabela anterior, nos mostra que o estado fundamental é o dublete $|b_1^2 a_1^+ \rangle$. É necessário ainda, aper

feiçãoar o cálculo de g_n e g_1 . O método LCAO-MO é um caminho possível para atingir este objetivo.

Em princípio, é simples prever que g_n não será modificado. Para o cálculo de g_1 , usaremos as funções:

$$(1) = \beta \tilde{(1)} - \beta' \psi_{L1} \quad ; \quad S_e = \langle (1) | \psi_{L1} \rangle \quad (4.1.9)$$

$$(-1) = \sigma^{yz} (1) \quad (4.1.10)$$

$$a_1 = \alpha \tilde{a}_1 - \alpha' \psi_{L1} \quad ; \quad S_{a_1} = \langle a_1 | \psi_{La_1} \rangle \quad (4.1.11)$$

O til indica funções do átomo livre.

Do anterior, vemos que a mistura de nossas funções, resulta de:

$$\begin{aligned} \langle b_1^2 (1)^- | H_{LS} | b_1^2 a_1^+ \rangle &= \langle (1)^- | H_{LS} | a_1^+ \rangle \\ &= \frac{\epsilon_{3d}}{2} \langle (1) | \ell_+ | a_1 \rangle = \\ &= \left\{ \alpha \beta - \alpha \beta' S_e - \alpha' \beta S_{a_1} + \frac{\alpha' \beta'}{\sqrt{6}} \langle \psi_{L1} | \ell_+ | \psi_{La_1} \rangle \right\} \frac{\epsilon_{3d} \sqrt{6}}{2} \quad (4.1.12) \end{aligned}$$

onde o sinal deve ser trocado, a fim de que a equação seja válida para $3d^7$.

No último termo, é necessário fazer uma transformação, pois o momento angular está calculado em relação ao íon central; teremos então:

$$\bar{\ell} = \bar{r} \times \bar{p} = (\bar{R} + \bar{r}_L) \times \bar{p} = \bar{R} \times \bar{p} + \bar{\ell}_L \quad (4.1.13)$$

Nesta equação, o primeiro termo dará integrais nulas pois os elétrons de cada ligante têm momento angular nulo em relação ao íon central.

O cálculo de g_1 introduz um fator idêntico ao dado pela (4.1.12). Desprezando termos da ordem de S_e^2 e $S_{a_1}^2$ vem que :

$$g_1 = g_0 + \frac{6 \xi}{\Delta E} \{ \alpha^2 \beta^2 - \alpha^2 \beta \beta' S_e - \alpha \alpha' \beta^2 S_{a_1} + \frac{\alpha \alpha' \beta \beta'}{\sqrt{6}} \langle \psi_{L1} | \ell_L + | \psi_{La_1} \rangle \} \quad (4.1.14)$$

Na realidade, o termo predominante corresponde a $\alpha^2 \beta^2$ e a equação anterior em geral escreve-se :

$$g_1 = g_0 + (6 \xi / \Delta E) k$$

O k recebe o nome de "fator de redução orbital" já que obteríamos o mesmo g_1 para um \hat{H}'_z tal que :

$$\hat{H}'_z = \beta \bar{H} \cdot (k \bar{L} + g_0 \bar{S}) \quad (4.1.15)$$

Da análise da estrutura hiperfina, veremos que é possível determinar α^2 , o que vai impor um limite superior para k .

4.2 PARAMETROS HIPERFINOS

A interação hiperfina, que é a interação do spin e o momento angular dos elétrons com o spin nuclear, introduz-se na Hamiltoniana através do termo $H_h = \bar{h} \cdot \bar{I}$, onde

$$\bar{h} = P \left\{ \bar{L} - k \bar{S} + \left[\frac{2}{(2\ell - 1)(2\ell + 3)} \right] \left[\ell(\ell + 1) \bar{S} + - \frac{3}{2} \sum_1 \bar{\ell}_1 (\bar{\ell}_1 \cdot \bar{s}_1) - \frac{3}{2} \sum_1 (\bar{\ell}_1 \cdot \bar{s}_1) \bar{\ell}_1 \right] \right\} \quad (4.2.1)$$

A dedução da fórmula anterior, usando a equação de Dirac, pode ser encontrada no livro "The Theory of Transition Metal Ions", J.S.Griffith (1967). O termo $(-Pk \bar{S} \cdot \bar{I})$, que aparece em H_h , corresponde à interação de contato de Fermi.

Para elétrons d ($\ell = 2$) o operador \bar{h} fica da forma :

$$\bar{h} = P (\bar{L} - k\bar{S} + \frac{1}{7} \sum_i \bar{a}_i) \quad (4.2.2)$$

com $P = 2 \gamma \beta \beta_N \langle r^{-3} \rangle$

e $\bar{a}_i = 4 \bar{s}_i - (\bar{\ell}_i \cdot \bar{s}_i) \bar{\ell}_i - \bar{\ell}_i (\bar{\ell}_i \cdot \bar{s}_i)$ (4.2.3)

No Capítulo I, mostramos que a interação hiperfina pode ser representada pelo operador equivalente :

$$H_h = A_z s_z I_z + A_x s_x I_x + A_y s_y I_y \quad (4.2.4)$$

Os valores de A_z , A_x e A_y são da mesma ordem ou menores do que 10^{-2} cm^{-1} . Assim sendo, essa interação pode ser tratada como uma perturbação de \hat{H}_z . É interessante notar que, o tratamento por perturbações inclui duas transformações. A primeira, consiste em diagonalizar \hat{H}_z para que fique na forma :

$$\hat{H}_z = \beta g H_0 s'_z \quad (4.2.5)$$

Esta transformação faz com que apareçam termos da forma

$$a I_+ s'_z + b I_- s'_z$$

que devem ser anulados para que se possa aplicar a teoria de perturbações.

Para isto, define-se uma segunda transformação : $I_1 = \sum_j a_{1j} I'_j$, tal que anule os coeficientes $s'_z I'_+$ e $s'_z I'_-$. O uso destas transformações nos leva a que, o campo magnético que aparece na transição com $\Delta S = 1$, $\Delta m_I = 0$, para um dublete de Kramers com simetria axial, seja dado por :

$$H = H_0 - K m_I - \frac{B^2 g_{\perp}^2}{4 H g^2} \left(\frac{A^2 g_{\parallel}^2 + K^2 g^2}{K^2 g^2} \right) \{ I(I+1) - m_I^2 \} +$$

$$- \frac{1}{2H} \left(\frac{A^2 g_{\parallel}^2 - B^2 g_{\perp}^2}{K g^2} \right)^2 \left(\frac{g_{\parallel} g_{\perp}}{g^2} \right)^2 m_I^2 \sin \theta \cos \theta \quad (4.2.6)$$

$$\text{onde} \quad g^2 = g_{\parallel}^2 \cos^2 \theta + g_{\perp}^2 \sin^2 \theta \quad (4.2.7)$$

$$H_0 = h \nu_k / g \beta \quad (4.2.8)$$

$$K^2 g^4 = A^2 g_{\parallel}^4 \cos^2 \theta + B^2 g_{\perp}^4 \sin^2 \theta \quad (4.2.9)$$

Esta fórmula difere da original de Bleaney pois A e B estão dados aqui em gauss, mas podem ser relacionados com os valores em ergs através de :

$$A \text{ (ergs)} = \beta g_{\parallel} A \text{ (gauss)} \quad (4.2.10)$$

$$B \text{ (ergs)} = \beta g_{\perp} B \text{ (gauss)}$$

O método mais prático para achar os correspondentes parâmetros do íon complexo, consiste em obter os espectros para $\theta = 0$ e $\theta = \pi/2$, já que H tem uma forma mais simples para estes ângulos. Assim sendo, resulta :

$$H = H_{\parallel} - A m_I - \frac{b_{\parallel}}{H} \{ I(I+1) - m_I^2 \} \quad (4.2.11)$$

$$\text{com} \quad b_{\parallel} = B^2 g_{\perp}^2 / 2 g_{\parallel}^2 \quad ; \quad H_{\parallel} = h \nu / g_{\parallel} \beta \quad (4.2.12)$$

$$\text{e} \quad H = H_{\perp} - B m_I - \frac{b_{\perp}}{H} \{ I(I+1) - m_I^2 \} \quad (4.2.13)$$

$$\text{com} \quad b_{\perp} = \frac{A^2 g_{\parallel}^2 + B^2 g_{\perp}^2}{4 g_{\perp}^2} \quad ; \quad H_{\perp} = h \nu / g_{\perp} \beta \quad (4.2.14)$$

No Apêndice 4.c apresentamos um programa em FORTRAN II D , para determinar os valores de g_{\parallel} , A e g_{\perp} , B que minimisem

o erro médio quadrático. Este cálculo se faz partindo dos espectros para $\theta = 0$ e $\theta = \pi/2$.

No programa incluímos o termo de acoplamento quadrupolar cuja expressão é : $Q' \{ I_z^2 - I(I+1)/3 \}$. Este termo só vai contribuir para o espectro com $\theta = \pi/2$, através da expressão :

$$H_Q = - \frac{Q'^2}{2B} m_I \{ 2I(I+1) - 2m_I^2 - 1 \} \quad (4.2.13)$$

que só é válida para $(Q'^2/2B^2) \ll 1$, e que deve ser somada à equação (4.2.13).

Na Tabela IV.3 apresentamos os dados obtidos para os nossos sais de Co irradiados.

Composto	$\xi_{ }$	ξ_{\perp}	A (gauss)	B	Interação com ^{14}N	Identifi- cação
$\text{Co}(\text{CN})_6\text{K}_3$ (I)	2,006	2,095	54	70	I = 2 (3,5g)	$\text{Co}(\text{CN})_4(\text{NC})_2^{4-}$ instável
$\text{Co}(\text{CN})_6$ em KCl	2,0064	2,1013	70,2	60,5	I = 2 (3,5g)	$\text{Co}(\text{CN})_4(\text{NC})_2^{4-}$ estável
$\text{Co}(\text{CN})_6\text{K}_3$ (II)	2,004	2,174	89	25	-	$\text{Co}(\text{CN})_5^{3-}$ estável
$\text{Co}(\text{CN})_6\text{Cs}_2\text{Li}$	2,0061	2,1613	88,7	25,3	-	$\text{Co}(\text{CN})_5^{3-}$ estável

Tabela IV.3

Como o valor obtido de Q'^2 é muito pequeno em relação ao erro quadrático, não pode ser levado em conta para os nossos compostos. Por esta razão, ele não aparece na tabela anterior.

Note-se que os compostos $\text{Co}(\text{CN})_6\text{Cs}_2\text{Li}$ e $\text{Co}(\text{CN})_6$ em KCl têm três posições não equivalentes, que correspondem aos eixos 100, 010 e 001. O $\text{Co}(\text{CN})_6\text{K}_3$ (sinais (I) e (II)) tem cinco posições não equivalentes, correspondendo aos eixos quaternários

do octaedro para o composto não irradiado. Na Tabela IV.4, apresentamos os cossenos diretores destes eixos .

Ligações ⁽¹⁾	Cossenos Diretores		
	a sen β	b	c
Co - C ₁	0,42	- 0,91	0
Co - C ₂	0,68	0,23	+ 0,70
Co - C ₃	0,64	0,23	+ 0,70

Tabela IV.4

Da observação da tabela anterior, vemos que a variação angular no eixo z nos permite medir diretamente os valores de B e g_{\perp} .

Alexander e Gray⁽²⁾ estudando o $\text{Co}(\text{CN})_5^{3-}$ (obtido por dissolução de $\text{K}_6\text{Co}_2(\text{CN})_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) mediram os seguintes valores:

$$g_{\parallel} = 2,003 ; g_{\perp} = 2,165 ; A = 87 \text{ gauss} ; B = 28 \text{ gauss} .$$

Posteriormente , Kon e Kataoka⁽³⁾ acharam para o mesmo composto :

$$g_{\parallel} = 2,003 ; g_{\perp} = 2,176$$

Comparando os dados de EPR para o $\text{Co}(\text{CN})_5^{3-}$ com o sinal II de $\text{Co}(\text{CN})_6\text{K}_3$ irradiado, e ,visto que os espectros óticos são coincidentes (H.B.Gray, comunicação privada), concluímos que a nossa identificação é válida .

(1) N.A.Curry and W.A.Runciman, Acta Cryst. 12,674 (1959) .

(2) J.J.Alexander and B.H.Gray, J.Am.Chem.Soc., 89,3356 (1967) .

(3) H.Kon and N.Kataoka, "Electron Spin Resonance of Metal Complexes", Plenum Press (1969) .

Note-se que as trocas de sinal de A e B reproduzem exatamente o mesmo espectro de EPR, mostrando que só podemos determinar os módulos de A e B, e não os seus valores reais.

Através das equações (1.7.21), e usando o mesmo processo que para as (4.1.7) e (4.1.8), é imediato que :

$$A = 2 \langle \alpha' | h_z | \alpha' \rangle \quad (4.2.16)$$

$$B = \langle \alpha' | h_+ | \beta' \rangle \quad (4.2.17)$$

Usando como estado fundamental os kets

$$|E' \alpha' \rangle = |b_1^2 a_1^+ \rangle + \frac{k\sqrt{6}}{2\Delta E} \xi_{3d} |b_1^2 (1)^-\rangle \quad (4.2.18)$$

$$|E' \beta' \rangle = |b_1^2 a_1^- \rangle + \frac{k\sqrt{6}}{2\Delta E} \xi_{3d} |b_1^2 (-1)^+\rangle \quad (4.2.19)$$

onde $k' = \alpha\beta \left(1 - \frac{\beta'}{\beta} S_e - \frac{\alpha'}{\alpha} S_{a_1} + \frac{1}{\sqrt{6}} \frac{\alpha' \beta'}{\alpha \beta} \langle \psi_{L1} | \ell_{L^+} | \psi_{La_1} \rangle \right)$,

e aplicando as (4.2.15) e (4.2.16), achamos :

$$A = P \left\{ -k + \frac{4}{7} \alpha^2 - \frac{1}{7} (g_1 - 2,0023) \right\} \quad (4.2.20)$$

$$B = P \left\{ -k - \frac{2}{7} \alpha^2 + \frac{15}{14} (g_1 - 2,0023) \right\} \quad (4.2.21)$$

onde aproximamos $\langle a_1^+ | a_z | a_1^+ \rangle = 2\alpha^2$ e $\langle a_1^+ | a^+ | a_1^- \rangle = -2\alpha^2$, e onde $P = 2\gamma\beta\beta_N \langle a_1^- | r^{-3} | a_1^- \rangle$.

Podemos dar o traço do tensor A como :

$$A_{iso} = (A + 2B) / 3 = \left(-k + \frac{2}{3} \Delta g_1 \right) P \quad (4.2.22)$$

A parte anisotrópica é :

$$A_{ani} = A - B = \left(\frac{6}{7} \alpha^2 - \frac{17}{14} \Delta g_1 \right) P \quad (4.2.23)$$

Então, o tensor foi decomposto em :

$$A_{iso} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} + \frac{1}{3} A_{ani} \begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (4.2.24)$$

É interessante notar que a (4.2.21) mostra que A_{iso} tem contribuição do termo de contato de Fermi $(-kP)$ e também do termo $\bar{L} \cdot \bar{I}$. Este último tem a forma correspondente a uma interação dipolar órbita-spin nuclear, mas, ainda assim, os dois momentos dipolares têm a origem localizada no núcleo, e isto vai gerar um $\delta(\vec{r})$ do mesmo tipo do que aparece no termo de contato.

O coeficiente P pode ser calculado usando os valores de $\langle r^{-3} \rangle$ obtidos por Watson e Freeman⁽¹⁾, resultando $P = 254 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. Todavia, devido a que, partindo dos dados experimentais, não nos é possível obter os sinais de A e $B^{(*)}$, vamos fixá-los tomando aqueles para os quais α^2 é aproximadamente 0,8, sendo este um valor típico para ligações sigma do orbital a_1 .

Desta forma, podemos ver que a análise da estrutura hiperfina do íon central nos dá a possibilidade de determinar α^2 , e, ao mesmo tempo, nos permite obter uma avaliação do fator de redução orbital, que pode ser expresso por :

$$k = \alpha^2 \beta^2 \left(1 - \frac{\beta'}{\beta} S_e - \frac{\alpha'}{\alpha} S_{a_1} + \frac{1}{\sqrt{6}} \frac{\alpha' \beta'}{\alpha \beta} \langle \psi_{L1} | \ell_{L^+} | \psi_{La_1} \rangle \right) \\ \cong \alpha^2 \beta^2 \quad (4.2.25)$$

Então, para nosso estado fundamental, espera-se sempre que $k < \alpha^2$.

(1) A.J. Freeman and R.E. Watson, "Magnetism", Vol. II A, G.T. Rado and H. Shul, Acad. Press (1965).

(*) Os sinais relativos podem ser obtidos de medidas em soluções para íons complexos estáveis, pois as rotações no líquido fazem com que haja uma compensação entre as partes anisotrópicas, e então a interação hiperfina é A_{iso} .

Normalmente, relaciona-se o termo de contato de Fermi, com o cálculo de :

$$x_{ci} = \frac{4\pi}{S} \langle \psi | \sum_i \delta(r_i) S_{z_i} | \psi \rangle \quad (4.2.26)$$

onde x_{ci} é a polarização das camadas internas 1s, 2s, 3s do íon livre, por elétron .

A partir das experiências, podemos calcular x através da relação :

$$x = -\frac{3}{2} k \langle r^{-3} \rangle \quad (4.2.27)$$

onde $\langle r^{-3} \rangle$ deve ser dado em unidades atômicas .

Experimentalmente, foi mostrado que o x_{ci} sofre muito pouca influência dos ligantes, e é quase constante dentro de cada série de elementos de transição (ver por exemplo o excelente review de McGarvey⁽¹⁾) .

Em nosso caso, como faz parte do estado fundamental uma função de simetria a_1 , espera-se uma contribuição para x dos elétrons 4s. Escrevemos então :

$$x = (\cos^2 \alpha) x_{ci} + (\sin^2 \alpha) x_{4s} \quad (4.2.28)$$

onde supomos que a função de onda do estado fundamental é

$$\psi = (\cos \alpha) a_1(d_{z^2}) + (\sin \alpha) a_1(4s) \quad (4.2.29)$$

sendo que a mistura é provocada pelo campo ligante e a repulsão eletrostática .

Como valor de x_{4s} , tomamos o observado pela espectroscopia ótica do Co neutro ($Ar, 3d^8 4s$) : $x_{4s} = 21,4$ au. Para x_{ci} usamos o valor calculado pelo método de Hartree-Fock não restrito (ver o Apêndice 4.d) : $x_{ci} = -2,7$ au .

(1) B.R. McGarvey, J. Phys. Chem., 71, 51 (1967) .

Na Tabela IV.5, apresentamos os resultados obtidos para nossos compostos de Co irradiados .

	A (gauss) ^B	α^2	x (au)	$\text{sen}^2 \alpha$
Co(CN) ₆ K ₃ (I)	54 -70	0,68	-1,6	0,05
Co(CN) ₆ em KCl	70,2 -60,5	0,71	-1,4	0,06
Co(CN) ₆ K ₃ (II)	89 -25	0,73	-0,7	0,09
Co(CN) ₆ Cs ₂ Li	88,7 -25,3	0,71	-0,5	0,09

Tabela IV.5 .

A tabela anterior mostra que é válido não incluir a configuração $3d^6 4s$ nos cálculos para os espectros óticos, pois $\text{sen}^2 \alpha \ll 1$. Espera-se, também, que apareçam contribuições menores, provenientes de configurações mais excitadas como as $3d^6 4p$, $3d^5 4s^2$, etc.

4.3 ESTRUTURA HIPERFINA COM OS LIGANTES

Em geral, usando EPR, é possível resolver a interação hiperfina dos elétrons do metal com o momento magnético dos ligantes mais próximos. Esta interação, chamada super-hiperfina, é, na maioria das vezes, muito fácil de interpretar quando os elétrons do metal interagem igualmente com dois ou mais ligantes .

Chamando I ao momento magnético dos ligantes, em número de n, vamos observar $2nI + 1$ linhas, com uma relação de intensidades muito característica. Por exemplo, 5 linhas podem vir de $n = 4, I = 1/2$; $n = 2, I = 1$ ou $n = 1, I = 2$, mas suas intensidades relativas vão ser, respectivamente :

$$1:4:6:4:1 \quad , \quad 1:2:3:2:1 \quad e \quad 1:1:1:1:1 \quad .$$

A interação observada nos compostos $\text{Co}(\text{CN})_6\text{K}_3$ (I) e $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$ em KCl irradiados, consiste em 5 linhas equidistantes, com relação de intensidades correspondentes a $n=2$ e $I=1$, mostrando que o íon complexo formado por irradiação é $\text{Co}(\text{CN})_4(\text{NC})_2^{4-}$, e que os cianetos axiais estão ligados pelos nitrogênios em vez de pelos carbonos. Isto é consistente com a simetria axial dos parâmetros medidos (dados na Tabela IV.3), assim como com a estrutura super-hiperfina observada.

Dentro da aproximação ICAO - MO, podemos relacionar os parâmetros obtidos com alguns dos coeficientes do orbital molecular que descreve o estado fundamental.

Com o objetivo de simplificar o cálculo, observemos que as interações medidas (ver Tabela IV.6) são pequenas em comparação com os parâmetros hiperfinos provenientes da interação dos elétrons do metal com seu momento magnético nuclear. Isto nos permite calcular os parâmetros hiperfinos com os ligantes, usando as funções do estado fundamental em ordem zero.

Aplicando as (4.2.16) e (4.2.17), resulta:

$$\begin{aligned} A(j) &= 2 \langle \epsilon^+ \epsilon^- a_1^+ | h_z(j) | \epsilon^+ \epsilon^- a_1^+ \rangle \\ &= 2 \langle a_1^+ | h_z(j) | a_1^+ \rangle \end{aligned} \quad (4.3.1)$$

Os restantes termos da equação anterior vão anular-se entre si, já que são os elementos diagonais do duplete de Kramers ϵ^+ , ϵ^- .

Temos também:

$$\begin{aligned} B(j) &= \langle \epsilon^+ \epsilon^- a_1^+ | h_+(j) | \epsilon^+ \epsilon^- a_1^- \rangle \\ &= \langle a_1^+ | h_+(j) | a_1^- \rangle \end{aligned} \quad (4.3.2)$$

O orbital a_1 , na aproximação ICAO - MO, pode ser dado por:

$$a_1 = \alpha a_1 - (\lambda_s / \sqrt{2}) (s_5 - s_6) - (\lambda_p / \sqrt{2}) (p_5^z - p_6^z) + N_1 \psi a_1 \text{ lig. equat.} \quad (4.3.3)$$

Na equação anterior, foram numerados com 5 e 6 os ligantes axiais; seus sistemas de coordenadas estão definidos para lelos ao do metal .

Das (4.3.1) e (4.3.2) obtemos, para o ligante 5, as seguintes relações (válidas também para o ligante 6) :

$$A(5) = \lambda_s^2 A_s + 2 \lambda_p^2 A_p + \frac{4}{7} \alpha^2 P_{3d} \quad (4.3.4)$$

$$B(5) = \lambda_s^2 A_s - \lambda_p^2 A_p - \frac{2}{7} \alpha^2 P_{3d} \quad (4.3.5)$$

onde $A_s = \frac{8\pi}{3} g_0 \beta \gamma \beta_N |\psi(0)|^2_{2s} \quad (4.3.6)$

$$A_p = \frac{2}{5} g_0 \beta \gamma \beta_N \langle r^{-3} \rangle \quad (4.3.7)$$

$$P_{3d} = g_0 \beta \gamma \beta_N \langle R^{-3} \rangle \quad (4.3.8)$$

R é a distância metal-ligante, a qual, suposta da ordem de 2 \AA , dá um valor de $P_{3d} = 78 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$.

O primeiro termo das (4.3.4) e (4.3.5) corresponde à interação de contato dos orbitais 2s do ligante; o segundo, é a interação dipolar dos orbitais 2p do ligante, e o último termo, dá conta da interação dipolar dos elétrons do metal com o núcleo do ligante .

Os valores de $A_s = 514 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ e $A_p = 16 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ são os de Hays⁽¹⁾; os valores calculados de λ_s^2 e λ_p^2 estão dados na Tabela IV.6 e correspondem a $A_L > 0$, $B_L > 0$.

(1) R.G.Hays, "Electron Spin Resonance of Metal Complexes", Plenum Press (1969)

	A ($\times 10^4 \text{ cm}^{-1}$)	B	λ_s^2 %	λ_p^2 %
$\text{Co}(\text{CN})_6\text{K}_3$ (I)	4,1	3,3	0,7	0,2
$\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$ em KCl	3,3	2,8	0,6	0,1

Tabela IV.6

É interessante notar que a interação com os nitrogê-
nios equatoriais não se detecta, devido a que os cianetos no pla-
no equatorial estão ligados pelos carbonos, resultando em densi-
dades eletrônicas muito pequenas sobre os nitrogênios.

É necessário salientar que o cálculo dos valores da-
dos na Tabela IV.6 pode ainda ser aperfeiçoado, até em ordem ze-
ro. Na realidade, os orbitais do metal deveriam ser ortogonaliza-
dos ao orbital $1s$ do ligante (que não foi incluído no orbital
molecular). Isto introduz uma correção nos valores calculados de
aproximadamente 12 %⁽¹⁾. No entanto, ela é fortemente dependente
de $s(a_1, x_{1s})$ que, no nosso caso, é desconhecida. Por esta razão, não
foi incluída neste cálculo.

(1) Por exemplo, para ftalocianina de cobre : vide Referência (1), pg.107 .

^
APENDICE 4

4.a Elementos de Matriz de \hat{l}_z e \hat{l}_+

\hat{l}_z	$ a_1\rangle$	$ b_1\rangle$	$ b_2\rangle$	$ 1\rangle$	$ -1\rangle$
$\langle a_1 $
$\langle b_1 $.	.	$-2i$.	.
$\langle b_2 $.	$2i$.	.	.
$\langle 1 $.	.	.	1	.
$\langle -1 $	-1

\hat{l}_+	$ a_1\rangle$	$ b_1\rangle$	$ b_2\rangle$	$ 1\rangle$	$ -1\rangle$
$\langle a_1 $	$\sqrt{6}$
$\langle b_1 $.	.	.	$\sqrt{2}$.
$\langle b_2 $.	.	.	$i\sqrt{2}$.
$\langle 1 $	$\sqrt{6}$
$\langle -1 $.	$\sqrt{2}$	$i\sqrt{2}$.	.

4.b Elementos de Matriz de a_z e a^+ para o Cálculo de Energias Hiperfinas

a_z	b_1^+	b_2^+	-1^-	a_z	b_1^-	b_2^-	1^+
b_1^+	-2	0	$3/\sqrt{2}$	b_1^-	2	0	$-3/\sqrt{2}$
b_2^+	0	-2	$-3/\sqrt{2}$	b_2^-	0	2	$-3/\sqrt{2}$
-1^-	$3/\sqrt{2}$	$-3/\sqrt{2}$	-1	1^+	$-3/\sqrt{2}$	$-3/\sqrt{2}$	1
	a_z	a_1^+	1^-	a_z	a_1^-	-1^+	
	a_1^+	2	$-\sqrt{6}/2$	a_1^-	-2	$\sqrt{6}/2$	
	1^-	$-\sqrt{6}/2$	-1	-1^+	$\sqrt{6}/2$	1	

a^+	a_1^+	a_1^-	b_1^+	b_1^-	b_2^+	b_2^-	$+1^+$	$+1^-$	-1^+	-1^-
a_1^+	.	-2	$\sqrt{6}/2$.
a_1^-	.	.	$-2\sqrt{3}$.	$2\sqrt{3}$	$-\sqrt{6}/2$
b_1^+	.	.	.	2	.	.	$-3/\sqrt{2}$.	.	.
b_1^-	$-2\sqrt{3}$	$3/\sqrt{2}$.	.
b_2^+	2	$-3/\sqrt{2}$.	.	.
b_2^-	$-2\sqrt{3}$	$3/\sqrt{2}$.	.
1^+	$-\sqrt{6}/2$	-1	.	.
1^-	.	$\sqrt{6}/2$	-6	.
-1^+	.	.	$3/\sqrt{2}$.	$-3/\sqrt{2}$	-1
-1^-	.	.	.	$-3/\sqrt{2}$.	$3/\sqrt{2}$

```

PROGRAMA VALIDO PARA I IGUAL O MAIOR A 3/2
1) TITULO ATE 50 ESPACOS
CONJUNTO PRIMEIRO (TETA =0)
2) LINHAS CRESCENTES EM CAMPO MAGNETICO(F9.2)
3) CARTAO EM BRANCO
4) FRECUENCIA KLYSTRON (E13.5)
CONJUNTO SEGUNDO (TETA=90)
5) LINHAS CRESCENTES EM CAMPO MAGNETICO(F9.2)
6) CARTAO EM BRANCO
7) FRECUENCIA KLYSTRON (E13.5)
DIMENSION HA(8),A1(4),A2(4),A3(8),HE(8),E1(4),E2(4),A4(8),VM(8),
HCA(8),HCE(8)
70 HSB=7.1448907 E-7
   READ 99
   EPSI=1.E-2
   I=0
1   I=I+1
   READ 100,HA(I)
   IF(HA(I)) 2,2,1
2   IO=I-1
   R=IO-1
   VI=R/2.
   VI2=VI*(VI+1.)
   V2=2.*VI+1.
   V3=VI2*V2/3.
   N=IO/2
   DO 3 I=1,N
   N:=IO+1-I
   A1(I)=HA(I)+HA(NI)
3   A2(I)=HA(I)*HA(NI)
   DO 4 I=1,IO
   R=I
   VM(I)=VI+1.-R
   A3(I)=VI2-VM(I)**2
4   A4(I)=2.*VI2-2.*VM(I)**2-1.
   N=N-1
   BA=0.
   DO 5 I=1,N
5   BA=BA+((A1(I)-A1(I+1))*A2(I)*A2(I+1))/(A1(I+1)*A2(I)*A3(I+1)-A1(I)
1*A2(I+1)*A3(I))
   U=N
   BA=BA/U
   N=N+1
   HPA=0.
   DO 6 I=1,N
6   HPA=HPA+A1(I)*(1.+BA*A3(I)/A2(I))/2.
   U=N
   HPA=HPA/U
   READ 101,FKA
   GA=(FKA*HSB)/HPA
   A=0.
   DO 7 I=1,IO
7   A=A-(HA(I)-HPA+BA*A3(I)/HA(I))/VM(I)
   U=IO
   A=A/U
   I=0
9   I=I+1
   READ 100,HE(I)
   IF(HE(I)) 10,10,9

```

4.c Cont.

```

10  IA=I-1
    IF (IA-10) 11,12,11
11  PRINT 120
12  DO 13 I=1,N
    N1=I0+1-I
    E1(I)=HE(I)+HE(N1)
13  E2(I)=HE(I)*HE(N1)
    BE=0.
    N=N-1
    DO 14 I=1,N
14  BE=BE+((E1(I)-E1(I+1))*E2(I)*E2(I+1))/(E1(I+1)*E2(I)*A3(I+1)-E1(I)
    I*E2(I+1)*A3(I))
    U=N
    BE=BE/U
    N=N+1
    HPE=0.
    DO 15 I=1,N
15  HPE=HPE+E1(I)*(1.+BE*A3(I)/E2(I))/2.
    U=N
    HPE=HPE/U
    READ 101,FKE
    GE=(FKE*HSB)/HPE
    N=N-1
    C=0.
    DO 16 I=1,N
16  S=HE(I)+BE*A3(I)/HE(I)-HPE
    T=HE(I+1)+BE*A3(I+1)/HE(I+1)-HPE
    C=C+(VM(I+1)*S-VM(I)*T)/(VM(I)*A4(I)*T-VM(I+1)*A4(I+1)*S)
    U=N
    C=C/U
    R1=0.
    R2=0.
    B=0.
    DO 17 I=1,I0
17  R1=R1-(A4(I)*VM(I))**2
    R2=R2-A4(I)*(VM(I))**2
    B=B-(HE(I)-HPE+BE*A3(I)/HE(I))/(VM(I)*(1.+C*A4(I)))
    U=I0
    B=B/U
    C=C*B
    DE=-(R1*V3+R2**2)
    J=0
26  PRINT 108,J
    BA=(B*GE)**2/(2.*GA**2)
    BE=((A*GA)**2+(B*GE)**2)/(4.*GE**2)
27  EA=0.
    EE=0.
    DO 28 I=1,I0
    HCA(I)=HPA-A*VM(I)
    HCA(I)=HPA-A*VM(I)-BA*A3(I)/HCA(I)
    HCA(I)=HPA-A*VM(I)-BA*A3(I)/HCA(I)
    EA=EA+(HCA(I)-HA(I))**2
    HCE(I)=HPE-B*VM(I)-C*A4(I)*VM(I)
    HCE(I)=HPE-B*VM(I)-C*A4(I)*VM(I)-BE*A3(I)/HCE(I)
    HCE(I)=HPE-B*VM(I)-C*A4(I)*VM(I)-BE*A3(I)/HCE(I)
28  EE=EE+(HCE(I)-HE(I))**2
    EA=4.*SQRTF(EA)/U
    EE=4.*SQRTF(EE)/U
    Q=2.*C*B

```

```

PRINT 105,GA,A,HPA,BA,EA
PRINT 107,GE,B,HPE,BE,C,Q,EE
PRINT 113
IF(J) 31,34,31
31 D1=ABS(EA0-FA)
D2=ABS(EEO-EE)
IF(D1-EPsi) 32,32,34
32 IF(D2-EPsi) 40,40,34
34 H1A=0.
H2A=0.
H1E=0.
H2E=0.
H3E=0.
DO 35 I=1,I0
S=HA(I)+BA*A3(I)/HA(I)
H1A=H1A+S
H2A=H2A+VM(I)*S
T=HE(I)+BE*A3(I)/HE(I)
H1E=H1E+T
H2E=H2E+VM(I)*T
35 H3E=H3E+A4(I)*VM(I)*T
HPA=H1A/V2
GA=(FKA*HSB)/HPA
HPE=H1E/V2
GB=(FKE*HSB)/HPE
A=-H2A/V3
B=(H2E*R1-H3E*R2)/DE
C=-(H2E*R2+V3*H3E)/DE
EA0=EA
EEO=EE
J=J+1
GO TO 26
40 PRINT 112
PRINT 110
PRINT 102
PRINT 111
PRINT 99
PRINT 113
PRINT 103,(HA(I),I=1,I0)
PRINT 109,(VM(I),I=1,I0)
PRINT 104,(HCA(I),I=1,I0 )
PRINT 105,GA,A,HPA,BA,EA
PRINT 110
PRINT 106
PRINT 114
PRINT 99
PRINT 113
PRINT 103,(HE(I),I=1,I0)
PRINT 109,(VM(I),I=1,I0)
PRINT 104,(HCE(I),I=1,I0 )
PRINT 107,GE,B,HPE,BE,C,Q,EE
99 FORMAT(50H
100 FORMAT (F9.2)
101 FORMAT (F13.5)
102 FORMAT (48X,47HTETA= 0, ANALISE DE H=HO-A*M-BA*(I(I+I)-M**2)/H)
103 FORMAT(6X,12HEXPERIMENTAL,8(F15.2)///)
104 FORMAT(6X,9HCALCULO,3X,8(F15.2)///)
105 FORMAT(6X,10HPARAMETROS,5X,4HG = ,F8.5,4X,4HA = ,F7.2,3X,3HHO=,
1F9.2,3X,4HBA =,F8.2,32X,7HERRO = ,F9.2)

```

114 4.c Cont.

```
106  FORMAT(38X,71HTETA=90, ANALISE DE H=H0-B*M-BE*(I(I+1)-M**2)/H-C*(2
      II(I+1)-2(M**2)-1)*M)
107  FORMAT(6X,10HPARAMETROS,5X,4HG = ,F8.5,4X,4HA = ,F7.2,3X,3HH0=,
      IF9.2,3X,4HBA =,F8.2,3X,4HC = ,F8.2,3X,4HO = ,F8.2,2X,7HERRO = ,E9.
      22)
108  FORMAT(66X,10HITERACAO (,I2,1H)//)
109  FORMAT(6X,1HM,11X,8(F15.2)//)
110  FORMAT(/////)
111  FORMAT(47X,49H*****//)
112  FORMAT(1H1)
113  FORMAT(1H0)
114  FORMAT(37X,73H*****
      I*****//)
120  FORMAT(23H ERRO NUMERO DE LINHAS)
      CALL EXIT
      END
```

4.d Polarização das Camadas Internas

Para mostrar a polarização das camadas internas, aplicaremos ao íon livre o método de interação de configurações.

Seja ψ_0 o estado fundamental, que escreveremos como :

$$\psi_0 = P^+ P^- Q^S \quad (d.1)$$

onde só levamos em conta os orbitais 3s, representados por P^+ , P^- . Q^S é o determinante de Slater do estado fundamental de $3d^n$ com M_S máximo. ψ_0 é também um determinante de Slater, e, portanto :

$$\psi_0 = P^+ P^- Q^S = -P^- P^+ Q^S = (-1)^n P^- Q^S P^+ \quad (d.2)$$

A transferência de um elétron 3s para um orbital Rs, ortogonal a 1s, 2s e 3s, nos permite construir dois estados excitados de igual S e igual M_S , cujas expressões são :

$$\psi_1 = (1/\sqrt{2}) (P^+ R^- - P^- R^+) Q^S \quad (d.3)$$

$$\psi_2 = (\sqrt{S} / \sqrt{2(S+1)}) (P^+ R^- Q^S + P^- R^+ Q^S - \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{S}} P^+ R^+ Q^{S-1}) \quad (d.4)$$

$$\text{onde } Q^{S-1} = (S_- / \sqrt{2S}) Q^S \quad (d.5)$$

O último termo de (d.4) é necessário para que seja satisfeita a relação $S_+ \psi_2 = 0$. Isto garante que ψ_2 é auto-função de S^2 e S_z simultaneamente.

A função $\psi = \psi_0 + \alpha_1 \psi_1$ pode ser escrita na forma :

$$\psi = (P^+ + \frac{\alpha_1}{\sqrt{2}} R^+) (P^- + \frac{\alpha_1}{\sqrt{2}} R^-) Q^S + O(\alpha_1^2) \quad (d.6)$$

Evidentemente, é possível considerar $\alpha_1 = 0$ pois nos mesmos P são calculados de maneira a minimizar a energia.

Tomando agora $\psi = \psi_0 + \alpha_2 \psi_2$, achamos :

$$\psi = \left(P^+ - \alpha_2 R^+ \sqrt{S} / \sqrt{2(S+1)} \right) \left(P^- + \alpha_2 R^- \sqrt{S} / \sqrt{2(S+1)} \right) Q^S + \\ - \left(\alpha_2 / \sqrt{S+1} \right) P^+ R^+ Q^{S-1} + O(\alpha_2^2) \quad (d.7)$$

sendo

$$\alpha_2 \cong - \frac{\langle \psi_0 | H | \psi_2 \rangle}{\langle \psi_2 | H | \psi_2 \rangle - \langle \psi_0 | H | \psi_0 \rangle} \quad (d.8)$$

Desprezando os dois últimos termos de (d.7) podemos escrever :

$$\psi = P + P + Q^S \quad (d.9)$$

onde as funções $P +$ e $P +$ são agora diferentes. O cálculo auto-consistente destas funções recebe o nome de "Hartree-Fock não restrito" (H.F.N.R.) .

A omissão do terceiro termo da equação (d.7) (necessário para que ψ seja autofunção de S^2) introduz um erro muito difícil de avaliar teoricamente. Todavia, os valores calculados pelo método H.F.N.R. são, em geral, bastante coincidentes com os dados experimentais .

BIBLIOGRAFIA IV

- Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions , A.Abragam
e B.Bleaney , Clarendon Press (1970) .
- Paramagnetic Resonance, Vol. I , W.Marshall, Academic Press (1963).
- Applied Wave Mechanics , R.M.Golding , D.Van Nostrand (1969) .
- The Theory of Transition Metal Ions , J.S.Griffith , Cambridge,
(1967).
- M.Blume e R.E.Watson, Proc. Roy. Soc. (London), A 270 , 127 (1962).
- B.R.McGarvey , J. Phys. Chem. 71, 51 (1967) .

CAPITULO V

ANÁLISE DOS ESPECTROS ÓTICOS

5.1 INTRODUÇÃO

O nosso objetivo é a análise do espectro ótico do $\text{Co}(\text{CN})_5^{3-}$. A experiência mostra que não é vantajoso analisar só um composto, mas uma série deles, o que permite, através de argumentos qualitativos, ver, por comparação, a validade dos resultados obtidos.

Os espectros óticos e de EPR do $\text{Co}(\text{CN})_5^{3-}$, $\text{Co}(\text{MeNC})_5^{2+}$ e $\text{Co}(\text{PhNC})_5(\text{ClO}_4)_2$ foram recentemente publicados^(*). Alexander e Gray^(§) e posteriormente Coulton^(£) identificaram as transições d-d para o primeiro desses compostos. Nos dois trabalhos, o primeiro estado excitado se identifica como sendo o correspondente a 2B_1 . Entretanto, a análise dos dados de EPR mostra que a energia dada pelos autores, para o nível mais baixo 2E , não é coerente com os valores experimentais de g.

A partir dos dados de ESR, mostramos que o estado fundamental é um dublete de Kramers que pertence à representação A_1 do grupo C_{4v} , portanto, o deslocamento de g perpendicular, depende essencialmente da energia do nível mais baixo 2E e é aproximadamente dado pela seguinte expressão :

$$\Delta g_{\perp} = 6 k \xi / (E({}^2E) - E({}^2A_1)) \quad (5.1.1)$$

(*) Vide referências (1-6) no fim do Capítulo .

(§) Vide referência (2) .

(£) Vide referência (7) .

A equação anterior vem da (4.1.14) . Nela, deve-se levar em conta que o valor do fator de redução orbital tem que ser menor do que α^2 (como mostramos na seção 4.2) . Para o caso do $\text{Co}(\text{CN})_5^{3-}$, $\alpha^2 = 0,71$. Assim sendo, é razoável supor que k não é maior do que 0,6 , o que nos leva a um valor de $10,5 \text{ Kcm}^{-1}$ para a diferença de energia $E(^2E) - E(^2A_1)$, com $\epsilon = 515 \text{ Kcm}^{-1}$ para o Co^{2+} (ver referência (8)) .

Somos então forçados a identificar essa transição como a linha de mais baixa energia observada para este composto : $10,35 \text{ Kcm}^{-1}$, com $\epsilon = 233$.

5.2 ESPECTROS ÓTICOS

Os níveis de energia para uma configuração $3d^7$ foram obtidos diagonalizando, pelo método de Jacobi, as matrizes de energia dadas no Apêndice 3.b .

Como mostramos na seção 3.3 , é necessário dar cinco parâmetros a fim de especificar completamente o esquema de níveis de energia. São eles : os dois eletrostáticos de Racah, B e C , e os três que descrevem o campo cristalino tetragonal e que, de acordo com Otsuka (Ref.(9)), estão definidos na Figura II.2.

É preciso notar que as matrizes dadas por Otsuka, correspondem à chamada aproximação de campo forte, onde todos os parâmetros que descrevem o campo ligante contribuem só para os elementos diagonais. Isto faz com que eles apresentem uma forma mais simples e, em consequência, possa ser aplicado um método iterativo.

O referido método consiste em fixar as energias de transições já identificadas, iterando um número igual de parâmetros, por perturbações sucessivas . Isto evita a realização de um enorme número de diagonalizações para as quais deveríamos fazer variações sobre todos os parâmetros desconhecidos.

O processo usado para determinar as transições é esquemático no que se segue .

Podem ser encontradas, facilmente, as seguintes relações entre as energias de primeira ordem:

$${}^2E(9) = {}^2E(10) + {}^2B_1(5) - 3B - C \quad (5.2.1)$$

$${}^2E(8) = {}^2E(9) + 4B \quad (5.2.2)$$

onde os números entre parênteses identificam os estados, em ordem decrescente de energia, em relação ao nível fundamental.

É razoável pensar que as transições a um elétron ${}^2A_1(5) \rightarrow {}^2E(8)$ e ${}^2A_1(5) \rightarrow {}^2E(9)$, estando muito próximas em energia, devem contribuir em conjunto para dar uma linha forte, pois ambas são permitidas em termos de spin e simetria (ver seção 3.2). Identificamos esta linha, como sendo a banda de $31,70 \text{ Kcm}^{-1}$ ($\epsilon = 527$) do espectro ótico do íon $\text{Co}(\text{CN})_5^{3-}$.

De acordo com a discussão feita na introdução, a transição ${}^2A_1(5) \rightarrow {}^2E(10)$ deve corresponder à banda de $10,35 \text{ Kcm}^{-1}$ ($\epsilon = 233$). Portanto, usando as equações anteriores, obtemos:

$${}^2B_1(5) = 21,35 + B + C \quad \text{Kcm}^{-1} \quad (5.2.3)$$

Isto nos leva à identificação da transição ${}^2A_1(5) \rightarrow {}^2B_1(5)$ como sendo a banda de $23,30 \text{ Kcm}^{-1}$ ($\epsilon = 65$).

Na diagonalização das matrizes de energia, variou-se os parâmetros Z e B, supondo $C/B = 4,6333$, valor usado para o átomo livre, o que implica em que B e C são reduzidos pelo mesmo fator, proveniente da covalência.

Os valores dos parâmetros X e Y foram determinados através do processo iterativo, no qual as energias dos níveis ${}^2E(10)$ e ${}^2B_1(5)$, mantiveram-se fixas a $10,35 \text{ Kcm}^{-1}$ e $23,30 \text{ Kcm}^{-1}$, respectivamente.

Para os complexos de metil e fenil-isocianeto, foi usado o mesmo método, mas a falta de resolução para eles fez com

que a determinação da energia para o nível 2B_1 não fôsse totalmente correta .

Tendo em conta o que foi visto anteriormente, de tôdas as possíveis identificações, escolhemos a que está qualitativa - mente mais perto daquela do ion $\text{Co}(\text{CN})_5^{3-}$, dando um Dq maior e um B menor do que aquêles para o cobaltato pentacianeto, como se de veria esperar para ligantes neutros .

O resultado dos cálculos estão resumidos nas Tabelas V.1 e V.2 . A primeira mostra as energias das bandas observa - das, assim como os valôres e as identificações das corresponden - tes transições feitas no presente trabalho .

Os valôres dos parâmetros resultantes são dados na se gunda tabela, onde para X, Y, Z , foi usada a nomenclatura mais fa miliar : Dq, Ds, Dt . As energias calculadas, para os níveis a um elétron, encontram-se também na Tabela V.2 .

No Apêndice 5.a apresentamos os programas usados para analisar os espectros óticos.

SUCFP7 itera os parâmetros X e Y a fim de fixar as e - nergias de ${}^2E(10)$ e ${}^2B_1(5)$.

SUCAP7 recalcula as matrizes, calcula g_n e g_1 para $k = = 1$ e os níveis a um elétron.

Este programa também contrói o espectro experimental, que tem a forma :

$$I(E) = \sum_{i=1}^N \epsilon_i \exp. - \left\{ (E - E_i) / \sigma_i \right\}^2 .$$

O gráfico é feito tal que as energias de transição são identificadas pelo nome de suas representações irredutíveis.

No Apêndice 5.b apresentamos o gráfico obtido para o caso do $\text{Co}(\text{CN})_5^{3-}$.

$\text{Co}(\text{CN})_5^{3-}$		$\text{Co}(\text{MeNC})_5^{2-}$		$\text{Co}(\text{PhNC})_5(\text{ClO}_4)_2$	
Observ.	Calcul.	Observ.	Calcul.	Observ.	Calcul.
(Kcm ⁻¹)		(Kcm ⁻¹)		(Kcm ⁻¹)	
10,35(233)	10,35(² E)	14,28(300)	15,00(² E)	15,15(-)	16,00(² E)
16,20 (7)	16,36(⁴ E)				
	23,30(² B ₁)		22,44(⁴ E)		21,00(² B ₁)
23,30 (65)		22,20(Om)		22,20(Om)	
	23,40(² B ₂)		22,50(² B ₁)		21,97(⁴ E)
					29,02(⁴ A ₂)
	30,24(² E)		29,02(⁴ A ₂)		31,18(² B ₂)
31,70(527)	33,22(² A ₂)	30,30(10)		31,70(-)	
	33,31(² E)		29,73(² B ₂)		33,64(² E)
					36,75(² E)
			34,14(² E)		39,97(² A ₂)
38,10(Om)	37,10(² A ₂)	37,80(-)	37,19(² E)	40,80(-)	
			39,95(² A ₂)		43,92(² A ₂)

Observ. : observado ; Calcul. : calculado ; Om : ombro

Tabela V.1

Dados dos Espectros de Absorção

	$\text{Co}(\text{CN})_5^{3-}$	$\text{Co}(\text{MeNC})_5^{2-}$	$\text{Co}(\text{PhNC})_5(\text{ClO}_4)_2$
Dq	3,60 Kcm^{-1}	4,23 Kcm^{-1}	4,23 Kcm^{-1}
Ds	-2,91 "	-2,35 "	-2,06 "
Dt	-2,52 "	-2,71 "	-2,64 "
B	0,70 "	0,60 "	0,60 "
C/B	4,6333	4,6333	4,6333
b_1	35,98 Kcm^{-1}	42,34 Kcm^{-1}	42,34 Kcm^{-1}
a_1	11,77 "	19,37 "	20,93 "
e	3,85 "	6,50 "	7,00 "
b_2	0 "	0 "	0 "

Tabela V.2

Valôres dos Parâmetros e Níveis de Energia a um Elétron

5.3 APERFEIÇOAMENTOS NO CALCULO DE g_n e g_1

Os cálculos da seção 4.1 foram realizados para estados descritos pelas funções de onda em ordem zero de perturbação nos parâmetros D_s, D_t, C e B e em primeira ordem no acoplamento spin-órbita. Em princípio isto parece incoerente se compararmos os respectivos valores dos parâmetros. Devemos então fazer uma revisão das ideias sobre aproximações.

O campo ligante e a repulsão eletrostática vão misturar autofunções da mesma simetria orbital e de igual spin, isto é, autofunções ^{2S+1}r cujas diferenças de energia são sempre maiores que 20.000 cm^{-1} .

O acoplamento spin-órbita, que se transforma como A_1 no grupo duplo, vai também misturar autofunções de igual simetria a neste grupo, mas elas poderam provir de funções de diferente spin total e diferente simetria angular.

Determinar a simetria destas funções é simples se lembramos que nosso estado fundamental é $^2A_1(E')$ e que o acoplamento spin-órbita comporta-se, em relação às rotações tridimensionais, como $A_2(l_z)$ e $E(l_x, l_y)$ (ver Apêndice 1.b). Vemos então, que a simetria das funções só pode ser $^{2S'+1}A_2(E')$ e $^{2S''+1}E(E')$, onde S' e S'' não necessariamente são iguais a $1/2$. Em conclusão, devido à influência de H_{LS} , 2A_1 misturaria-se com $^2A_2, ^4A_2, ^2E$ e 4E .

É simples deduzir que o spin total $S = 3/2$ transforma-se como $(E' + E'')$ no grupo duplo: no grupo O' , S transforma-se como U' , desdobrando-se em:

$$\begin{array}{ll} |3/2, 1/2\rangle + E' \alpha' & |3/2, -3/2\rangle \rightarrow E'' \alpha'' \\ -|3/2, -1/2\rangle + E' \beta' & -|3/2, 3/2\rangle \rightarrow E'' \beta'' \end{array}$$

Teremos então : ${}^4A_2 \rightarrow E' + E''$ e ${}^4E \rightarrow 2E' + 2E''$, mas

$\langle {}^2A_1 | H_{LS} | {}^4A_2 \rangle = \xi_{3d} \langle {}^2A_1 | \sum_i (\ell_z)_i \cdot (s_z)_i | {}^4A_2 \rangle =$
 $= 0$, pois os determinantes de Slater são autofunções de $(s_z)_i$;
 então, o nosso estado fundamental não se mistura com 4A_2 . Isto
 não acontece com 4E já que :

$$\langle {}^2A_1 | H_{LS} | {}^4E \rangle = \xi_{3d} \langle {}^2A_1 | \sum_i \frac{1}{2} (\ell_+)_i (s_-)_i | {}^4E \rangle \text{ onde}$$

$$(s_-)_i | {}^4E \rangle = \sum_j a_{1j} | {}^2E(j) \rangle .$$

Expressamos então nosso estado fundamental, em primeira ordem de perturbações, como :

$$| \alpha' \rangle = | \frac{1}{2} A_1(5) E' \alpha' \rangle +$$

$$+ \sum_i \frac{\langle \frac{1}{2} A_2(1) E' \alpha' | H_{LS} | \frac{1}{2} A_1(5) E' \alpha' \rangle}{E({}^2A_1(5)) - E({}^2A_2(1))} | \frac{1}{2} A_2(1) E' \alpha' \rangle +$$

$$+ \sum_k \frac{\langle \frac{1}{2} E(k) E' \alpha' | H_{LS} | \frac{1}{2} A_1(5) E' \alpha' \rangle}{E({}^2A_1(5)) - E({}^2E(k))} | \frac{1}{2} E(k) E' \alpha' \rangle +$$

$$(5.3.1)$$

$$+ \sum_j \sum_{k=1}^2 \frac{\langle \frac{3}{2} E(j) E'_k \alpha'_k | H_{LS} | \frac{1}{2} A_1(5) E' \alpha' \rangle}{E({}^2A_1(5)) - E({}^4E(j))} | \frac{3}{2} E(j) E'_k \alpha'_k \rangle$$

onde $| \beta' \rangle = i C_2^X | \alpha' \rangle$ (5.3.2)

Na equação (5.3.1) as funções de onda em ordem zero estão escritas na notação $| S \Gamma(i) \Gamma'(j) M_{\Gamma_i} \rangle$ e podem ser obtidas das autofunções das matrizes de energia; estas por sua vez, estão escritas na notação $| S \Gamma M_S M_{\Gamma} \rangle$.

A relação entre as funções (ver Apêndice 1.f) resulta :

$$| S \Gamma \Gamma' M_{\Gamma_i} \rangle = \sum_{M_S, M_{\Gamma}} \langle S \Gamma M_S M_{\Gamma} | S \Gamma \Gamma' M_{\Gamma_i} \rangle | S \Gamma M_S M_{\Gamma} \rangle \quad (5.3.3)$$

onde as $| S \Gamma M_S M_{\Gamma} \rangle$ estão dadas em função dos vetores de base originais^(*), pela seguinte expressão :

$$| S \Gamma(i) M_S M_{\Gamma} \rangle = \sum_j U(i, j) | S \Gamma(j) M_S M_{\Gamma} \rangle \quad (5.3.4)$$

Na equação anterior $U(i, j)$ é a j -ésima componente do i -ésimo autovetor .

Definindo

$$g_{\parallel} = 2 \langle \alpha' | k L_z + g_0 S_z | \alpha' \rangle \quad (5.3.5)$$

$$g_{\perp} = 2 \langle \alpha' | k L_x + g_0 S_x | \beta' \rangle \quad (5.3.6)$$

obtemos :

$$g_{\parallel} = g_0 - 4k \operatorname{Re} \left\{ \frac{\sum_i \langle \frac{1}{2} A_1(5) E' \alpha' | L_z | \frac{1}{2} A_2(i) E' \alpha' \rangle}{E \{ {}^2 A_2(i) \} - E \{ {}^2 A_1(5) \}} \right\} \quad x$$

$$x \langle \frac{1}{2} A_2(i) E' \alpha' | H_{LS} | \frac{1}{2} A_1(5) E' \alpha' \rangle \quad (5.3.7)$$

(*) Vide Apêndice 3.a .

$$g_{\perp} = g_0 - 4k \operatorname{Re} \left(\sum_j \frac{\langle \frac{1}{2} A_1(5) E'_{\alpha'} | L_x | \frac{1}{2} E(j) E'_{\beta'} \rangle}{E({}^2E(j)) - E({}^2A_1(5))} \right) \quad x$$

$$x \langle \frac{1}{2} E(j) E'_{\beta'} | H_{LS} | \frac{1}{2} A_1(5) E'_{\alpha'} \rangle \quad (5.3.8)$$

Na Tabela V.3 são apresentados os cálculos e os valores experimentais de g para os compostos estudados. Os fatores de redução orbital foram escolhidos em concordância com os valores de g medidos. Da observação da tabela, vemos que eles são coerentes com a estimativa feita na introdução.

	Co(CN) ₅ ³⁻		Co(MeNC)		Co(PhNC)	
	Med. (*)	Calc.	Med. (§)	Calc.	Med. (£)	Calc.
g_{\parallel}	2,003	2,0024	2,0023	2,0024	2,012	2,0024
g_{\perp}	2,173	2,173	2,117	2,117	2,113	2,113
k		0,60		0,58		0,59

Tabela V.3

5.4 CONCLUSÕES

A irradiação de cristais diamagnéticos de hexa-cianeto de Co³⁺ e Fe²⁺ (§) permite o estudo por EPR deste tipo de moléculas, com muito boa resolução. A razão disto é que as

(*) Das referências (2), (3) e (4).

(§) Da referência (6).

(£) Da referência (4).

(&) Este trabalho e referências (10) e (11).

espécies paramagnéticas obtidas por irradiação são de concentração muito baixa e, portanto, terão alargamentos dipolares magnéticos muito pequenos .

Por outro lado, este método fez possível a descoberta de ligações isociânicas no íon $\text{Co}(\text{CN})_4(\text{NC})_2^{4-}$. Este foi obtido como espécie intermediária na irradiação de $\text{Co}(\text{CN})_6\text{K}_3(\text{I})$ e como estável na irradiação de $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$ em KCl .

Da análise da Tabela IV.5 e das referências (10) e (11) deduz-se que a estabilidade das ligações isociânicas parece estar relacionada, principalmente, à influência da rede, pois foi impossível obtê-las em solução e elas são instáveis no composto puro. Todavia, se o íon diamagnético é introduzido numa rede cúbica, as ligações isociânicas formadas por irradiação são estáveis .

O anterior pode ser explicado observando que o íon metálico passa ao lugar ocupado por um cátion enquanto que os ligantes CN^- ocupam aproximadamente as seis posições dos Cl^- mais próximos. Então, para atingir uma compensação de cargas no cristal, deve aparecer uma vacância K^+ no caso do Fe^{2+} e duas no caso do Co^{3+} .

Acreditamos que essas vacâncias sejam as responsáveis pela estabilização das ligações isociânicas próximas a elas. Isto é consistente com a estrutura super-hiperfina, com um e dois núcleos de nitrogênio, que aparece nos espectros de EPR dos complexos de Fe e Co, respectivamente.

Experimentalmente, a distorção só aparece ao longo das direções 100, indicando que as vacâncias nestas direções são particularmente efetivas na estabilização de ligações isociânicas.

A Tabela V.2 mostra que o valor de $Dq = 3,60 \text{ Kcm}^{-1}$ para o $\text{Co}(\text{CN})_5^{3-}$ é muito próximo ao dos íons complexos octaédricos $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ e $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$ (ver Tabela II.1) . Somos en -

tão inclinados a supor que o mecanismo de "back-donation" (ver seção 2.2) tem um papel importante neste tipo de íons complexos.

Também da Tabela V.2 vemos o incomum ordenamento, para os três íons estudados, dos níveis a um elétron: $b_2 < e < a_1 < b_1$. Isto também poderia ser interpretado pelo mecanismo de "back-donation", pois como b_2 forma um orbital ligante com $B_{2\pi}^*$, e $d_{xz}(-e_y)$ com $E_{\pi v}^{y*}$, $E_{\pi h}^{y*}$ e p_5^{y*} , poderíamos esperar que b_2 esteja mais baixo em energia do que e .

Outra maneira de explicar a inversão de níveis é que por razões de estabilidade, $\omega \neq 0$ (para outros íons complexos, piramidais quadrados, as medidas de raios X dão $\omega \cong 12^\circ$ (*)).

No nosso caso, a superposição do orbital b_2 com $B_{2\pi}$ (ver Apêndice 2.b) é muito pouco modificada pois a sua expressão em função de ω é:

$$\langle b_2 | B_{2\pi} \rangle = 4 (\cos \omega) \langle d_{x_1 y_1} | \pi_1^h \rangle$$

Para e , que forma orbitais anti-ligantes com E_σ , $E_{\pi v}$ e $E_{\pi h}$, a superposição mais importante está dada pela expressão:

$$\langle d_{xz} | E_\sigma^y \rangle = \frac{\sin 2\omega}{\sqrt{2}} (\sqrt{3} \langle d_{z_2} | \sigma_1 \rangle - \langle d_{x^2 - y^2} | \sigma_1 \rangle)$$

Portanto, esta superposição pode aumentar a energia do orbital e , o bastante para trocar a ordem dos níveis.

A fim de esclarecer a importância dos mecanismos mencionados, calculamos os orbitais moleculares para o $\text{Co}(\text{CN})_5^{3-}$ pelo método LCAO-MO.

(*) Ver referências (12) e (13).

Os valores usados foram :

distância $\overset{\circ}{\text{Co}}-\overset{\circ}{\text{C}} = 1,89 \text{ \AA}$ (para $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$) ; distância $\overset{\circ}{\text{C}}-\overset{\circ}{\text{N}} = 1,15 \text{ \AA}$ (para $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$) ; $\omega = 12^\circ$. Na Tabela V.4, estão as energias dos orbitais do cianeto e as dos orbitais 3d , 4p e 4s do metal (depois de ter sido iterada a carga do metal) . As funções de onda dos cianetos foram tomadas da referência (14) .

ORBITAL	ENERGIA (Kcm^{-1})
π^* (CN)	-30,0
4p	-40,9
4s	-74,8
3d	-86,9
σ_2 (CN)	-104,0
π (CN)	-113,0
σ_1 (CN)	-129,0

Tabela V.4

Os fatores F utilizados^(*) foram os valores típicos :
 $F_\sigma = 1,45$; $F_\pi = 1,5$; $F_{\text{Lig.}} = 2,0$.

Do anterior resulta $\alpha^2 = 0,67$ e $k \cong 0,55$, valores muito próximos da nossa estimativa feita por campo ligante ($\alpha^2 = 0,71$ e $k = 0,60$) . Entretanto, a contribuição de 4s resultou só de 0,1 % , contra 5 % por nós calculado. Este erro aparece , possivelmente, devido a termos tomado o valor de -2,7 para a polarização das camadas 1s, 2s e 3s , mas ele deve ser menor para o nosso composto .

(*) Ver, por exemplo, referência (15) .

Na Tabela V.5 apresentamos os valores obtidos para as energias dos orbitais anti-ligantes 3d do $\text{Co}(\text{CN})_5^{3-}$.

ORBITAIS	CAMPO LIGANTE	LCAO - MO		
		$\omega = 120$ $\pi^* = -30$	$\omega = 120$ $\pi^* = 200$	$\omega = 0$ $\pi^* = -30$
b_1	35,98	46,7	47,1	41,1
a_1	11,77	12,2	11,3	14,9
e	3,85	2,4	1,5	-0,1
b_2	0	0	0	0
[Energia] : Kcm^{-1}				

Tabela V.5

A tabela anterior mostra claramente que o mecanismo de "back-donation" neste tipo de íons complexos, é muito pouco importante^(*), tanto no que se refere à inversão dos níveis e, b_2 , quanto ao valor de $Dq = (b_1 - b_2)/10$.

Concluimos, então, que, para estes íons, é de fundamental importância o conhecimento, por raios X, do valor de ω a fim de fazer um cuidadoso cálculo dos orbitais moleculares.

A pouca influência dos orbitais π^* no Dq é realmente inesperada. A observação dos autovetores das matrizes de energia mostra que a maior contribuição para o valor de Dq provém da mistura do orbital b_1 com as funções $B_{1\sigma_1}$ e $B_{1\sigma_2}$ dos cianetos, já que o orbital b_2 praticamente não sofre influência dos ligantes.

(*) Mudando os valores dos parâmetros para $F_\sigma = 1,6$, $F_M = 2,0$ e $F_L = 2,0$, o valor de $e - b_2$ resulta $3,8 \text{ Kcm}^{-1}$. Para $\omega = 0$ e $\pi^* = -30 \text{ Kcm}^{-1}$ é $e - b_2 = -0,5 \text{ Kcm}^{-1}$.

^
APENDICE 5

DISKSUCFP7

NIVEIS DE ENERGIA PARA 3D7 EM CAMPO FORTE COM DISTORCAO TETRAGONAL

O NUMERO L0L1L2L3L4L5L6L7L8 ORDENA AS MATRIZES A DIAGONALIZAR PELO PROGRAMA

DEBE CONSTRUIRSE DA SEGUINTE MANEIRA=

A CADA MATRIZ CORRESPONDE UM NUMERO = $2E(1), 2R1(2), 2A2(3), 2R2(4), 4E(5), 4A2(6), 4B1(7), 4R2(8)$, ENTAO $LO=A$, ONDE A E O NUMERO DA PRIMEIRA MATRIZ A DIAGONALIZAR, $LA = B$, ONDE B E O NUMERO DA SEGUNDA, E ASSIM POR DIANTE ATE QUE SE C E O NUMERO DA ULTIMA $LC=9$.

EPSO E A PRECISAO DA ITERACAO, EPST A DO CALCULO DE AUTOVALORES

```

DIMENSION A(10,10),U(10,10)
READ 6
READ 1,L0,L1,L2,L3,L4,L5,L6,L7,L8,EPST,EPST
READ 2,EZE
READ 2,E2R1
READ 3, BMAX, BMIN, PASOB
READ 3, DQMAX, DQMIN, PASOD
1 FORMAT(9I1,2E7.0)
2 FORMAT(F7.3)
3 FORMAT(3F6.3)
NUMD=(DQMAX-DQMIN)/PASOD+1.
NUMB=(BMAX-BMIN)/PASOB+1.
SQ2 =SQRT(2.)
SQ3 =SQRT(3.)
SQ6 =SQRT(6.)
DO 100 KD=1,NUMD
DO 100 KB=1,NUMB
ND=0
PB=KB-1
B =BMIN +PASOB*PB
S2B =SQ2*B
S3B =SQ3*B
S6B =SQ6*B
S2BA=1.5*S2B
S3BA=1.5*S3B
S6BA=1.5*S6B
S2BB=3.*S2B
S3BB=3.*S3B
S6BB=3.*S6B
S2BM=4.5*S2B
S3BC=5.*S3B
S6BM=2.5*S6B
B3M =1.5*B
B2=2.*B
B3 =3.*B
B7M =3.5*B
B4 =4.*B
B9M =4.5*B
B6 =6.*B
B7 =7.*B
B8 =8.*B
B10 =10.*B
B12 =12.*B
C=4.6333*B
S2C =SQ2*C

```

```

134
C4 =4.*C
C5 =5.*C
PD=KD-1
DQ=DQMIN +PASOD*PD
Z=(10.*DQ-E2E-E2B1+5.*B)/1.5
Y=E2B1/2.
X=10.*DQ-Y-Z
GO TO 22
4 NO=1
PRINT 5
5 FORMAT(1H1)
PRINT 6
6 FORMAT(35H
PRINT 13,X,Y,Z
13 FORMAT(//7H X =,F10.6,5H Y =,F10.6,5H Z =,F10.6/)
DQ=(X+Y+Z)/10.
DT=-6.*(Y+Z)/35.
DS=(3.*Z-4.*Y)/14.
PANE=.999999E+99
IF(DT) 14,15,14
14 PANE=DS/DT
15 PRINT 16,DQ,DT,DS
16 FORMAT(7H DQ =,F10.6,5H DT =,F10.6,5H DS =,F10.6/)
PRINT 17,B,C
17 FORMAT(7H B =,F10.6,16X,4H C =,F10.6/)
PRINT 18,PANE
18 FORMAT(7H KAPA =,E14.6,11X,15HC/R = 4.633300/)
20 PRINT 21
21 FORMAT(/24H ENERGIAS DE NIVELES 2A1 /25H *****)
22 X2 =2.*X
X3 =3.*X
Y2 =2.*Y
Z3M =1.5*Z
Z2 =2.*Z
Z5M =2.5*Z
Z3 =3.*Z
Z7M =3.5*Z
Z4 =4.*Z
Z9M =4.5*Z
A( 1, 1)= -Z3-B6+C3
A( 2, 2)= -X+Y-Z4+B10+C5
A( 3, 3)= -X+Y-Z-B8+C4
A( 4, 4)= -X-Y-Z4-B6+C3
A( 5, 5)= -X3-Y-Z3-B8+C4
A( 1, 2)= -S3BC
A( 1, 3)= -S6B
A( 1, 4)= -R3
A( 1, 5)= 0.
A( 2, 3)= S2BB+S2C
A( 2, 4)= S3BC
A( 2, 5)= S2BB+S2C
A( 3, 4)= 0.
A( 3, 5)= C
A( 4, 5)= S6B
L=L0
N=5
IF(NO) 45,210,45
210 X0=X
Y0=Y
Z0=Z
D0 212 I=1.5

```



```

DO 212 J=1,5
212 A(J,I)=A(I,J)
CALL JACOBI (5,A,1, NR,U, EPSI)
CXA=-(3.*U(5,5)**2+U(4,5)**2+U(3,5)**2+U(2,5)**2)
CYA=-(U(5,5)**2+U(4,5)**2-U(3,5)**2-U(2,5)**2)
CZA=-(3.*U(5,5)**2+U(3,5)**2+4.*(U(4,5)**2+U(2,5)**2)+3.*U(1,5)**2
1)
RA=U(1,5)*((-B6+C3)*U(1,5)+2.*(-S3RC*U(2,5)-S6R*U(3,5)-B3*U(4,5)))
1+U(2,5)*((B10+C5)*U(2,5)+2.*((S2RB+S2C)*U(3,5)+S3RC*U(4,5)+(S2RB+S
22C)*U(5,5))) +U(3,5)*((-B8+C4)*U(3,5)+2.*C*U(5,5)) +U(4,5)*((-B6+C3)
3*U(4,5)+2.*S6R*U(5,5)) +(-B8+C4)*U(5,5)**2
GO TO 25
23 PRINT 24
24 FORMAT(/24H ENERGIAS DE NIVELES 2E /25H *****)
25 A( 1, 1)= -Z9M-B3+C4
A( 2, 2)= -Z3M-B3+C4
A( 3, 3)= -X-Y-Z5M-B3M+C3
A( 4, 4)= -X+Y-Z5M-B7M+C3
A( 5, 5)= -X+Y-Z5M-B9M+C3
A( 6, 6)= -X2+Y2-Z7M+B7+C4
A( 7, 7)= -X-Y-Z5M+B3M+C3
A( 8, 8)= -X2-Z7M-B2+C3
A( 9, 9)= -X2-Z7M-B6+C3
A(10,10)= -X2-Y2-Z7M-B3+C4
A( 1, 2)= B3+C
A( 1, 3)= -S6R
A( 1, 4)= S6R/2.
A( 1, 5)= -S2R
A( 1, 6)= B+C
A( 1, 7)= -S2RM
A( 1, 8)= S6R
A( 1, 9)= 0.
A( 1,10)= B3+C
A( 2, 3)= 0.
A( 2, 4)= 2.*S6R
A( 2, 5)= -S2RB
A( 2, 6)= B4+C
A( 2, 7)= -S2RB
A( 2, 8)= 0.
A( 2, 9)= 0.
A( 2,10)= C
A( 3, 4)= B3M
A( 3, 5)= -S3R
A( 3, 6)= 0.
A( 3, 7)= S3R
A( 3, 8)= -B9M
A( 3, 9)= -S3R
A( 3,10)= -S6R
A( 4, 5)= -S3R
A( 4, 6)= S6R/2.
A( 4, 7)= -2.5*S3R
A( 4, 8)= -B3M
A( 4, 9)= -S3R
A( 4,10)= 0.
A( 5, 6)= -S2RM
A( 5, 7)= B3M
A( 5, 8)= -S3R
A( 5, 9)= B3M
A( 5,10)= 0.
A( 6, 7)= 0.
A( 6, 8)= S6RM

```

136

A(6, 9) = -S2BA

A(6, 10) = B4+C

A(7, 8) = 0.5*S3B

A(7, 9) = -B3M

A(7, 10) = -S2BA

A(8, 9) = S3B

A(8, 10) = S6RM

A(9, 10) = S2BA

L=L1

N=10

IF(NO) 45,240,45

240 DO 242 I=1,10

DO 242 J=I,10

242 A(J,I)=A(I,J)

CALL JACOBI(10,A,1, NR,U,EPSI)

CXE=-(2.*(U(10,10)**2+U(9,10)**2+U(8,10)**2+U(6,10)**2)+U(7,10)**2
1+U(5,10)**2+U(4,10)**2+U(3,10)**2)

CYE=-(2.*(U(10,10)**2-U(6,10)**2)+U(7,10)**2-U(5,10)**2-U(4,10)**2
1+U(3,10)**2)

CZE=-(7.*(U(10,10)**2+U(9,10)**2+U(8,10)**2+U(6,10)**2)+5.*(U(7,10)
1)**2+U(5,10)**2+U(4,10)**2+U(3,10)**2)+3.*U(2,10)**2+9.*U(1,10)**2
2)/2.

RE=U(1,10)*((-B3+C4)*U(1,10)+2.*((B3+C)*U(2,10)-S6RA*U(3,10)+S6B*U
1(4,10)/2.-S2BA*U(5,10)+(B+C)*U(6,10)-S2BM*U(7,10)+S6B*U(8,10)+(B3+
2C)*U(10,10))

3+U(2,10)*((-B3+C4)*U(2,10)+2.*(2.*S6B*U(4,10)-S2BB*U(5,10)+(B4+C)*
4U(6,10)-S2BB*U(7,10)+C*U(10,10))

RE=RE+U(3,10)*((-B3M+C3)*U(3,10)+2.*(B3M*U(4,10)-S3BA*U(5,10)+S6RA
6*U(7,10)-B9M*U(8,10)-S3BA*U(9,10)-S6RA*U(10,10))

7+U(4,10)*((-B7M+C3)*U(4,10)+2.*(-S3BA*U(5,10)+S6B*U(6,10)/2.-2.5*S
83B*U(7,10)-B3M*U(8,10)-S3BA*U(9,10))

RE=RE+U(5,10)*((-B9M+C3)*U(5,10)+2.*(-S2BM*U(6,10)+B3M*U(7,10)-S3B
1A*U(8,10)+B3M*U(9,10))

2+U(6,10)*((B7+C4)*U(6,10)+2.*(S6BM*U(8,10)-S2BA*U(9,10)+(B4+C)*U(1
30,10))

RE=RE+U(7,10)*((B3M+C3)*U(7,10)+2.*(0.5*S3B*U(8,10)-B3M*U(9,10)-S2B
4A*U(10,10))

6+U(8,10)*((-B2+C3)*U(8,10)+2.*(S3B*U(9,10)+S6BM*U(10,10))

7+U(9,10)*((-B6+C3)*U(9,10)+S2BB*U(10,10))+(-B3+C4)*U(10,10)**2

GO TO 28

26 PRINT 27

27 FORMAT(/24H ENERGIAS DE NIVELES 2R1 /25H

*****)

28 A(1, 1) = -Z3-B6+C3

A(2, 2) = -X+Y-Z4+B4+C3

A(3, 3) = -X-Y-Z4+C5

A(4, 4) = -X-Y-Z+B12+C4

A(5, 5) = -X3+Y-Z3-B8+C4

A(1, 2) = -B3

A(1, 3) = -S3BB

A(1, 4) = -S6BB

A(1, 5) = 0.

A(2, 3) = S3BC

A(2, 4) = 0.

A(2, 5) = S6B

A(3, 4) = S2BB+S2C

A(3, 5) = S2B+S2C

A(4, 5) = B4+C

L=L2

N=5

IF(NO) 45,280,45

```

DO 282 J=1,5
282 A(J,I)=A(I,J)
CALL JACOBI (5,A,1,NR,U,EPSI)
CXB=-(3.*U(5,5)**2+U(4,5)**2+U(3,5)**2+U(2,5)**2)
CYB=U(5,5)**2-U(4,5)**2-U(3,5)**2+U(2,5)**2
CZB=-(3.*(U(5,5)**2+U(1,5)**2)+U(4,5)**2+4.*(U(3,5)**2+U(2,5)**2))
RB=U(1,5)*((-B6+C3)*U(1,5)+2.*(-B3*U(2,5)-S3RR*U(3,5)-S6BB*U(4,5))
1)+U(2,5)*((B4+C3)*U(2,5)+2.*(S3BC*U(3,5)+S6B*U(5,5)))+U(3,5)*(C5*U
2(3,5)+2.*(S2RR+S2C)*U(4,5)+(S2B+S2C)*U(5,5)))+U(4,5)*((B12+C4)*U(
34,5)+2.*(B4+C)*U(5,5))+(-B8+C4)*U(5,5)**2
CXEO=CXE-CXA
CYEO=CYE-CYA
CZEO=CZE-CZA
CXRO=CXB-CXA
CYRO=CYB-CYA
CZRO=CZB-CZA
E2EA=E2E-RE+RA
E2B1A=E2B1-RB+RA
RE1=E2EA-CZEO*Z
RE2=E2EA-CYEO*Y
RE3=E2EA-CXEO*X
RB1=E2B1A-CZRO*Z
RB2=E2B1A-CYRO*Y
RB3=E2B1A-CXRO*X
DT1=CXEO*CYRO-CYEO*CXRO
DT2=CXEO*CZRO-CZEO*CXRO
DT3=CYEO*CZRO-CZEO*CYRO
X1=(RE1*CYRO-RB1*CYEO)/DT1
Y1=(RB1*CXEO-RE1*CXRO)/DT1
X2=(RE2*CZRO-RB2*CZEO)/DT2
Z1=(RB2*CXEO-RE2*CXRO)/DT2
Y2=(RE3*CZRO-RB3*CZEO)/DT3
Z2=(RB3*CYEO-RE3*CYRO)/DT3
AXY=ABS(X1-X0)+ABS(Y1-Y0)
AXZ=ABS(X2-X0)+ABS(Z1-Z0)
AYZ=ABS(Y2-X0)+ABS(Z2-Z0)
IF (AXY-AXZ) 291,293,293
291 IF (AXY-AYZ) 292,295,295
292 X=X1
Y=Y1
GO TO 296
293 IF (AXZ-AYZ) 294,295,295
294 X=X2
Z=Z1
GO TO 296
295 Y=Y2
Z=Z2
296 AZ=ABS(Z-Z0)
AY=ABS(Y-Y0)
AX=ABS(X-X0)
TYPE 300,AX,AY,AZ
300 FORMAT (3HDX=,F6.3,3HDY=,F6.3,3HDZ=,F6.3)
IF (AX-EPS0) 297,297,22
297 IF (AY-EPS0) 298,298,22
298 IF (AZ-EPS0) 4,4,22
30 PRINT 31
31 FORMAT (/24H ENERGIAS DE NIVELES 2A2 /25H
A( 1, 1)= -Z3-B6+C3
A( 1, 2)= -B3
A( 1, 3)= B3
A( 1, 4)= -2.*S3B
*****

```

138

A(1, 5)= 0.
A(2, 2)= -X+Y-Z4+C3
A(2, 3)= -B3
A(2, 4)= S3BB
A(2, 5)= -B3
A(3, 3)= -X-Y-Z4-B6+C3
A(3, 4)= -S3B
A(3, 5)= B3
A(4, 4)= -X2-Z2-B2+C3
A(4, 5)= -2.*S3B
A(5, 5)= -X2-Z2-B6+C3

L=L3
N=5

GO TO 45

33 PRINT 34

34 FORMAT(/24H ENERGIAS DE NIVELES 2R2 /25H

*****)

A(1, 1)= -Z3+C5
A(1, 2)= -S3BC
A(1, 3)= S3BB
A(1, 4)= S2B+S2C
A(1, 5)= S2BB+S2C
A(2, 2)= -X+Y-Z4+B4+C3
A(2, 3)= -B3
A(2, 4)= -S6B
A(2, 5)= 0.
A(3, 3)= -X-Y-Z4-B6+C3
A(3, 4)= 0.
A(3, 5)= S6BB
A(4, 4)= -X2+Y2-Z2-B8+C4
A(4, 5)= B4+C
A(5, 5)= -X2-Y2-Z2+B12+C4

L=L4
N=5

GO TO 45

36 PRINT 37

37 FORMAT(/24H ENERGIAS DE NIVELES 4E /25H

*****)

A(1, 1)= -X+Y-Z5M-B12
A(1, 2)= -S3BB
A(1, 3)= B3
A(2, 2)= -X-Y-Z5M-B6
A(2, 3)= -S3BB
A(3, 3)= -X2-Z7M-B12

L=L5
N=3

GO TO 45

39 PRINT 40

40 FORMAT(/24H ENERGIAS DE NIVELES 4A2 /25H

*****)

A(1, 1)= -X+Y-Z4-B3
A(1, 2)= -B6
A(2, 2)= -X2-Z2-B12

L=L6
N=2

GO TO 45

41 PRINT 42

42 FORMAT(/24H ENERGIAS DE NIVELES 4B1 /25H

*****)

A(1, 1)= -Z3-15.*B-GRND

L=L7

GO TO 56

43 PRINT 44

44 FORMAT(/24H ENERGIAS DE NIVELES 4R2 /25H

*****)

```

L=L8
GO TO 56
45 DO 46 I=1,N
DO 46 J=I,N
46 A(J,I)=A(I,J)
CALL JACOBI (N,A,O, NR,U, EPSI)
DO 48 J=1,N
IF(L-L0) 48,47,48
47 GRND=A(5,5)
48 A(J,J)=A(J,J)-GRND
49 IF(L-L6) 51,50,51
50 PRINT 95,A(2,2),A(1,1)
GO TO 58
51 IF(L-L5) 53,52,53
52 PRINT 95,A(3,3),A(2,2),A(1,1)
GO TO 58
53 IF(L-L1) 55,54,55
54 PRINT 95,A(10,10),A(8,8),A(6,6),A(4,4),A(2,2),A(9,9),A(7,7),A(5,5)
1,A(3,3),A(1,1)
GO TO 58
55 PRINT 95,A(5,5),A(4,4),A(3,3),A(2,2),A(1,1)
GO TO 58
56 PRINT 57,A(1,1)
57 FORMAT(F9.4)
58 CONTINUE
GO TO (23,26,30,33,36,39,41,43, 59),L
59 PUNCH 97,B,C,DQ,DS,DT
95 FORMAT(5F9.4)
97 FORMAT(5E14.8)
100 CONTINUE
CALL EXIT
END

```

```
*LDISKSUCAP7
```

```

DIMENSION A(10,10),X(10,10),XA1( 5, 5),ALZ(5,10),ALS(10,5),
1ELX(5,10),ELS(10,5),NAUTO(7,3)
SQ2=SQRT(2.)
SQ3=SQRT(3.)
SQ6=SQRT(6.)
R=(1.+SQ3)/2.
S=(1.-SQ3)/2.

```

```

C
C
C
C
C
C
C
C
C
C
C

```

```
TITULO
```

```
READ 1
```

```
ORDENA AS MATRIZES
```

```
READ 2,L0,L1,L2,L3,L4,L5,L6,L7,L8, EPSO,FPST
```

```
SAIDA EM CARTAO DE SUCFP7
```

```
READ 3,B,C,DQ,DS,DT
```

```
1 FORMAT(35H
```

```
2 FORMAT(9I1,2F7.0)
```

```
3 FORMAT(5E14.8)
```

```
PRINT 4
```

```
4 FORMAT(1H1)
```

```
PANE=DS/DT
```

```
ELENA=C/R
```

```
PRINT 1
```

```
PRINT 5 ,DT,R
```

```

5 FORMAT(17X,15H*****//7H DT =,F8.4,18X,4H B =,F8.4/)
PRINT 6 ,DS,DQ,C
6 FORMAT(7H DS =,F10.6,5H DQ =,F10.6,5H C =,F10.6/)
PRINT 7 ,PANE,ELENA
7 FORMAT(7H KAPA =,F14.6,11X,5HC/B =,F10.6/)
PRINT 8
8 FORMAT(/24H ENERGIAS DE NIVELES 2A1 /25H *****)
A(1,1)=2.*DQ-11.*B+3.*C+7.*DT/6.
A(1,2)= 0.
A(1,3)=-2.*DS+10.*DT/3.
A(1,4)=-35.*DT/6.
A(1,5)= 0.
A(2,2)=12.*DQ-6.*B+3.*C+7.*DT
A(2,3)=-6.*SQRTF(2.)*B
A(2,4)=-3.*SQRTF(2.)*B
A(2,5)= 0.
A(3,3)=2.*DQ+8.*B+6.*C-2.*DS-4.*DT/3.
A(3,4)=10.*B-2.*DS+10.*DT/3.
A(3,5)=SQRTF(3.)*(2.*B+C)
A(4,4)=2.*DQ-B+3.*C+7.*DT/6.
A(4,5)=2.*SQRTF(3.)*B
A(5,5)=-18.*DQ-8.*B+4.*C+2.*DS-8.*DT
L=L0
N=5
NUM=0
GO TO 26
9 PRINT 10
10 FORMAT(/24H ENERGIAS DE NIVELES 2B1 /25H *****)
A(1,1)= 2.*DQ+9.*B+3.*C+7.*DT/6.
A(1,2)= 0.
A(1,3)=-2.*DS+10.*DT/3.
A(1,4)= -4.*DS+5.*DT/6.
A(1,5)= 0.
A(2,2)=12.*DQ-6.*B+3.*C+7.*DT
A(2,3)=-6.*SQRTF(2.)*B
A(2,4)=-3.*SQRTF(2.)*B
A(2,5)= 0.
A(3,3)=2.*DQ+8.*B+6.*C+2.*DS+11.*DT/3.
A(3,4)=10.*B+2.*DS-10.*DT/3.
A(3,5)=SQRTF(3.)*(2.*B+C)
A(4,4)=2.*DQ-B+3.*C+7.*DT/6.
A(4,5)=2.*SQRTF(3.)*B
A(5,5)=-18.*DQ-8.*B+4.*C-2.*DS-13.*DT
L=L1
N=5
NUM=1
GO TO 26
11 PRINT 12
12 FORMAT(/24H ENERGIAS DE NIVELES 2A2 /25H *****)
A(1,1)=12.*DQ-6.*B+3.*C+7.*DT
A(1,2)=3.*B
A(1,3)=-3.*B
A(1,4)=0.
A(1,5)=-2.*SQRTF(3.)*B
A(2,2)=2.*DQ+3.*C-4.*DS+2.*DT
A(2,3)=-3.*B
A(2,4)=-3.*B
A(2,5)=-3.*SQRTF(3.)*B
A(3,3)=2.*DQ-6.*B+3.*C+7.*DT
A(3,4)=3.*B
A(3,5)=SQRTF(3.)*B

```

```

A(4,4)=-8.*DQ-6.*B+3.*C+2.*DS-8.*DT
A(4,5)=2.*SORTF(3.)*B
A(5,5)=-8.*DQ-2.*B+3.*C+2.*DS-8.*DT
L=L2
N=5
NUM=2
GO TO 26
13 PRINT 14
14 FORMAT(/24H ENERGIAS DE NIVELES 2B2 /25H
A(1,1)=12.*DQ+5.*C+7.*DT
A(1,2)=3.*SORTF(3.)*B
A(1,3)=-5.*SORTF(3.)*B
A(1,4)=4.*B+2.*C
A(1,5)=-2.*B
A(2,2)=2.*DQ-6.*B+3.*C+7.*DT
A(2,3)=-3.*B
A(2,4)=3.*SORTF(3.)*B
A(2,5)=-3.*SORTF(3.)*B
A(3,3)=2.*DQ+4.*B+3.*C-4.*DS+2.*DT
A(3,4)=-SORTF(3.)*B
A(3,5)=-SORTF(3.)*B
A(4,4)=-8.*DQ+6.*B+5.*C+2.*DS-8.*DT
A(4,5)=-10.*B-4.*DS-5.*DT
A(5,5)=-8.*DQ-2.*B+3.*C+2.*DS-8.*DT
L=L3
N=5
NUM=1
GO TO 26
15 PRINT 16
16 FORMAT(/24H ENERGIAS DE NIVELES 2E /25H
DO 17 I=1,10
DO 17 J=1,10
17 A(I,J)=0.
S3B=SORTF(3.)*B
A(1,1)=12.*DQ-6.*B+3.*C
A(1,1)=A(1,1)+7.*DT
A(1,2)=3.*B
A(1,3)=-3.*B
A(1,5)=-2.*S3B
A(1,6)=3.*DS-5.*DT
A(2,2)=2.*DQ+3.*C
A(2,2)=A(2,2)+2.*DS+3.*DT/4.
A(2,3)=-3.*B
A(2,4)=-3.*B
A(2,5)=-3.*S3B
A(2,7)=-S3B*(4.*DS+5.*DT)/(4.*B)
A(3,3)=2.*DQ-6.*B+3.*C
A(3,3)=-7.*DT/4.+A(3,3)
A(3,4)=3.*B
A(3,5)=S3B
A(3,8)=A(2,7)
A(4,4)=-8.*DQ-6.*B+3.*C
A(4,4)=A(4,4)-DS-3.*DT
A(4,5)=2.*S3B
A(5,5)=-8.*DQ-2.*B+3.*C
A(5,5)=A(5,5)-DS-3.*DT
A(5,9)=-2.*A(2,7)
A(6,6)=12.*DQ+5.*C
A(6,6)=A(6,6)+7.*DT
A(6,7)=3.*S3B
A(6,8)=-5.*S3B

```

142

A(6,9)=4.*R+2.*C

A(6,10)=-2.*R

A(7,7)=2.*DQ-6.*B+3.*C

A(7,7)=A(7,7)-7.*DT/4.

A(7,8)=-3.*R

A(7,9)=3.*S3B

A(7,10)=-3.*S3B

A(8,8)=2.*DQ+4.*B+3.*C

A(8,8)=A(8,8)+2.*DS+3.*DT/4.

A(8,9)=-S3B

A(8,10)=-S3B

A(9,9)=-8.*DQ+6.*B+5.*C

A(9,9)=A(9,9)-DS-3.*DT

A(9,10)=(4.*DS+5.*DT)/2.-10.*B

A(10,10)=-8.*DQ-2.*B+3.*C

A(10,10)=A(10,10)-DS-3.*DT

L=L4

N=10

NUM=3

GO TO 26

18 PRINT 19

19 FORMAT(/24H ENERGIAS DE NIVELES 4E /25H

*****)

A(1,1)=2.*DQ-15.*B-7.*DT/4.

A(1,2)=SQRTF(3.)*(4.*DS+5.*DT)/4.

A(1,3)=0.

A(2,2)=2.*DQ-3.*B+2.*DS+3.*DT/4.

A(2,3)=6.*B

A(3,3)=-8.*DQ-12.*B-DS-3.*DT

L=L5

N=3

NUM=1

GO TO 26

20 PRINT 21

21 FORMAT(/24H ENERGIAS DE NIVELES 4A2 /25H

*****)

A(1,1)=2.*DQ-3.*B-4.*DS+2.*DT

A(1,2)=6.*B

A(2,2)=-8.*DQ-12.*B+2.*DS-8.*DT

L=L6

N=2

NUM=1

GO TO 26

22 PRINT 23

23 FORMAT(/24H ENERGIAS DE NIVELES 4B1 /25H

*****)

EB=12.*DQ+7.*DT-15.*B-GRND

L=L7

NUM=0.

GO TO 37

24 PRINT 25

25 FORMAT(/24H ENERGIAS DE NIVELES 4B2 /25H

*****)

EB=2.*DQ+7.*DT-15.*B-GRND

NUM=0.

L=L8

GO TO 37

26 DO 27 I=1,N

DO 27 J=I,N

27 A(J,I)=A(I,J)

CALL JACOBI (N,A,1,NR,X,EPSI)

DO 29 J=1,N

IF(L-LO) 29,28,29

28 GRND=A(5,5)

29 A(J,J)=A(J,J)-GRND


```

      IF (NUM) 30,30,126
126 DO 127 I=1,3
127 NAUTO(L,I)=0
      DO 128 I=1,NUM
      JOE=N-I+1
128 NAUTO (L,I)=3.*A(JOE,JOE)
  30 IF (L-L6) 32,31,32
  31 PRINT 38,A(2,2),A(1,1)
      GO TO 40
  32 IF (L-L5) 34,33,34
  33 PRINT 38,A(3,3),A(2,2),A(1,1)
      GO TO 40
  34 IF (L-L4) 36,35,36
  35 PRINT 38,A(10,10),A(8,8),A(6,6),A(4,4),A(2,2),A(9,9),A(7,7),A(5,5)
      1,A(3,3),A(1,1)
      GO TO 40
  36 PRINT 38,A(5,5),A(4,4),A(3,3),A(2,2),A(1,1)
      GO TO 40
  37 PRINT 39,FB
  38 FORMAT(5F9.4)
  39 FORMAT (F9.4)
  40 IF (L-L0) 43,41,43
  41 DO 42 I=1,5
      DO 42 J=1,5
  42 XA1(I,J)=X(I,J)
  43 IF (L-L2) 48,44,48
  44 DO 45 I=1,5
      DO 45 J=1,5
  45 ALZ(I,J)=0.
      ALZ(1,1)=-SQ2
      ALZ(1,3)=-SQ2
      ALZ(1,4)= SQ2
      ALZ(1,5)=-2./SQ6
      ALZ(2,1)=2.
      ALZ(2,3)=2.
      ALZ(3,4)=-SQ2
      ALZ(3,5)=2./SQ6
      ALZ(4,3)=SQ2
      ALZ(4,4)=SQ2
      ALZ(4,5)=-2./SQ6
      ALZ(5,4)=SQ6
      ALZ(5,5)=-SQ2
      DO 46 I=1,5
      DO 46 J=1,5
  46 ALS(I,J)=0.
      ALS(1,1)=SQ2
      ALS(2,1)=-1./(3.*SQ2)
      ALS(2,3)=-SQ2/3.
      ALS(2,4)=-1./(3.*SQ2)
      ALS(3,2)=-1.
      ALS(4,1)=-1./(3.*SQ2)
      ALS(4,3)= 1./(3.*SQ2)
      ALS(4,4)=-1./(3.*SQ2)
      ALS(4,5)=1./SQ6
      ALS(5,1)=-1./SQ6
      ALS(5,3)= 1./SQ6
      ALS(5,4)=-1./SQ6
      ALS(5,5)=1./SQ2
      CALL NEWMT1 (XA1,ALZ,X,N)
      CALL NEWMT2 (X,ALS,XA1,N)
      GPAR= 2.0023

```

144

```
DO 47 J=1,5
47 GPAR= GPAR+4.*0.515*ALZ(5,J)*ALS(J,5)/A(J,J)
48 IF(L-L4) 52,49,52
49 DO 50 I=1,5
DO 50 J=1,10
ELX(I,J)=0.
50 ELS(J,I)=0.
ELX(1,1)= SQ2
ELX(1,3)= SQ2
ELX(1,4)=3.*R/SQ6
ELX(1,5)=-S/SQ2
ELX(1,9)=-S/SQ6
ELX(1,10)= S/SQ6
ELX(2,1)=1.
ELX(2,3)=1.
ELX(2,7)= SQ3
ELX(3,4)= SQ3/SQ2
ELX(3,5)=-1./SQ2
ELX(3,6)=-SQ2
ELX(3,9)=-1./SQ6
ELX(3,10)=1./SQ6
ELX(4,1)=1./SQ2
ELX(4,3)=1./SQ2
ELX(4,4)= 3.*R/SQ6
ELX(4,5)=-R/SQ2
ELX(4,6)=1./SQ2
ELX(4,8)= SQ3/SQ2
ELX(4,9)=-R/SQ6
ELX(4,10)=R/SQ6
ELX(5,4)= SQ3/SQ2
ELX(5,5)= SQ2
ELX(5,9)= SQ3/SQ2
ELS( 1,1)=-1./SQ2
ELS( 1,4)=-1./(2.*SQ2)
ELS( 2,1)=1./(3.*SQ2)
ELS( 2,3)=-1./(3.*SQ2)
ELS( 2,4)=-1./(6.*SQ2)
ELS( 3,2)=-1./2.
ELS( 4,1)=1./(3.*SQ2)
ELS( 4,3)=1./(6.*SQ2)
ELS( 4,4)=-ELS(4,3)
ELS( 4,5)=1./(2.*SQ6)
ELS( 5,1)=1./SQ6
ELS( 5,3)=1./(2.*SQ6)
ELS( 5,4)=-ELS(5,3)
ELS( 5,5)=1./(2.*SQ2)
ELS( 6,2)=1./2.
ELS( 6,3)=1./SQ2
ELS( 6,4)=-ELS(5,5)
ELS( 7,2)=1./(2.*SQ3)
ELS( 7,3)=-1./SQ6
ELS( 7,4)=1./(2.*SQ6)
ELS( 9,3)=ELS(6,4)
ELS( 9,4)=ELS(9,3)
ELS( 9,5)=SQ3/(2.*SQ2)
ELS(10,3)=-ELS(9,3)
ELS(10,4)=ELS(10,3)
ELS(10,5)=ELS(9,5)
CALL NEWMT1 (XAL,ELX,X,N)
CALL NEWMT2 (X,ELS,XAL,N)
GPER= 2.0023
```

```

DO 51 J=1,10
51 GPER=GPER+4.*0.515*ELX(5,J)*ELS(J,5)/A(J,J)
52 GO TO(9,11,13,15,18,20,22,24,53),L
53 PRINT 54, GPAR,GPER
54 FORMAT(//13H G PARALELO =,F13.5/18H G PERPENDICULAR =,F8.5)
A1=6.*DQ+2.*DS+6.*DT
B1=6.*DQ-2.*DS+DT
B2=-4.*DQ-2.*DS+DT
E =-4.*DQ+DS-4.*DT
IF(B2-E) 55,55,56
55 A1=A1-B2
B1=B1-B2
E=E-B2
B2=0.
GO TO 57
56 A1=A1-E
B1=B1-E
B2=B2-E
E=0.
57 PRINT 58,B1,A1,E,B2
PRINT 4
PRINT 59
PRINT 1
58 FORMAT(//15X,4HB1 =,F9.5/15X,4HA1 =,F9.5/15X,4HE =,F9.5/15X,4HB2
1=,F9.5)
59 FORMAT(12X,25HANALISE DO ESPECTRO OTICO)
CALL GRAFO7(L0,L1,L2,L3,L4,L5,L6,NAUTO)
CALL EXIT
END

```

```

*LDISK
SUBROUTINE JACOBI (N,Q,JVEC,M,V,EPSI)
DIMENSION Q(10,10),V(10,10),X(10),IH(10)
N E A ORDEM DA MATRIZ SIMETRICA Q
N E MAIOR OU IGUAL A 2
JVEC E ZERO QUANDO SOMENTE QUEREMOS ENCONTRAR OS AUTOVALORES, E DI
RENTE DE ZERO QUANDO QUEREMOS ENCONTRAR OS AUTOVALORES
E OS AUTOFUNCOES
E OS AUTOVETORES DO PROBLEMA
M E O NUMERO DE ROTACOES A SEREM EXECUTADAS
O VALOR DE M SERA IGUAL AO NUMERO DE ELEMENTOS N/DIAGONAIS DIFEREN
DE ZERO NA MATRIZ TRIANGULAR SUPERIOR
V E A ARMAZENAGEM PARA AUTOVETORES, ELA E NECESSARIA MESMO NO CASO
JVEC=0

A SEGUIR, 8 INSTRUcoes PARA ESTABELECEr OS VALORES INICIAIS DA MAT

IF(JVEC)10,15,10
10 DO 14 I=1,N
DO 14 J=1,N
IF(I-J)12,11,12
11 V(I,J)=1.
GO TO 14
12 V(I,J)=0
14 CONTINUE
15 M=0

AS 8 INSTRUcoes A SEGUIR SERVEM PARA PROCURAR O MAIOR ELEMENTO N/D
GONAL EM CADA FILA
X(I) CONTEM O MAIOR ELEMENTO DA FILA I
IH(I) CONTEM O SEGUNDO SUBSCRITO INDICANDO A POSICAO ONDE SE ENCON
MAIOR ELEMENTO DA FILA I

```

```

C
17  MI=N-1
    DO 30 I=1,MI
    X(I)=0
    MJ=I+1
    DO 30 J=MJ,N
    IF(X(I)-ABSF(Q(I,J))) 20,20,30
20  X(I)=ABSF(Q(I,J))
    IH(I)=J
30  CONTINUE
C
C   AS INSTRUCCOES SEGUINTE (7) SERVE PARA PROCURAR O MAIOR DOS X(I)
C   SER USADO COMO ELEMENTO PIVOT
C
40  DO 70 I=1,MI
    IF(I-1) 60,60,45
45  IF(XMAX-X(I)) 60,70,70
60  XMAX=X(I)
    IP=I
    JP=IH(I)
70  CONTINUE
C
C   O ELEMENTO (IP,JP) SERA O MAIOR DOS X(I) E PORTANTO, O MAIOR ELEME
C   N/DIAGONAL DE Q
C   AS DUAS INSTRUCCOES A SEGUIR TESTAM XMAX. SE ELE FOR MENOR QUE 10*
C   VOLTA-SE AO PROGRAMA PRINCIPAL
C
    IF(XMAX-EPSE)1000,1000,148
148 M=M+1
C
C   O PROCESSO DE DIAGONALIZACAO INICIA-SE AGORA
C   AS 11 INSTRUCCOES SEGUINTE SAO USADAS PARA CALCULAR TANG
C   SENDO, COSSENO, Q(I,I),Q(J,J)
C
    IF(Q(IP,IP)-Q(JP,JP))150,151,151
150 TANG=-2.*Q(IP,JP)/(ABS(Q(IP,IP)-Q(JP,JP))+SQRT((Q(IP,IP)-Q(JP,JP))
1**2+4.*Q(IP,JP)**2))
    GO TO 160
151 TANG=+2.*Q(IP,JP)/(ABSF(Q(IP,IP)-Q(JP,JP))+SQRT((Q(IP,IP)-Q(JP,JP))
1)**2+4.*Q(IP,JP)**2))
160 COSN=1./SQRT(1.+TANG**2)
    SINE=TANG*COSN
    QII=Q(IP,IP)
    Q(IP,IP)=COSN**2*(QII+TANG*(2.*Q(IP,JP)+TANG*Q(JP,JP)))
    Q(JP,JP)=COSN**2*(Q(JP,JP)-TANG*(2.*Q(IP,JP)-TANG*QII))
C
    Q(IP,JP)=0
C
C   A SEGUIR 4 INSTRUCCOES PARA
C
    IF(Q(IP,IP)-Q(JP,JP)) 152,153,153
152 TEMP=Q(IP,IP)
    Q(IP,IP)=Q(JP,JP)
    Q(JP,JP)=TEMP
C
C   A SEGUIR 6 INSTRUCCOES PARA AJUSTAR SENDO, COS PARA A COMPUTACAO DE
C
    IF(SINE)154,155,155
154 TEMP=+COSN
    GO TO 170
155 TEMP=-COSN

```

170 COSN=ABS(SINE)
SINE=TEMP

C
C A SEGUIR 10 INSTRUÇÕES PARA INSPECIONAR T8E THS
C ENTRE I+1 E N-1 PARA DETERMINARSE UM NOVO MAXIMO SERA COMPUTADO
C VISTO QUE O PRESENTE MAXIMO ESTA NA FILA I OU J
C

153 DO 350 I=1,M1
IF(I-IP) 210,350,200
200 IF(I-JP) 210,350,210
210 IF(IH(I)-IP) 230,240,230
230 IF(IH(I)-JP) 350,240,350
240 K=IH(I)
250 TEMP=Q(I,K)
Q(I,K)=0
MJ=I+1
X(I)=0

C
C AS SEGUINTEs 5 INSTRUÇÕES IN DEPLETED FILA POR UM NOVO MAXIMO
C

DO 320 J=MJ,N
IF(X(I)-ABS(Q(I,J))) 300,300,320
300 X(I)=ABS(Q(I,J))
IH(I)=J
320 CONTINUE
Q(I,K)=TEMP
350 CONTINUE

C
X(IP)=0
X(JP)=0

C
C AS 30 INTRUCOES A SEGUIR MUDAM OS OUTROS VALORES DE Q
C

DO 530 I=1,N
C
IF(I-IP) 370,530,420
370 TEMP=Q(I,IP)
Q(I,IP)=COSN*TEMP+SINE*Q(I,JP)
IF(X(I)-ABS(Q(I,IP))) 380,390,390
380 X(I)=ABS(Q(I,IP))
IH(I)=IP
390 Q(I,JP)=-SINE*TEMP+COSN*Q(I,JP)
IF(X(I)-ABS(Q(I,JP))) 400,530,530
400 X(I)=ABS(Q(I,JP))
IH(I)=JP
GO TO 530

C
C
420 IF(I-JP) 430,530,480
430 TEMP=Q(IP,I)
Q(IP,I)=COSN*TEMP+SINE*Q(I,JP)
IF(X(IP)-ABS(Q(IP,I))) 440,450,450
440 X(IP)=ABS(Q(IP,I))
IH(IP)=I
450 Q(I,JP)=-SINE*TEMP+COSN*Q(I,JP)
IF(X(I)-ABS(Q(I,JP))) 400,530,530

C
480 TEMP=Q(IP,I)
Q(IP,I)=COSN*TEMP+SINE*Q(JP,I)
IF(X(IP)-ABS(Q(IP,I))) 490,500,500
490 X(IP)=ABS(Q(IP,I))

148

```
IH(IP)=I
500 O(JP,I)=-SINE*TEMP+COSN*O(JP,I)
    IF(X(JP)-ABS(O(JP,I)))510,530,530
510 X(JP)=ABS(O(JP,I))
    IH(JP)=I
530 CONTINUE
```

C

C A SEGUIR, 6 INSTRUÇÕES PARA A COMPUTAÇÃO DOS AUTOVETORES

C

```
IF(JVEC)540,40,540
540 DO 550 I=1,N
    TEMP=V(I,IP)
    V(I,IP)=COSN*TEMP+SINE*V(I,JP)
550 V(I,JP)=-SINE*TEMP+COSN*V(I,JP)
    GO TO 40
1000 RETURN
    END
```

*LDISK

```
SUBROUTINE GRAFO7(L0,L1,L2,L3,L4,L5,L6,NAUTO)
DIMENSION BE(10),LOLA(144),NAUTO(7,3),NEN(144),NENA(144),NOM(7,56)
1,SIG(10),XE(10)
```

```
29 IE=0
    M=0
    S2=50.
30 IE=IE+1
```

C

C ENTRADA,ANALISE DO ESPECTRO OTICO POR GAUSSIANAS

C

C

C

```
    READ 31, XE(IE),BE(IE),SIG(IE)
31 FORMAT(F7.3,I4,F6.3)
    IF(XE(IE)) 32,32,30
32 IE=IE-1
    IF(IE) 25,25,33
33 DO 34 I=2,144
34 NEN(I)=0
    DO 36 I=1,IE
    DO 36 J=2,144
    R=J
    E1=((R-3.*XE(I))/(3.*SIG(I)))*2
    IF(E1-S2) 35,35,36
35 LULU=BE(I)*EXPF(-E1)
    NEN(J)=NEN(J)+LULU
36 CONTINUE
    DO 37 JAA=1,14
    JA=4*JAA-3
    NOM(L0,JA)=7200
    NOM(L1,JA)=7200
    NOM(L2,JA)=7200
    NOM(L3,JA)=7200
    NOM(L4,JA)=7200
    NOM(L5,JA)=7400
    NOM(L6,JA)=7400
    JB=4*JAA-2
    NOM(L0,JB)=4100
    NOM(L1,JB)=4200
    NOM(L2,JB)=4100
    NOM(L3,JB)=4200
    NOM(L4,JB)=4500
    NOM(L5,JB)=4500
    NOM(L6,JB)=4100
```

```

JC=4*JAA-1
NOM(L0,JC)=7100
NOM(L1,JC)=7100
NOM(L2,JC)=7200
NOM(L3,JC)=7200
NOM(L4,JC)=0000
NOM(L5,JC)=0000
NOM(L6,JC)=7200
JD=4*JAA
DO 37 JAB=1,7
37 NOM(JAB,JD)=1000
NEN(I)=0
NEMO=0
DO 4 JAC=2,144
IF(NEN(JAC)-NEMO) 4,4,38
38 NEMO=NEN(JAC)
4 CONTINUE
SUP=NEMO
FAC=55./SUP
DO 5 JAD=1,144
RUY=NEN(JAD)
5 NENA(JAD)=RUY*FAC+1.
6 DO 13 JAE=1,56
DO 8 JAF=1,144
LOLA(JAF)=0
IF(NENA(JAF)-57+JAE) 8,7,7
7 LOLA(JAF)=1000
8 CONTINUE
DO 12 JIG=1,7
DO 12 JAH=1,3
GO TO(1,1,1,1,2,2,2,2,1,1,1,1,2,2,2,2,1,1,1,1,2,2,2,2,1,1,1,1,2,2,
12,2,1,1,1,1,2,2,2,2,1,1,1,1,2,2,2,2,1,1,1,1,2,2,2,2),JAE
1 JAG=JIG
GO TO 3
2 JAG=8-JIG
3 IF(NAUTO(JAG,JAH)) 12,12,9
9 IF(NAUTO(JAG,JAH)-144) 10,10,12
10 NN=NAUTO(JAG,JAH)
IF(NENA(NN)-57+JAE) 12,12,11
11 NIN=NENA(NN)-57+JAE
LOLA(NN)=NOM(JAG,NIN)
12 CONTINUE
13 PRINT 26,LOLA
PRINT 20
20 FORMAT(14X,1H5,14X,1H1,14X,1H1,14X,1H2,14X,1H2,14X,1H3,14X,1H3,14X
1,1H4,14X,1H4,6H KCM-1/29X,1H0,14X,1H5,14X,1H0,14X,1H5,14X,1H0,14X,
11H5,14X,1H0,14X,1H5)
26 FORMAT(72A1,72A1)
IF(M) 25,14,25
14 DO 16 I=1,144
IF(NEN(I)-57) 16,16,15
15 NEN(I)=57
16 NENA(I)=NEN(I)
M=M+1
PRINT 22
22 FORMAT(1H0)
GO TO 6
25 RETURN
END

```

*LDISK

SUBROUTINE NEWMT1(X,OP,Y,N)

150

```
DIMENSION X(5,5),OP(5,10),P(5,10),Y(10,10)
DO 1 IOI=1,5
DO 1 III=1,N
P(IOI,III)=0.
DO 1 I2I=1,N
1 P(IOI,III)=P(IOI,III)+OP(IOI,I2I)*Y(I2I,III)
DO 3 IOI=1,5
DO 2 III=1,N
OP(IOI,III)=0.
DO 2 I2I=1,5
2 OP(IOI,III)=OP(IOI,III)+X(I2I,IOI)*P(I2I,III)
3 CONTINUE
RETURN
END
```

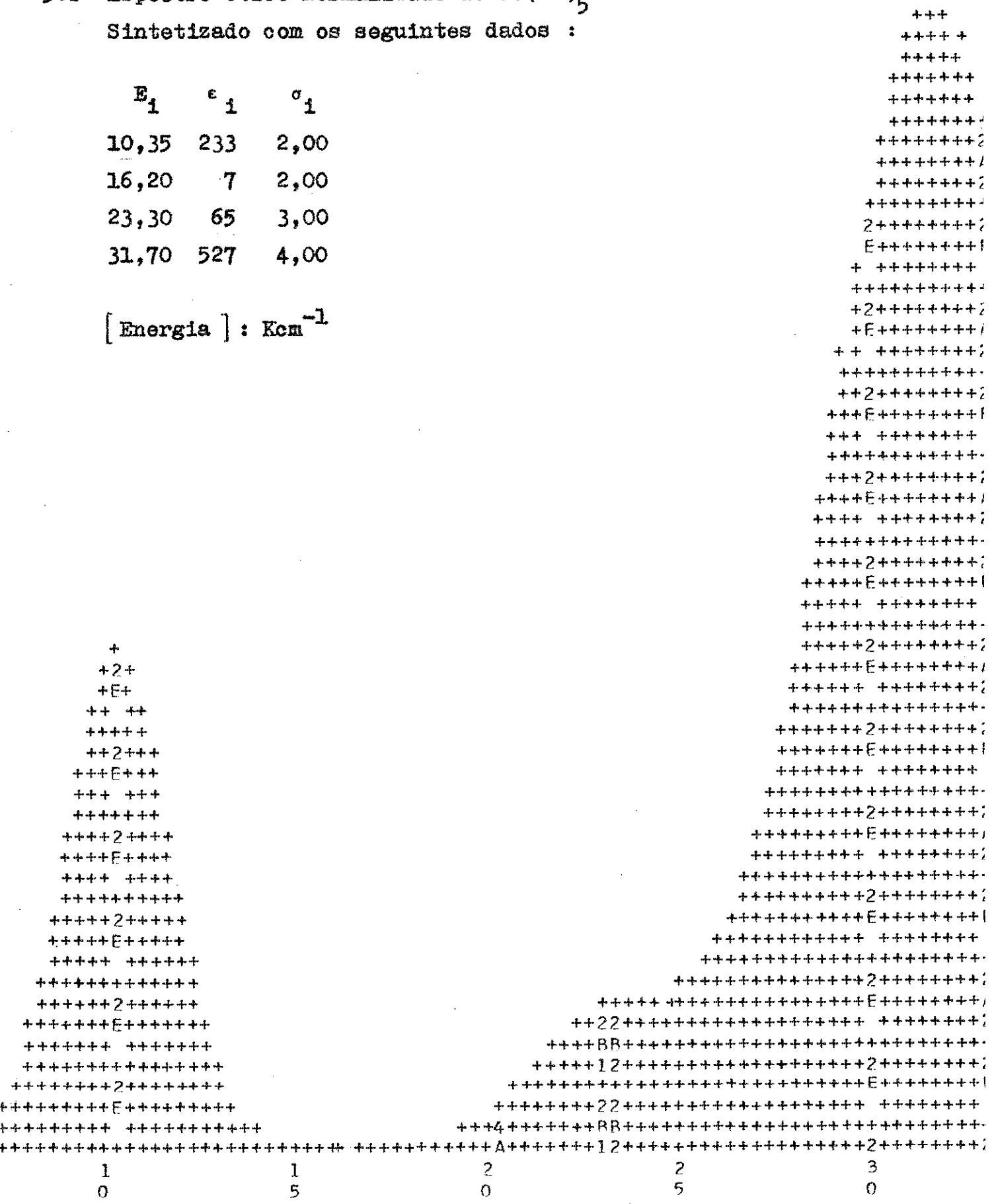
*LDISK

```
SUBROUTINE NEWMT2(X,OP,Y,N)
DIMENSION X(10,10),OP(10,5),P(10,5),Y(5,5)
DO 1 IOI=1,N
DO 1 III=1,5
P(IOI,III)=0.
DO 1 I2I=1,5
1 P(IOI,III)=P(IOI,III)+OP(IOI,I2I)*Y(I2I,III)
DO 3 IOI=1,N
DO 2 III=1,5
OP(IOI,III)=0.
DO 2 I2I=1,N
2 OP(IOI,III)=OP(IOI,III)+X(I2I,IOI)*P(I2I,III)
3 CONTINUE
RETURN
END
```


5.b Espectro Ótico Normalizado do Co(CN)_5^{3-}
 Sintetizado com os seguintes dados :

E_i	ϵ_i	σ_i
10,35	233	2,00
16,20	7	2,00
23,30	65	3,00
31,70	527	4,00

[Energia] : Kcm^{-1}



1	1	2	2	3
0	5	0	5	0

ERRATAS TESE ANIBAL OMAR CARIDE

Pag.	Linha		
94	4	Indeterminação de Δ_1 e Δ_2	Indeterminação de Δ_2 e Δ_3
98	21	magnético que aparece na transição	magnético em que aparece a transição
100	penúltima	tem cinco	tem seis
101	5	Co - C ₁ 0,42 -0,91 0	Co - C ₁ 0,42 -0,91 \mp 0,04
101	7	Co - C ₃ 0,64 0,23 \mp 0,70	Co - C ₃ 0,64 0,33 \mp 0,70
121	5-6	onde os números entre parênteses identificam os estados, em ordem decrescente de energia, em relação ao nível fundamental	onde os números entre parênteses identificam os estados (dados em relação ao nível fundamental) em ordem decrescente de energia
125	15	mas elas poderam provir	mas elas podem provir
130	pê de pag.	Ver referências (12) e (13)	Ver referências (12) e (13) e figura do plano axial na pag. 56
131	22	são de 0,1%, contra 5%	são de 0,1%, contra 9%
132	pê de pag.	$F_{\sigma} = 1,6$, $F_M = 2,0$ e $F_L = 2,0$	$F_{\sigma} = 1,6$, $F_{\pi} = 2,0$ e $F_{Lig} = 2,0$

REFERENCIAS

- (1) A.W.Adams, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 5710 (1951) .
- (2) J.J.Alexander and H.B.Gray, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 3356 (1967) .
- (3) J.Danon, R.P.A.Muniz, A.O.Caride and I.Wolfson, *J. Mol. Struc.*, **1**, 127 (1968) .
- (4) H.Kon and N.Kataoka, "Electron Spin Resonance of Metal Complexes", Plenum Press, N.Y., 1969 .
- (5) J.M.Pratt and P.R.Silverman, *J. Chem. Soc.*, **A**, 1286 (1967) .
- (6) M.E.Kimball, D.W.Pratt and W.C.Kaska, *Inorg. Chem.*, **7**, 2006 (1968) .
- (7) K.G.Caulton, *Inorg. Chem.*, **7**, 392 (1968) .
- (8) T.M.Dunn, *Trans. Faraday Soc.*, **57**, 1441 (1961) .
- (9) J.Otsuka, *J. Phys. Soc.*, Japan, **21**, 596 (1966) .
- (10) S.I.Zanette, Tese, Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, (1967) .
- (11) K.D.J.Root and M.C.R.Symons, *J. Chem. Soc.*, **A** 1968, 2366 .
- (12) P.J.Wheatley, *J. Chem. Soc.*, **A**, 3718 (1964) .
- (13) K.N.Raymond, P.W.R.Corfield and J.A.Ibers, *Inorg. Chem.*, **7** , 1362 (1968) .
- (14) J.J.Alexander and H.B.Gray, *Coord. Chem. Rev.*, **2**, 29 (1967) .
- (15) J.J.Alexander and H.B.Gray, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**:16 (1968) .

IDENTIFICAÇÃO E ESTUDO POR EPR E ELECTROSCOPIA ÓTICA
DOS IONS PARAMAGNÉTICOS ÓTICOS DO $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$ IRRADIADO
obtidos

TESE DE DOUTORADO

defendida por

AVIBAL OMAR CARIDE

no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas

Orientador: Jacques A. Danon

em 15 de Junho de 1971

perante a banca integrada pelos senhores professores:

Jacques Abulafia Danon
Professor Titular do C.B.P.F.

Augusto de Araujo Lopes Zamith
Professor Titular do C.B.P.F.

Affonso Augusto Guidão Gomes
Professor Titular do C.B.P.F.

Sergio Costa Ribeiro
Professor Associado do Departamento de Física da P.U.C.

Milton Ferreira de Souza
Professor Assistente da Escola de Engenharia de S. Carlos