

CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FÍSICAS
BIBLIOTECA

ESTUDO POR RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA DO

$\text{Ni}(\text{CN})_4\text{K}_2$ IRRADIADO COM ELETRONS,

em KCl e NaCl

TESE DE DOUTORAMENTO

por

SUSANA ISABEL ZANETTE

538.364
128

776
28

I N D I C E

AGRADECIMENTOS	1
RESUMO	3
CAPITULO I : APROXIMAÇÕES	
1.1 INTRODUÇÃO	5
1.2 APROXIMAÇÃO ADIABÁTICA	7
1.3 TRANSIÇÕES A ZERO FONON	10
1.4 MÉTODO DE INTERAÇÃO DE CONFIGURAÇÕES	12
1.5 APROXIMAÇÃO DE CAMPO CENTRAL.	19
1.6 ESTADOS COMPLEMENTARES	29
1.7 ELEMENTOS DE MATRIZ	35
CAPITULO II : SIMETRIAS DO PROBLEMA	
II.1 OPERADORES TENSORIAIS	41
II.2 SIMETRIA INTERMEDIÁRIA	45
II.3 ELEMENTOS DE MATRIZ	49
II.4 NÍVEIS DE ENERGIA A UM ELÉTRON	51
II.5 DUBLETES DE KRAMERS	54
II.6 INVERSÃO TEMPORAL	57
CAPITULO III : O PROBLEMA DO $Ni(CN)_4K_2$ EM REDES CÚBICAS	
III.1 TÉCNICA EXPERIMENTAL	65
III.2 SUBSTITUIÇÃO ISOTÓPICA	68
III.3 CÁLCULO DOS FATORES GIROMAGNÉTICOS.	72
III.4 ANISOTROPIA DO FATOR g	77
III.5 DEPENDÊNCIA ANGULAR DO FATOR g	80
III.6 COMPONENTES ISOTRÓPICA E ANISOTRÓPICA DO FATOR g	82
III.7 VARIAÇÃO ANGULAR DOS ESPECTROS EXPERIMENTAIS	83

CAPITULO IV : DISCUSSÃO DOS DADOS EXPERIMENTAIS

IV.1 FATORES GIROMAGNETICOS	91
IV.2 REFINAMENTOS NO FATOR g DA ESPECIE III.	95
IV.3 ESTRUTURA HIPERFINA COM OS LIGANTES.	98
IV.4 REFINAMENTO DO CALCULO PARA $(\text{Ni}(\text{CN})_4\text{Cl}_2)^{3-}$	106
BIBLIOGRAFIA GERAL	111

APÊNDICE I :

Cálculo dos Elementos de Matriz dos Operadores C_{θ}^E e C_{ϵ}^E	113
--	-----

AGRADECIMENTOS

Ao Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas pela oportunidade de trabalhar na Instituição durante quase 8 anos , o que fez possível este trabalho .

Ao professor Jacques A. Danon por ter me orientado e incentivado na realização dele .

Ao professor Aníbal Omar Caride pela cooperação , confiança e proveitosos ensinamentos .

À Universidade Federal de São Carlos, pelo apoio recebido e que me permitiu dedicar o tempo necessário à conclusão deste trabalho.

Ao professor Ney Vernon Vugman pelas úteis discussões .

À Srta. Vanda Regina Ribeiro de Araujo pelas irradiações no acelerador linear do C.B.P.F.

A todos os que me incentivaram das maneiras as mais diversas, o meu MUITO OBRIGADO .

São Carlos, maio de 1975

Susana Isabel Zanette

R E S U M O

Depois de irradiar $\text{Ni}(\text{CN})_4\text{K}_2$ em KCl e NaCl com elétrons, encontramos quatro estados diferentes do íon complexo $\text{Ni}(\text{CN})_4\text{Cl}_2$ que foram interpretados como sendo os isômeros cis e trans, com o níquel nos estados de carga +1 e +3. Isto nos deu a possibilidade de testar a validade de duas aproximações. Uma, chamada de Simetria Intermediária, e que, fora do trabalho original de J.S. Griffith de 1964, não tem sido usada nas interpretações de dados de Ressonância Paramagnética Eletrônica para diferentes isômeros do mesmo íon. A segunda, muito explorada, é o uso dos dados de estrutura super-hiperfina para avaliar o coeficiente dos ligantes no orbital molecular.

Nossos resultados indicam que a Simetria Intermediária, pode constituir um guia muito útil se, conhecidos os níveis de energia a um elétron de um isômero, querem determinar-se os dos outros. Entretanto, no nosso caso, os termos ímpares do potencial podem provocar misturas entre os estados nd e $(n+1)p$ do metal da mesma simetria, levantando a degenerescência acidental que o modelo prevê para o C_{2v} .

A segunda aproximação é em verdade uma confirmação da primeira, e poderia ser enunciada como: Uma interpretação da estrutura hiperfina com os ligantes para este tipo de complexos não pode deixar de lado os estados $4s$ quando eles têm a mesma simetria do elétron desemparelhado.

No desenvolvimento deste trabalho tentou-se apresentar uma visão realista das aproximações que levam ao Hamiltoniano de Spin e à interpretação dos parâmetros obtidos da análise dos espectros atra-

vês dele. Neste aspecto cabe salientar a aplicação das propriedades de simetria do grupo (que garantem a simetria do tensor g) assim como a análise de espectros de íons complexos em redes hospedeiras cúbicas que, ainda quando segue as linhas gerais de outros autores nos levou a um tratamento inteiramente novo. Estas são duas das contribuições originais deste trabalho .

Muitos autores introduziram confusões no uso da nomenclatura das funções d , ao esquecer que elas dependem fundamentalmente do sistema de coordenadas escolhido. O nosso sistema para o grupo C_{2v} é o mais adequado para a simetria intermediária e LCAO-MO , já que os eixos coordenados são escolhidos nas direções Metal-Ligante. Entretanto, os livros de teoria dos grupos usam communmente aquele onde o eixo z é o de maior simetria provocando pequenos erros nas propriedades das funções, seja para grupos como o C_{2v} como também para outros.

A análise dos dados de EPR é apresentada na sequência aproximação - refinamento, que é o caminho mais fácil de executar, quando se trabalha por exclusão de hipóteses não compatíveis .

Deste trabalho pode concluir-se que tanto os fatores g quanto os dados de estrutura super-hiperfina, suportam as interpretações feitas. Entretanto, cabe lembrar que o fato da aparição de uma grande componente trigonal na espécie III e a falta de estrutura com os ligantes equatoriais da espécie II apresentaram-se, até encontrar as respostas certas, como severas restrições às interpretações .

Para concluir, gostaria de salientar que o trabalho feito foi bastante maior do que o apresentado, em especial devido ao fato do método usado ser o de exclusão de hipóteses não compatíveis .

CAPITULO I : APROXIMAÇÕES

I.1 INTRODUÇÃO

O problema da interpretação da Ressonância Paramagnética Eletrônica é tão complexo devido ao Hamiltoniano total de um sistema, que o primeiro que é preciso fazer é mostrar que o movimento dos elétrons e núcleos podem ser desacoplados, e que estes últimos não introduzem modificações nos espectros. Isto será feito através da aproximação adiabática e da constatação da existência apenas de transições a zero fônons .

Ainda assim , o Hamiltoniano resultante para os elétrons deverá ser reduzido a só elétrons do íon central (metal de transição) para o que usaremos a teoria de Interação de Configurações (CI) .

Para o cálculo das energias, integrando nos elétrons dos ligantes, obteremos um potencial que age sobre os elétrons do metal, chamado de Campo Ligante. Deve notar-se que, querendo calcular qualquer outro parâmetro que não seja a energia levar-se-a em conta que as funções de onda obtidas pelo método CI são misturas de funções do metal com combinações lineares das funções dos ligantes .

A seguir, é conveniente reduzir todos os cálculos apenas à camada incompleta. Veremos que é necessário redefinir o potencial ligante para incluir a repulsão eletrostática que exercem as camadas completas .

A teoria dos grupos nos permitirá parametrizar o potencial ligante na camada incompleta, e, aceitando a aproximação de simetria in

intermediária, poderemos encontrar relações entre os níveis de energia dos isômeros da mesma molécula.

Feito isto, mostraremos o tratamento para um sistema de N elétrons no esquema complementar a fim de reduzir os cálculos dos elementos de matriz da repulsão eletrostática.

1.2 APROXIMAÇÃO ADIABÁTICA

Consideremos um sistema de elétrons de massa m e núcleos de massa M . Seja κ o conjunto das coordenadas dos elétrons com o centro de massa como origem e R o conjunto das coordenadas nucleares. O Hamiltoniano não relativista desse sistema está dado por :

$$\hat{H} = \hat{T}_R + \hat{T}_\kappa + \hat{V}(\kappa, R)$$

onde \hat{T}_κ é o operador de energia cinética dos elétrons, \hat{T}_R o operador de energia cinética dos núcleos e $\hat{V}(\kappa, R)$ é o operador de energia potencial das interações entre todas as partículas.

A aproximação adiabática é baseada na suposição de que \hat{T}_R pode ser considerado como uma pequena perturbação. Para isto, escrevemos o Hamiltoniano anterior na forma

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{T}_R \quad \text{com} \quad \hat{H}_0 = \hat{T}_\kappa + \hat{V}(\kappa, R) .$$

Na aproximação de ordem zero, quando a massa dos núcleos é considerada infinitamente grande^(*) o problema reduz-se à resolução da equação de Schrodinger dada por:

$$\{ \hat{H}_0 - \epsilon_n(R) \} \phi_n(\kappa; R) = 0 \quad (a)$$

para valores fixos das coordenadas R . O índice n determina todos os números quânticos que caracterizam os estados estacionários. Para cada um destes estados, com um valor bem definido de n , a energia

(*) Isto parece razoável considerando a grande diferença existente entre as velocidades do elétron e do núcleo devido à sua diferença de massas; $v_e \approx 10^8$ cm/sg, $v_n \approx 10^5$ cm/sg .

$\epsilon_n(R)$ do sistema e as funções $\phi_n(r;R)$ dependem de R como parâmetro fixo, ou que varia muito lentamente (adiabaticamente).

Supondo conhecidas as soluções da equação anterior procuramos os estados estacionários do sistema para o Hamiltoniano total, isto é, as soluções da equação

$$(\hat{H} - E) \Psi(r, R) = 0$$

na forma

$$\Psi(r, R) = \sum_n \chi_n(R) \phi_n(r; R) .$$

Substituindo na equação de autovalores, multiplicando por $\phi_m^*(r;R)$ e integrando nas coordenadas dos elétrons, obtemos :

$$\{ \hat{T}_R + \epsilon_m(R) - E \} \chi_m(R) = \sum_n \hat{\Lambda}_{mn} \chi_n(R) \quad (b)$$

onde

$$\begin{aligned} \hat{\Lambda}_{mn} = & (\hbar^2/M) \sum_j \int \phi_m^*(r;R) (\partial/\partial R_j) \phi_n(r;R) dr (\partial/\partial R_j) + \\ & - \int \phi_m^*(r;R) \hat{T}_R \phi_n(r;R) dr . \end{aligned}$$

O conjunto de equações (b) é exato, mas se consideramos que $\hat{\Lambda}_{mn}$ é pequeno, podemos achar soluções para ele pelo método de aproximações sucessivas. Na aproximação adiabática de ordem zero, substituímos o termo da direita por zero. Ficamos então com :

$$\{ \hat{T}_R + \epsilon_m(R) \} \chi_{m\nu}^0(R) = E_{m\nu}^0 \chi_{m\nu}^0$$

que é um conjunto de equações independentes para cada estado de movimento dos elétrons. Delas vemos que o movimento dos núcleos está dado por uma energia potencial $\epsilon_m(R)$ que corresponde à energia dos

elétrons dada pela equação. (a) para posições fixas dos núcleos.

A função de onda do sistema total, reduz-se na aproximação adiabática ao produto

$$\Psi_{m\nu} = \chi_{m\nu}^0(R) \phi_m(\nu; R)$$

isto é, a cada estado de movimento dos elétrons determinado pelo número quântico m , correspondem estados de movimento dos núcleos diferenciando no número quântico ν .

A aproximação adiabática é válida quando a solução da equação exata difere em pouco da solução da equação na aproximação de ordem zero. Usando teoria de perturbações, pode-se mostrar que a condição de aplicação da aproximação adiabática reduz-se a : (*)

$$| \langle \chi_{m\nu}^0 | \hat{\Lambda}_{mn} | \chi_{n\nu'}^0 \rangle | \ll | E_{m\nu}^0 - E_{n\nu'}^0 |$$

para $m \neq n$ e ν, ν' arbitrários .

(*) A.S. Davydov, "Quantum Mechanics", Pergamon Press, Addison-Wesley Pub. Co. Inc., 1965 .

1.3 TRANSIÇÕES A ZERO FÔNON

A RPE é uma espectroscopia de rádio-freqüência, com $\omega_{\kappa\delta} \ll \omega_N$. ω_N é a freqüência dos modos normais de vibração dos núcleos, sendo que $\hbar\omega_{\kappa\delta} \approx 1 \text{ cm}^{-1}$ e $\hbar\omega_N \approx 300 \text{ cm}^{-1}$.

As transições dipolares elétricas têm elementos de matriz não nulos apenas entre estados de diferente paridade. Como em nosso caso a diferença de energia entre um estado $d^{n-1}4p$ e outro d^n é da ordem de $4 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$, estas transições são impossíveis de acontecer.

Por outra parte, as transições dipolares magnéticas são permitidas, pois $L_E + 2S_E$ é um operador par. A probabilidade deste tipo de transição é proporcional a (*)

$$P_E \approx (8\pi\nu^3/hc^3) \left| \langle \phi_m(\vec{\kappa}, R_0) | L_E + 2S_E | \phi_n(\vec{\kappa}, R_0) \rangle \right|^2 \times \\ \times \left| \langle \chi_{m\nu}^0 | \chi_{n\nu'}^0 \rangle \right|^2$$

com a suposição de que $\phi_m(\vec{\kappa}, \vec{R})$ varia lentamente com \vec{R} pois depende de pequenos afastamentos da posição de equilíbrio R_0 . (m, n) indicam os estados eletrônicos e (ν, ν') os nucleares.

Da condição de validade da aproximação adiabática $\hbar\omega_N \ll |E_m - E_n|$ e portanto, para haver transições, os dois estados devem corresponder ao mesmo arranjo eletrônico. Isto implica que $\langle \chi_{n\nu} | \chi_{n\nu'} \rangle = \delta_{\nu\nu'}$, (no caso geral $\langle \chi_{m\nu} | \chi_{n\nu'} \rangle \neq 0$ para $n \neq m$ pois o potencial dos modos normais depende do arranjo de elétrons).

Em conclusão, a RPE pode ser considerada uma espectroscopia de transições a zero fônon.

(*) J.S. Griffith, *The Theory of Transition-Metal Ions*, Cambridge at the University Press, 1964.

Quanto às populações dos estados eletrônicos em equilíbrio térmico com a rede, através da interação elétron-fônon, elas seguem a distribuição de Maxwell-Boltzmann e portanto veremos no sinal de EPR apenas a contribuição do estado fundamental do íon complexo .

1.4 MÉTODO de INTERAÇÃO DE CONFIGURAÇÕES

O método CI será desenvolvido usando a técnica do Hamiltoniano Efetivo de Van Vleck^(*). Sõmente será discutida a teoria até "primeira ordem", no sentido de levar em conta sô transferências simples. As transições duplas sãõ consi-deradas como efeitos de segunda ordem.

Por simplicidade estudaremos o caso de um complexo consistente em um íon metálico M^{2+} rodeado por seis íons ligantes X_6 num arran-jo octaédrico. O nosso sistema é então MX_6 .

Este modelo não discute a interação dos íons magnéticos entre eles, mas sô a do íon magnético com os átomos dos ligantes mais prô-ximos.

Desprezando a interação entre os átomos que formam o complexo, a função de onda do estado fundamental pode ser escrita como

$$\Phi_0 = \hat{A} \phi_0^M \prod_{\alpha=1}^6 \chi_0^\alpha \quad (1)$$

onde ϕ_0^M é a função de onda exata do estado fundamental do íon metá-lico M^{2+} , χ_0^α é a função de onda exata do estado fundamental do α -ésimo íon X e \hat{A} é o operador antissimetrizante dado por

$$\hat{A} = (N!)^{-1} \sum_P \epsilon_P P$$

onde P é qualquer permutação dos elétrons e $\epsilon_P = \pm 1$ corresponden-do a que P seja uma permutação par ou ímpar.

(*) J.H. Van Vleck, *Phys. Rev.* 33, 467-96, 1929.

As funções de onda dos estados excitados de mais baixa energia do complexo podem ser escritas (desprezando novamente a interação entre átomos) como

$$\Phi_i = A \Phi_i^M \prod_{\alpha=1}^6 \chi_0^\alpha \quad (2)$$

onde Φ_i^M são as funções de onda dos estados excitados do íon metálico.

Levando em conta a interação dos íons do complexo é de esperar-se que ela misture Φ_0 com os estados excitados de menor energia Φ_i sugerindo que as funções de onda do complexo possam ser escritas aproximadamente como

$$\psi = \sum_i \xi_i \Phi_i \quad (3)$$

Aplicando o método variacional de Ritz^(*) usando (3) como função de prova acha-se que a energia E e os ξ_i devem satisfazer a equação^(†)

$$\sum_j \{ \langle i | \hat{H} | j \rangle - E \langle i | j \rangle \} \xi_j = 0 \quad (4)$$

$$\text{com } \hat{H} = \sum_{\alpha} (\hat{p}_{\alpha}^2/2m) + \sum_{\alpha} \{ V_M(\vec{r}_{\alpha}) + V_X(\vec{r}_{\alpha}) \} + \sum_{\alpha \neq \beta} e^2/2|\vec{r}_{\alpha} - \vec{r}_{\beta}|,$$

sendo que α numera os elétrons e V_M e V_X são os potenciais nucleares dos núcleos de M e dos $6X^-$ respectivamente.

Usando (2) a equação (4) pode reduzir-se a

$$\sum_j \{ (E_i + 6E_X - E) \delta_{ij} + \langle \Phi_i^M | V | \Phi_j^M \rangle \} \xi_j = 0 \quad (5)$$

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

(†) J. Hubbard, D.E. Rimmer and F.R.A. Hopgood, *Proc. Phys. Soc.* 88, 1966.

onde E_i é a energia do estado ϕ_i^M , E_X a do íon X^- e V é um potencial que age sobre os elétrons do M^{2+} , da forma

$$V_{\text{ion}} = \sum_p \sum_{\alpha=1}^6 \{ (2/|\vec{r}_p - \vec{R}_\alpha|) + V_k^\alpha(\vec{r}_p) + V_{ex}^\alpha(p) + V_{ort}^\alpha(p) \} \quad (6)$$

onde p soma sobre todos os elétrons do íon M^{2+} e \vec{R} é o vetor posição do núcleo do α -ésimo íon X^- . O primeiro termo representa o potencial que age sobre os elétrons do M^{2+} devido às cargas iônicas dos íons X^- (campo de carga pontual), $V_k^\alpha(\vec{r}_p)$ é a correção que deve ser feita a este para levar em conta a distribuição finita da nuvem de carga eletrônica dos íons X^- (*), $V_{ex}^\alpha(p)$ é o campo de intercâmbio (exchange) devido aos elétrons sobre o α -ésimo íon de X^- , e $V_{ort}^\alpha(p)$ é um campo efetivo que aparece como consequência da não ortogonalidade dos orbitais eletrônicos do M^{2+} com os orbitais do X^- .

O potencial V_{ion} é, de fato, o potencial dos ligantes calculado sem levar em conta os efeitos de covalência.

Todas as componentes ϕ_i que formam a função de prova (3) correspondem, de acordo com (2), ao modelo de ionização $M^{2+}X_6^-$ e portanto, não têm parte covalente. Para incluir os efeitos da covalência, devemos generalizar a função de prova para incluir as componentes correspondentes ao modelo de ionização $M^+XX_5^-$ no qual um elétron foi transferido de um dos íons X^- para o íon M^{2+} . A fim de fazer isto, introduzimos a função de onda

$$\phi_{ij}^\alpha = A \phi_i^M \phi_j^{-\alpha} \prod_{\beta \neq \alpha} X_0^\beta \quad (7)$$

(*) W.H. Kleiner, *J. Chem. Phys.* 20, 1784-91, 1952 .

onde $\overline{\phi}_i^M$ é a função de onda do i-ésimo estado excitado do íon M^+ , $\overline{\chi}_j^\alpha$ aquela do j-ésimo estado do átomo X que aparece pela transferência de um elétron do α -ésimo íon X^- , e as χ_0^β são as funções de onda do estado fundamental dos 5 íons de X^- restantes. Estas funções de onda correspondem ao modelo de ionização $M^+XX_5^-$ e os efeitos de covalência podem ser introduzidos permitindo a aparição de algumas misturas destes estados na função de prova do complexo:

$$\psi = \sum_i \xi_i \overline{\phi}_i + \sum_\alpha \sum_{i,j} a_{ij}^\alpha \overline{\phi}_{ij}^\alpha \quad (8)$$

Usando agora esta nova função de prova no método de Ritz acha-se que os coeficientes ξ_i e a_{ij}^α estão dados pelas equações

$$\sum_j \langle i | \hat{H} - E | j \rangle \xi_j + \sum_\alpha \sum_{j,k} \langle i | \hat{H} - E | jk\alpha \rangle a_{jk}^\alpha = 0 \quad (9)$$

$$\sum_i \langle jk\alpha | \hat{H} - E | i \rangle \xi_i - \sum_\beta \sum_{\ell,m} \langle jk\alpha | \hat{H} - E | \ell m \beta \rangle a_{\ell m}^\beta = 0 \quad (10)$$

onde E é a energia tal que estas equações tenham solução não trivial.

Para resolver as equações (9) e (10) será usada a aproximação de que os parâmetros da mistura a_{ij}^α são pequenos, ou o equivalente, que a superposição das funções de onda do M^{2+} e X^- é pequena. Esta suposição será usada para desprezar aqueles termos de (10) que são de segunda ordem na superposição. A aproximação leva a uma teoria de "primeira ordem". Então, no termo em (10) em que aparecem os $a_{\ell m}^\beta$ o elemento de matriz $\langle jk\alpha | \hat{H} - E | \ell m \beta \rangle$ só precisa ser calculado em ordem zero na superposição. Mas de (7) acha-se que até essa or-

$$\text{dem } \langle jk\alpha | \hat{H} - E | lmb\beta \rangle = \delta_{\alpha\beta} \delta_{jl} \delta_{km} \{ E(jk\alpha) - E \} \quad (11)$$

$$\text{onde } E(jk\alpha) = \langle jk\alpha | \hat{H} | jk\alpha \rangle \quad (12)$$

é a energia da configuração excitada Φ_{jk}^{α} . Usando (11) em (10) acha-se que

$$a_{jk}^{\alpha} = - \sum_i \{ \langle jk\alpha | \hat{H} - E | i \rangle \xi_i / (E(jk\alpha) - E) \} \quad (13)$$

Esta equação substituída em (9) dá

$$\sum_j \{ \langle i | \hat{H} - E | j \rangle - \sum_{kla} \langle i | \hat{H} - E | kla \rangle \langle kla | \hat{H} - E | j \rangle / (E(kla) - E) \} \xi_j = 0 \quad (14)$$

A equação anterior determina os ξ_i e E .

Combinando (8) e (13) a função de onda pode ser escrita

$$\psi = \sum_i \xi_i \left\{ \Phi_i - \sum_{jka} \langle jka | \hat{H} - E | i \rangle \Phi_{jk}^{\alpha} / (E(jka) - E) \right\} \quad (15)$$

É útil re-escrever (14) na forma

$$\sum_j (\langle i | \hat{H}_e | j \rangle - E \langle i | j \rangle) \xi_j = 0 \quad (16)$$

$$\text{onde } \hat{H}_e = \hat{H} - \sum_{kla} \{ (\hat{H} - E) | kla \rangle \langle kla | (\hat{H} - E) \times \\ \times 1 / (E(kla) - E) \} \quad (17)$$

é um "Hamiltoniano efetivo".

O segundo termo em (17) é a contribuição covalente ao potencial de campo ligante. Apesar de este termo parecer complicado,

êle é equivalente a um operador a um elétron, ou seja, um potencial externo agindo sôbre os elétrons do M^{2+} . Podemos ver isto da Fig. 1

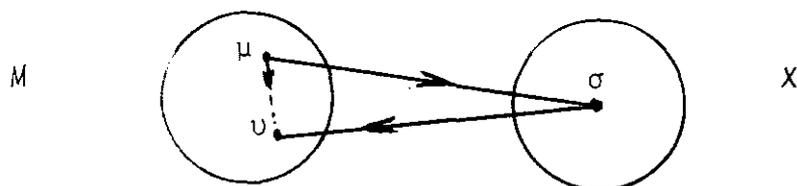


Fig. 1. Diagrama do processo que contribue à parte covalente do campo ligante .

que representa o processo correspondente a qualquer dos têrmos da soma na equação (17). No primeiro passo do processo a configuração $M^{2+}X^-$ passa para M^+X (o estado intermediário $(k\lambda)$ da equação (17)) pela transferência de um elétron do orbital σ de X para o orbital υ de M. No segundo passo, o sistema volta para a configuração $M^{2+}X^-$ pela transferência de um elétron do orbital μ do M para um buraco no átomo de X. O resultado final é a transferência de um elétron de μ para o orbital υ do íon M^{2+} que é justamente o efeito de um campo de potencial comum.

Apesar de que o operador \hat{H}_e é parecido com um Hamiltoniano da teoria de campo ligante êle não tem estritamente essa forma pois mesmo que o segundo têrmo tem a forma de um potencial de ligantes (inclusive com a simetria correta) êle não é constante. Isto acontece por duas causas. Primeiro, êle depende explicitamente de E , que é a energia do estado que está sendo calculado, então o campo ligante efetivo varia de nível para nível de acôrdo com as energias desses níveis. Este tipo de incoerência não será séria se considerar -

mos sã um conjunto de nıveis cujos valores de energia sejam pequenos comparados com a energia mınima do denominador $E(k\lambda) - E$. Segundo, estã implıcito que quando se calcula o elemento de matriz $\langle i | \hat{H}_e | j \rangle$ a soma sãbre os estados intermediários $k\lambda$ estã restrita a aqueles estados que podem ser obtidos a partir de $|i\rangle$ ou $|j\rangle$ pela transferẽncia de um elẽtron. Portanto, o conjunto de estados intermediários na soma ($k\lambda$) depende dos elementos de matriz que estã sendo calculados, o que leva tambẽm a uma variaçã do campo ligante efetivo de nıvel para nıvel.

Em geral, estes dois efeitos irão cancelar-se um com o outro pois quanto mais alto no espectro estã um dado estado $|i\rangle$, ẽ tanto mais provãvel que os ınicos estados intermediários de transferẽncia de carga accesıveis a partir dele sejam de mais alta energia. Então, não haverã uma grande variaçã no nosso campo ligante efetivo e qualquer variaçã que existir tenderã a ser um pouco "desordenada" por causa da mudanãa nos estados accesıveis quando da passagem de um nıvel para outro.

Temos mostrado então, que escrever o campo ligante na forma

$$V_{lig} = \sum_p V(\vec{r}_p)$$

ẽ uma boa aproximaçã para descrever os nıveis de energia do ıon central de uma molẽcula.

1.5 APROXIMAÇÃO de CAMPO CENTRAL

Trata-se aqui de eliminar qualquer efeito das camadas completas a fim de reduzir o trabalho de descrição dos estados e energias de um sistema de muitos elétrons. Mostraremos então como é possível desprezar as camadas cheias e estudar o sistema só em função dos seus elétrons externos ou de valência.

O potencial introduzido pelas camadas completas poderá ser levado em conta redefinindo o potencial de campo ligante.

Elementos de Matriz do Hamiltoniano para o Ion Livre

Consideramos no

ssso Hamiltoniano como sendo

$$H = \sum_{k=1}^N \delta_k + \sum_{k>\lambda}^N g_{k\lambda} = F + G$$

isto é, a soma de operadores a um e dois elétrons. No caso,

$$\delta_k = \frac{\vec{p}_k^2}{2m} - Ze^2/r_k \quad \text{e} \quad g_{k\lambda} = e^2/r_{k\lambda}$$

Os elementos de matriz entre as funções de onda de um sistema a N elétrons $\Psi_j = \sum_{\mu} (N!)^{-1/2} (-1)^{\mu} P_{\mu} \{ \phi_1^j(1) \phi_2^j(2) \dots \phi_N^j(N) \}$ estarão dados por $H_{ij} = F_{ij} + G_{ij}$. Então :

$$F_{ij} = (N!)^{-1} \sum_{\mu} \sum_{\nu} (-1)^{\mu} (-1)^{\nu} P_{\mu}^i P_{\nu}^j \langle \phi_1^i(1) \phi_2^i(2) \dots \phi_N^i(N) |$$

$$| \sum_{k=1}^N \delta_k | \phi_1^j(1) \phi_2^j(2) \dots \phi_N^j(N) \rangle$$

que depois de alguns cálculos, pode ser reduzido a :

$$F_{ij} = \sum_{k=1}^N \sum_{\sigma} (-1)^{\sigma} P_{\sigma}^i \langle \phi_1^{i'}(1) \dots \phi_N^{i'}(N) | \delta_k | \phi_1^j(1) \dots \phi_N^j(N) \rangle .$$

Cada elemento de matriz anterior, pode separar-se no produto

$$\langle \phi_1^{i'}(1) | \phi_1^j(1) \rangle \dots \langle \phi_k^{i'}(k) | \delta_k | \phi_k^j(k) \rangle \dots \langle \phi_N^{i'}(N) | \phi_N^j(N) \rangle$$

e como as ϕ_a formam um conjunto ortonormal, a menos que $\phi_a^{i'} \equiv \phi_a^j$ para todo a , exceto talvez para $a = k$, o elemento de matriz é nulo. Isto significa que F_{ij} é nulo a menos que Ψ_i e Ψ_j difiram no máximo num par de funções $\phi_k^{i'}$, ϕ_k^j .

Temos então dois casos. Se $\Psi_i \equiv \Psi_j$, então, pela ortogonalidade, os únicos termos não nulos serão aqueles que tenham as ϕ^i na mesma ordem que as ϕ^j e cada soma sobre σ reduz-se a um termo, sendo

$$F_{ii} = \sum_{k=1}^N \langle \phi_k(k) | \delta_k | \phi_k(k) \rangle .$$

O k -ésimo termo da igualdade anterior é a contribuição para F_{ii} do k -ésimo orbital ou função e não do k -ésimo elétron (os elétrons, são partículas indistinguíveis), portanto, podemos escrever

$$F_{ii} = \sum_{k=1}^N \langle \phi_k(1) | \delta_1 | \phi_k(1) \rangle = \sum_{k=1}^N \langle \phi_k | \delta | \phi_k \rangle .$$

Se Ψ_i difere de Ψ_j em só uma função $\phi_{\lambda}^{i'}$, ϕ_{λ}^j , temos novamente só um termo na soma sobre σ mas também só um termo na soma sobre k , aquele com $k = \lambda'$. Portanto, F_{ij} tem no máximo, só um termo diferente de zero :

$$F_{ij} = (-1)^{\tau} \langle \phi_{\lambda}^{i'} | \delta | \phi_{\lambda}^j \rangle$$

onde P_τ é a permutação necessária para pôr as funções de Ψ_i na mesma ordem que as de Ψ_j .

Como em nosso caso \hat{L} comuta com o momento angular orbital e com o spin, e levando em conta que

$$\phi_i^a(j) = R_{n^i \ell^i}^{(j)} Y_{\ell^i m^i}^{(j)} \tau_{s^i}^{(j)}$$

sendo τ_{s^i} as funções de spin, podemos escrever os elementos de matriz anteriores na forma :

$$F_{ii} = \sum_{k=1}^N \langle R_{n^k \ell^k} | \hat{L} | R_{n^k \ell^k} \rangle$$

$$F_{ij} = (-1)^\tau \delta(\ell^i, \ell^j) \delta(m^i, m^j) \delta(s^i, s^j) \langle R_{n^i \ell^i} | \hat{L} | R_{n^j \ell^j} \rangle$$

onde os símbolos ℓ^i, ℓ^j , etc. referem-se ao par de funções $\phi_\lambda^i, \phi_\lambda^j$, diferentes em Ψ_i e Ψ_j .

A soma dos elementos diagonais depende sô do número de elétrons com o valor $n\ell$. Mas, por definição, este é igual para todos os estados Ψ_i da configuração. Então, F_{ii} é o mesmo para todos os estados de uma dada configuração.

Se Ψ_i e Ψ_j pertencem à mesma configuração, então $n^i \ell^i = n^j \ell^j$ em F_{ij} e desde que ϕ_λ^i e ϕ_λ^j são diferentes elas devem então diferir em $p^i \neq p^j$ ou $s^i \neq s^j$.

Em qualquer um dos casos F_{ij} é nulo por causa das deltas que aparecem nele. Mostramos assim que F_{ij} é diagonal dentro de qualquer configuração e seus elementos diagonais são iguais para todos os es

tados da mesma configuração. Em outras palavras F_{ij} introduz a mesma grandeza constante nas energias de cada termo numa configuração e é só a parte do operador a dois elétrons (energia eletrostática) que vai separar os termos .

Nos elementos de matriz de G_{ij} aparecem as coordenadas de dois elétrons diferentes :

$$G_{ij} = \sum_{k>\lambda}^N \sum_{\sigma} (-1)^{\sigma} P_{\sigma}^i \langle \phi_1^i(1) \dots \phi_N^i(N) | g_{k\lambda} | \phi_1^j(1) \dots \phi_N^j(N) \rangle$$

Podemos deduzir daqui que G_{ij} é idênticamente nulo se Ψ_i difere de Ψ_j em três ou mais funções constituintes a um elétron.

Se $\Psi_i \equiv \Psi_j$

$$G_{ii} = \sum_{k>\lambda}^N \{ \langle \phi_k(1) \phi_{\lambda}(2) | g_{12} | \phi_k(1) \phi_{\lambda}(2) \rangle + \\ - \langle \phi_{\lambda}(1) \phi_k(2) | g_{12} | \phi_k(1) \phi_{\lambda}(2) \rangle \}$$

Usando a notação $\langle ab | X | cd \rangle = \langle a(1)b(2) | X_{12} | c(1)d(2) \rangle$ o anterior fica :

$$G_{ii} = \sum_{k>\lambda}^N (\langle \phi_k \phi_{\lambda} | g | \phi_k \phi_{\lambda} \rangle - \langle \phi_{\lambda} \phi_k | g | \phi_k \phi_{\lambda} \rangle) .$$

Definindo agora

$$J(k, \lambda) = \langle \phi_k \phi_{\lambda} | g | \phi_k \phi_{\lambda} \rangle \quad (\text{Integral de Coulomb})$$

$$K(k, \lambda) = \langle \phi_{\lambda} \phi_k | g | \phi_k \phi_{\lambda} \rangle \quad (\text{Integral de Intercâmbio})$$

resulta :

$$G_{ii} = \sum_{k>\lambda}^N \{ J(k,\lambda) - K(k,\lambda) \} .$$

Se Ψ_i diferir de Ψ_j em sô uma função ϕ_k^i, ϕ_k^j , e se P_τ é a permutação que põe as funções de Ψ_i na mesma ordem que as de Ψ_j , temos:

$$G_{ij} = (-1)^\tau \sum_{\lambda \neq k} \{ \langle \phi_k^i \phi_\lambda | g | \phi_k^j \phi_\lambda \rangle - \langle \phi_\lambda \phi_k^i | g | \phi_k^j \phi_\lambda \rangle \}$$

onde foram omitidos os supra-índices i e j nas ϕ_λ pois $\phi_\lambda^i \equiv \phi_\lambda^j$ para $\lambda \neq k$. Analogamente com o caso de F_{ij} , quando Ψ_i e Ψ_j pertencem à mesma configuração, ϕ_k^i e ϕ_k^j devem ter os mesmos valores de $n\ell$ e portanto, elas diferem em m^i ou em s^i .

No elemento de matriz $\langle \phi_k^i \phi_\lambda | g | \phi_k^j \phi_\lambda \rangle$, g comuta com $L_z = l_{1z} + l_{2z}$ e com $S_z = s_{1z} + s_{2z}$. Então, como $\phi_k^j \phi_\lambda$ e $\phi_k^i \phi_\lambda$ consideradas como funções a dois elétrons são cada uma simultaneamente autofunções de L_z e S_z (mas com autovalores diferentes pelo menos para um deles), o elemento de matriz é nulo, sendo nulo também o elemento $\langle \phi_\lambda \phi_k^i | g | \phi_k^j \phi_\lambda \rangle$ pelas mesmas razões.

Em conclusão, G_{ij} é nulo para qualquer par Ψ_i, Ψ_j da mesma configuração e diferindo em apenas uma função.

Finalmente, quando Ψ_i, Ψ_j diferem em duas funções $\phi_k^i \phi_\lambda^i$ e $\phi_k^j \phi_\lambda^j$ por exemplo, temos:

$$G_{ij} = (-1)^\tau \{ \langle \phi_k^i \phi_\lambda^i | g | \phi_k^j \phi_\lambda^j \rangle - \langle \phi_\lambda^i \phi_k^i | g | \phi_k^j \phi_\lambda^j \rangle \} .$$

Este elemento de matriz não é necessariamente nulo quando Ψ_i e Ψ_j pertencem à mesma configuração.

Podemos mostrar agora que as energias de uma configuração de camadas completas são as mesmas que aquelas da configuração correspondente na qual não levaram-se em conta as camadas cheias, a menos de uma constante comum a todos os termos da configuração. Isto é óbvio para os elementos fora da diagonal porque os únicos não nulos são aqueles G_{ij} entre funções Ψ_i e Ψ_j que diferirem em dois pares de funções a um elétron. Então, estes pares são os mesmos nas duas configurações e como da expressão anterior G_{ij} depende só das funções que diferem, ele deve ser o mesmo para as duas configurações.

Para os elementos diagonais, podemos separar o Hamiltoniano em três partes :

$$H_{ii} = H_{ii}^C + H_{ii}^I + H_{ii}^P$$

onde

H^C é o Hamiltoniano para as camadas completas

H^I é o Hamiltoniano de interação

H^P é o Hamiltoniano para as camadas parcialmente completas .-

A diferença de energia entre os correspondentes elementos diagonais de duas configurações é $H_{ii} - H'_{ii} = H_{ii}^C + H_{ii}^I$. Devemos mostrar que esta última soma é a mesma para todo i . Como H_{ii}^C é trivialmente sempre o mesmo, consideremos só H_{ii}^I na forma :

$$H_{ii}^I = \sum_C \sum_P \{ J(\phi_C, \phi_P) - K(\phi_C, \phi_P) \}$$

onde C e P referem-se às camadas completas e parcialmente completas respectivamente. F não contribui para H_{ii}^I . Mostraremos que

$$E_P = \sum_C \{ J(\phi_C, \phi_P) - K(\phi_C, \phi_P) \}$$

depende dos valores de $n\ell$ e independe dos valores m_s, m_ℓ de ϕ_p . Feito isto, vem imediatamente que H_{ii}^I resulta no mesmo valor para toda ψ_i que pertença à mesma configuração. E_p dá a energia de um estado 2L consistente em um número de camadas completas e um elétron fora, com $\ell = L$, menos a energia das camadas completas. Como esta é a mesma para todas as componentes daquele termo 2L , E_p independe de m_s e de m_ℓ . Deve notar-se que este resultado é válido supondo a comutação de H com \vec{L} e \vec{S} .

Caso dos Íons Complexos

O tratamento da estrutura eletrônica de um íon complexo é análogo àquele do íon livre, com a diferença de que não temos mais simetria esférica e sim a simetria do grupo G do arranjo dos núcleos tomados como cargas pontuais fixas. Então, em vez de classificar as funções a um elétron em função de ℓ, m_s e m_ℓ devemos usar Γ, M_Γ e M_Γ onde Γ é uma representação irredutível de G e M_Γ um número quântico que classifica as componentes de Γ . Teremos agora configurações eletrônicas $(n_1\Gamma_1)^{a_1} (n_2\Gamma_2)^{a_2} \dots (n_n\Gamma_n)^{a_n}$ com a_i inteiros; n_i é introduzido como um parâmetro classificador extra pois normalmente haverá vários conjuntos de funções a um elétron, que formam base para cada representação Γ_i .

Para os operadores a um elétron, eliminar as camadas cheias é imediato. Um elemento diagonal é a soma $\sum \langle \phi_k | g | \phi_k \rangle$ desde $k = 1$ até N que pode ser separada em duas partes: a correspondente a camadas completas e a da camada semi-completa. A primeira é sempre

a mesma e a segunda é a mesma que aquela que resultaria da não consideração das camadas completas. Um elemento fora da diagonal pode ser diferente de zero só quando os orbitais diferem em uma função. Esta diferença aparece nas camadas parcialmente completas e como o elemento de matriz é então igual àquele do operador a um elétron entre o par de orbitais que diferem, segue-se que isto é o mesmo que seria na ausência de camadas cheias.

Por simplicidade suporemos que não aparecem representações a um elétron repetidas. Então, haverá três tipos de elementos de matriz a dois elétrons na avaliação dos elementos de matriz da energia eletrostática, dependendo de que haja 0, 2 ou 4 funções a um elétron nas camadas parcialmente cheias. Não é possível a aparição de um número ímpar por causa da ortogonalidade das funções de onda a um elétron, juntamente com a suposição de que $a_1 \dots a_n$ são constantes. Pela mesma razão, se o número é 2, as duas funções na parte das camadas completas devem ser as mesmas e ter o mesmo spin.

Tomemos um par de funções determinantis Ψ_i, Ψ_j . Então :

$$G_{ij} = G_{ij}^C + G_{ij}^I + G_{ij}^P .$$

Para um elemento fora da diagonal é : $G_{ij}^I = (-1)^{\tau} \sum_{k=1}^n \sum_{M_s = -1/2}^{1/2} \sum_{M_{\Gamma k}}$

$$\{ \langle n_k \Gamma_k M_s M_{\Gamma k}, n_{\lambda} \Gamma_{\lambda} M'_s M'_{\Gamma \lambda} | g | n_k \Gamma_k M_s M_{\Gamma k}, n_{\mu} \Gamma_{\mu} M'_s M'_{\Gamma \mu} \rangle +$$

$$- \langle n_k \Gamma_k M_s M_{\Gamma k}, n_{\lambda} \Gamma_{\lambda} M'_s M'_{\Gamma \lambda} | g | n_{\mu} \Gamma_{\mu} M'_s M'_{\Gamma \mu}, n_k \Gamma_k M_s M_{\Gamma k} \rangle \}$$

onde P_τ põe as Ψ_i na mesma ordem das Ψ_j ; $\lambda, \mu > n$ e os kets $| n_{\lambda} \Gamma_{\lambda} M'_{\lambda} M_{\Gamma_{\lambda}} \rangle$, $| n_{\mu} \Gamma_{\mu} M'_{\mu} M_{\Gamma_{\mu}} \rangle$ são os únicos em que Ψ_i difere de Ψ_j . Mostraremos que G_{ij}^I é nulo. Depois de integrar o spin, ficamos com somas do tipo $\sum_a \langle ab | g | ac \rangle$ e $\sum_a \langle ab | g | ca \rangle$, onde a pertence a uma camada completa e a soma é sobre M_{Γ} ; b e c pertencem a camadas semi-completas. As somas são :

$$\begin{aligned} \sum_a \langle ab | g | ac \rangle &= \int \left\{ \sum_a a^\dagger(1)a(1) \right\} b^\dagger(2)c(2) g_{12} d\tau_1 d\tau_2 \\ \sum_a \langle ab | g | ca \rangle &= \int \left\{ \sum_a a^\dagger(1)a(2) \right\} b^\dagger(2)c(1) g_{12} d\tau_1 d\tau_2 \end{aligned} \quad (a)$$

Pode mostrar-se que $\sum_a a^\dagger(1)a(1)$ pertence à representação unitária de G ao igual que $\sum_a a^\dagger(1)a(2)$. g_{12} também é totalmente simétrico. Como b e c são funções diferentes (se fossem a mesma os elementos de matriz seriam nulos pela ortogonalidade das funções de spin) segue-se, da suposição da não existência de representações a um elétron repetidas e das propriedades de ortogonalidade para funções que pertencem a representações irreduzíveis, que ambas as somas são nulas. Portanto, $G^I = 0$.

Para G_{ij} fora da diagonal a ortogonalidade das funções a um elétron assegura que G^C é também nulo. Portanto, $G_{ij} = G_{ij}^P$ o que prova o resultado para os elementos fora da diagonal.

O mesmo argumento mostra que os elementos diagonais estão compostos das três partes: G_{ii}^C (igual para todos os estados na configuração considerada), G_{ii}^I (que depende das representações Γ das que provêm as funções para as camadas parcialmente completas, mas inde-

pende dos valores de M_δ e M_Γ) e G_{ii}^P (que é o mesmo que na ausência de camadas completas).

Vamos escrever H_{ii} para um elemento diagonal do Hamiltoniano eletrônico completo incluindo a energia potencial no campo dos núcleos e a energia de spin-órbita. Então :

$$H_{ij} = H_{ij}^C + H_{ij}^I + H_{ij}^P .$$

Os operadores a um elétron não contribuem para H_{ij}^I . H_{ii}^C é justamente a energia que iríamos calcular para as camadas cheias se não estivessem as semi-cheias. É de fato a energia da função determinantal Ψ , totalmente simétrica, que pertence à configuração $(n_1 \Gamma_1)^{a_1} \dots (n_\kappa \Gamma_\kappa)^{a_\kappa}$ de camada cheia .

H_{ij}^I contém só contribuições da interação eletrostática eletrônica e é diagonal. É a soma de grandezas do tipo dado pela equação (a) com $b \equiv c$. É conveniente juntar todas as contribuições das camadas semi-completas referentes a um ket particular $| \Gamma M_\delta M_\Gamma \rangle$ a um elétron, num $g(\Gamma)$, tal que $H_{ii}^I = \sum g(\Gamma)$ onde a soma é sobre os kets a um elétron nas camadas parcialmente completas que aparecem em Ψ_i . $g(\Gamma)$ independe de M_δ e M_Γ e está dado por

$$g(\Gamma) = 2 \sum_a J(a, \Gamma M_\Gamma) - \sum_a K(a, \Gamma M_\Gamma)$$

onde a soma é sobre todos os orbitais das camadas completas. $g(\Gamma)$ comporta-se da mesma maneira que um elemento de matriz de um operador a um elétron para as camadas parcialmente completas.

1.6 ESTADOS COMPLEMENTARES

Em princípio, é possível calcular as energias de repulsão Coulombiana de qualquer sistema de N elétrons, usando como autofunção combinações lineares de produtos de funções a um elétron e antissimetrizando depois, ou ainda, partindo dos determinantes de Slater, já antissimetrizados. Quando o número N de elétrons é maior que 4 estes métodos ficam tão complicados e trabalhosos que são quase impossíveis de usar. Nosso desenvolvimento será para o grupo octaédrico. Sua aplicação a grupos de menor simetria é direta.

Mostraremos que existe uma relação simples entre os elementos de matriz dos operadores em estados de configuração $t_2^n e^m$ ($n+m = N$) e aqueles em estados de configuração $t_2^{6-n} e^{4-m}$. Portanto, conhecendo as matrizes de energia para $N=1,2,3,4$ teremos aquelas para $N=9,8,7,6$. O estado $t_2^{6-n}(S_1\Gamma_1)e^{4-m}(S_2\Gamma_2)$ $S, \Gamma, -M_S, M_T$ chama-se complementar do estado $t_2^n(S_1\Gamma_1)e^m(S_2\Gamma_2)$ S, Γ, M_S, M_T no sentido da formação das camadas fechadas t_2 e e .

CAMADA t_2

Partimos do estado $t_2^6 {}^1A_1$ de configuração de camada cheia, que pode ser expressado por um determinante de Slater simples, desenvolvido em função de pequenos determinantes n-dimensionais ($n < 6$)

como :

$$\phi(t_2^6 {}^1A_1) = | \bar{\xi} \bar{\xi} \bar{\eta} \bar{\eta} \bar{\zeta} \bar{\zeta} | = (1/\sqrt{q}) \prod_{i=1}^q \mathcal{D}_i^n \mathcal{D}_i^{6-n} \quad (1)$$

onde as funções com traço em cima são de projeção de spin $(-1/2)$ e as sem traço de projeção de spin $(1/2)$. \mathcal{D}_i^n refere-se aos elétrons

$1, 2, \dots, n$ e \mathcal{D}_i^{6-n} aos elétrons $n+1, n+2, \dots, 6$. O q , dado por

$$\binom{6}{n} = 6! / n! (6 - n)!$$

é o fator de normalização. Usando as matrizes \mathcal{D}^n e \mathcal{D}^{6-n} definidas

por

$$\mathcal{D}^n = (\mathcal{D}_1^n, \mathcal{D}_2^n, \dots, \mathcal{D}_q^n)$$

$$\mathcal{D}^{6-n} = \begin{pmatrix} \mathcal{D}_1^{6-n} \\ \mathcal{D}_2^{6-n} \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \mathcal{D}_q^{6-n} \end{pmatrix}$$

a equação (1) fica $\phi = (1/\sqrt{q}) \mathcal{D}^n \mathcal{D}^{6-n}$.

Desde que existem 6 estados χ_2^n , chamaremos ϕ_i às funções de onda $\phi(\chi_2^n | \text{STM}, M_T)$ e definindo a matriz ϕ como

$$\phi^n = (\phi_1^n, \phi_2^n, \dots, \phi_q^n)$$

podemos expressar ϕ^n em função de uma matriz unitária U e de \mathcal{D}^n como

$$\phi^n = \mathcal{D}^n U$$

Por exemplo, para ϕ_i^n com $n=2$ é

$$\phi_1^2 = \phi(\chi_2^2 | A_1) ; \phi_2^2 = \phi(\chi_2^2 | Eu) ; \dots \text{ etc.}$$

Introduzindo U em ϕ é

$$\phi(x_2^6 | A_1) = (1/\sqrt{q}) D^n U U^\dagger D^{6-n} = (1/\sqrt{q}) \phi^n U^\dagger D^{6-n}$$

onde $U^\dagger D^{6-n}$ é uma matriz de q filas e uma coluna cujos elementos são as funções anti-simétricas dos $n+1, n+2, \dots, 6$ elétrons, dada por

$$U^\dagger D^{6-n} = \begin{vmatrix} c_1 \phi_1^{6-n} \\ c_2 \phi_2^{6-n} \\ \vdots \\ c_q \phi_q^{6-n} \end{vmatrix}$$

Os c_i são constantes dadas por

$$c_i(S\Gamma M_\delta M_\Gamma) = \alpha \langle S, M_\delta, S, -M_\delta | 0 0 \rangle \langle \Gamma, M_\Gamma, \Gamma, M_\Gamma | A_1 e_1 \rangle$$

e em geral α é uma constante dependente de S, Γ, M_δ e M_Γ .

Então, nossa função de onda pode ser escrita como

$$\begin{aligned} \phi(x_2^6 | A_1) &= (1/\sqrt{q}) \sum \alpha \langle S, M_\delta, S, -M_\delta | 0 0 \rangle \langle \Gamma M_\Gamma \Gamma M_\Gamma | A_1 e_1 \rangle \times \\ &\times \phi(x_2^n | S\Gamma M_\delta M_\Gamma) \phi(x_2^{6-n} | S, \Gamma, -M_\delta, M_\Gamma) \end{aligned}$$

onde a soma é sobre S, Γ, M_δ e M_Γ .

De esta equação, se $\alpha = \alpha_{S\Gamma}$, constante independente de M_δ e M_Γ , $\phi(x_2^{6-n} | S, \Gamma, -M_\delta, M_\Gamma)$ pode ser a base M_Γ da representação irreduzível Γ do grupo O_h assim como autofunção de \vec{S}^2 e S_z com autovalores $S(S+1)$ e $-M_\delta$ respectivamente.

A constante $\alpha_{S\Gamma}$ determina-se tal que $\phi(x_2^{6-n} | S, \Gamma, -M_\delta, M_\Gamma)$ seja normalizada por :

$$| \alpha_{S\Gamma} \langle S, M_s, S, -M_s | 0 0 \rangle \langle \Gamma, M_\Gamma, \Gamma, M_\Gamma | A_1 e_1 \rangle |^2 = 1 .$$

Como os coeficientes de Clebsch-Gordon que aparecem em $\phi(t_2^2 \ ^1A_1)$ estão dados por

$$\langle S, M_s, S, -M_s | 0 0 \rangle = (-1)^{S-M_s} (2S+1)^{1/2}$$

$$\text{e } \langle \Gamma M_\Gamma \Gamma M_\Gamma | A_1 e_1 \rangle = (d_\Gamma)^{-1/2} \epsilon_\Gamma$$

com $\epsilon_\Gamma^2 = 1$ e d_Γ dimensão da representação Γ , a normalização anterior só é satisfeita se $\alpha_{S\Gamma}$ está dado por

$$\alpha_{S\Gamma} = \epsilon_\Gamma \{ (2S+1) d_\Gamma \}^{1/2} .$$

Substituindo α por $\alpha_{S\Gamma}$ na expressão de $\phi(t_2^6 \ ^1A_1)$ obtemos

$$\phi(t_2^6 \ ^1A_1) = (1/\sqrt{q}) \sum (-1)^{S-M_s} \phi(t_2^n \ S\Gamma M_s M_\Gamma) \phi(t_2^{6-n} \ S, \Gamma, -M_s, M_\Gamma)$$

que é a expressão que liga a função de onda para $N=6$ com a de $N = 6-n$ em t_2 .

Como pode ver-se das expressões de $u^\dagger D^{6-n}$, de c_i e de $\alpha_{S\Gamma}$, a $\phi(t_2^{6-n} \ S, \Gamma, -M_s, M_\Gamma)$ pode ser obtida da $\phi(t_2^n \ S\Gamma M_s M_\Gamma)$ com o seguinte procedimento :

- 1) Substituem-se os coeficientes de D_i^n em $\phi(t_2^n \ S\Gamma M_s M_\Gamma)$ pelos seus complexos conjugados .
- 2) Substituem-se os determinantes de Slater D_i^n de $\phi(t_2^n \ S\Gamma M_s M_\Gamma)$ pelos seus adjuntos D_i^{6-n} .
- 3) Multiplica-se pelo fator $(-1)^{S-M_s}$.



CAMADA t_2^+ e

Partindo do estado $t_2^6 e^{41} A_1$ podemos derivar o complementar numa forma similar à do ítem anterior. Desenvolvendo um determinante de Slater de dimensão 10 em função de pequenos determinantes de dimensão $N = n+m$ obtemos

$$\begin{aligned} \phi(t_2^6 e^{41} A_1) &= |\bar{\xi}\bar{\xi}\bar{\eta}\bar{\eta}\bar{\zeta}\bar{\zeta}\bar{u}\bar{u}\bar{v}\bar{v}| = \\ &= \binom{10}{N}^{-1/2} \sum (-1)^{S-M_\delta} \phi \{t_2^n(S_1\Gamma_1) e^m(S_2\Gamma_2) S \Gamma M_\delta M_\Gamma\} \times \\ &\times \phi_{S_1\Gamma_1, S_2\Gamma_2} (t_2^{6-n} e^{4-m} S, \Gamma, -M_\delta, M_\Gamma) \end{aligned}$$

onde a soma é sobre $S_1, \Gamma_1, S_2, \Gamma_2, S, \Gamma, M_\delta, M_\Gamma, n$ e m com a condição $n + m = N$ e $\binom{10}{N}$ é o número de todos estados permitidos na configuração $t_2^n e^m$.

$\phi(t_2^n e^m)$ é a função de onda do estado $t_2^n(S_1\Gamma_1)e^m(S_2\Gamma_2)S M_\delta M_\Gamma$, de 1, 2, ..., N elétrons. $\phi(t_2^{6-n} e^{4-m})$ é a função de onda normalizada do estado $S, \Gamma, -M_\delta, M_\Gamma$ de configuração $t_2^{6-n} e^{4-m}$ com $N+1, N+2, \dots, 10$ elétrons, mas não pode ser mostrado com este processo que ela seja a função de onda do estado $t_2^{6-n}(S_1\Gamma_1)e^{4-m}(S_2\Gamma_2) S, \Gamma, -M_\delta, M_\Gamma$ pois como existem vários estados $S, \Gamma, -M_\delta, M_\Gamma$ com $t_2^{6-n} e^{4-m}$ em geral ela é dada por uma combinação linear das funções de onda dos estados $S, \Gamma, -M_\delta, M_\Gamma$ dessa configuração. Assim :

$$\begin{aligned} \phi_{S_1\Gamma_1, S_2\Gamma_2} (t_2^{6-n} e^{4-m} S, \Gamma, -M_\delta, M_\Gamma) &= \\ &= \sum \alpha_{nm} \langle S_1\Gamma_1, S_2\Gamma_2 || S_1'\Gamma_1', S_2'\Gamma_2' \rangle \phi(t_2^{6-n}(S_1'\Gamma_1')e^{4-m}(S_2'\Gamma_2')S, \Gamma, -M_\delta, M_\Gamma) \end{aligned}$$

onde a soma é sobre $S_1'\Gamma_1'$ e $S_2'\Gamma_2'$.

De qualquer maneira pode ser mostrado^(*) que :

$$\alpha_{nm} \langle S_1 \Gamma_1, S_2 \Gamma_2 || S'_1 \Gamma'_1, S'_2 \Gamma'_2 \rangle = (-1)^{nm} \delta_{S_1 S'_1} \delta_{S_2 S'_2} \delta_{\Gamma_1 \Gamma'_1} \delta_{\Gamma_2 \Gamma'_2}$$

Ligação entre $\phi(\alpha S \Gamma, -M_\delta M_\Gamma)$ e $\phi(\alpha S \Gamma M_\delta M_\Gamma)$

Para achar os elementos de matriz para os estados complementares é preciso um método simples para obter a função de onda do estado $\chi_2^n e^m S \Gamma M_\delta M_\Gamma$ a partir da $\chi_2^n e^m S \Gamma, -M_\delta M_\Gamma$. Para isto, introduzimos o operador inversão temporal K , definido por :

$$K = K_\delta K_0$$

onde K_0 é um operador que agindo sobre a parte orbital muda a função para sua complexa conjugada e K_δ é um operador que age sobre a parte de spin tal que

$$K_\delta \theta(1/2, m) = (-1)^{(1/2) - m} \theta(1/2, -m)$$

Então :

$$\begin{aligned} K | a_1 a_2 \dots a_{n_1} \bar{a}_{n_1+1} \bar{a}_{n_1+2} \dots \bar{a}_{n_1+n_2} | &= \\ &= (-1)^{n_2} | \bar{a}_1 \bar{a}_2 \dots \bar{a}_{n_1} a_{n_1+1} a_{n_1+2} \dots a_{n_1+n_2} | \end{aligned}$$

onde as funções orbitais a_λ supõem-se reais. Usando o anterior é imediato^(*) mostrar que

$$\phi(\alpha S \Gamma M_\delta M_\Gamma) = (-1)^{S+M_\delta} K \phi(\alpha S \Gamma, -M_\delta M_\Gamma)$$

(*) Satoru Sugano, Lectures Notes on Theory of Multiplets in Crystals - Ligand Field Theory - , 1967.

1.7 ELEMENTOS DE MATRIZ

Operadores a um elétron

Para derivar a relação entre os elementos de matriz de um operador a um elétron nos estados $x_2^n e^m$ e $x_2^{6-n} e^{4-m}$, vejamos primeiro os elementos de matriz entre os D_μ^N e aqueles entre $(-1)^{S-M_\delta} (-1)^{S+M_\delta} K D_\mu^{10-N} = (-1)^N K D_\mu^{10-N}$.

Deve-se lembrar que $\phi(x_2^n e^m)$ está dada por uma combinação linear dos D_μ^N e $\phi(x_2^{6-n} e^{4-m})$, por uma função $(-1)^{S-M_\delta} (-1)^{S+M_\delta} K D_\mu^{10-N}$ onde D_μ^{10-N} é o adjunto de D_μ^N .

Chamando $D_\mu^N = | \alpha_1 \alpha_2 \dots \alpha_N |$ onde α_i são os orbitais de spin, o elemento de matriz de um operador $F = \sum_{i=1}^N \delta_i$ entre D_μ^N está dado por

$$F_{\mu\mu}^N = \sum_{i=1}^N \langle \alpha_i | \delta_i | \alpha_i \rangle .$$

Supondo que $D_\mu^{10-N} = | \alpha_{N+1} \alpha_{N+2} \dots \alpha_{10} |$

o elemento diagonal de F entre $(-1)^N K D_\mu^{10-N}$ está dado por

$$F_{\mu\mu}^{10-N} = \sum_{i=N+1}^{10} \langle K\alpha_i | \delta_i | K\alpha_i \rangle .$$

Se δ independe do spin, como no caso da energia do potencial de campo ligante, então

$$F_{\mu\mu}^{10-N} = \sum_{i=N+1}^{10} \langle \alpha_i | \delta | \alpha_i \rangle$$

Introduzindo a grandeza F_0 dada por

$$F_0 = \sum_{i=1}^{10} \langle \alpha_i | \delta | \alpha_i \rangle$$

que independe do estado μ em consideração, obtemos :

$$F_{\mu\mu}^{10-N} = F_0 - F_{\mu\mu}^N$$

Para o elemento fora da diagonal, entre D_{μ}^N e $D_{\mu'}^N = |\alpha_1 \alpha_2 \dots \alpha_p' \dots \alpha_N|$ (com $\alpha_p' = \alpha_{N+q}$) \bar{e} :

$$F_{\mu\mu'}^N = \langle \alpha_p | \delta | \alpha_p' \rangle = \langle \alpha_p | \delta | \alpha_{N+q} \rangle$$

Por outra parte, o elemento entre $(-1)^N K D_{\mu}^{10-N}$ e $(-1)^N K D_{\mu'}^{10-N}$ on

de

$$D_{\mu'}^{10-N} = - |\alpha_{N+1} \alpha_{N+2} \dots \alpha_{N+q}' \dots \alpha_{10}|$$

com ($\alpha_{N+q}' = \alpha_p$) \bar{e} :

$$\begin{aligned} F_{\mu\mu'}^{10-N} &= - \langle K \alpha_{N+q} | \delta | K \alpha_{N+q}' \rangle \\ &= - \langle K \alpha_{N+q} | \delta | K \alpha_p \rangle \end{aligned}$$

e se δ independe do spin

$$F_{\mu\mu'}^{10-N} = - \langle \alpha_{N+q} | \delta | \alpha_p \rangle$$

Se a matriz de δ \bar{e} hermitiana e real como no caso da energia de campo ligante, então :

$$F_{\mu\mu'}^{10-N} = - F_{\mu\mu'}^N$$

Voltando então às configurações $t_2^n e^m$ e $t_2^{6-n} e^{4-m}$, as funções de onda destes estados são :

$$\begin{aligned}\phi_i^N &= \sum_{\mu} D_{\mu}^N u_{\mu i} \\ \phi_i^{10-N} &= (-1)^N \sum_{\mu} (K D_{\mu}^{10-N}) K_0 u_{\mu i}^* \\ &= (-1)^N \sum_{\mu} (K D_{\mu}^{10-N}) u_{\mu i}\end{aligned}$$

onde ϕ_i^N e ϕ_i^{10-N} com $i = t_2^n(S_1\Gamma_1) e^m(S_2\Gamma_2) S\Gamma M_{\delta} M_{\Gamma}$, são as funções $\phi\{t_2^n(S_1\Gamma_1) e^m(S_2\Gamma_2) S\Gamma M_{\delta} M_{\Gamma}\}$ e $\phi\{t_2^{6-n}(S_1\Gamma_1) e^{4-m}(S_2\Gamma_2) S\Gamma M_{\delta} M_{\Gamma}\}$ respectivamente.

Portanto, é possível mostrar que os elementos de matriz

$\sum_{\mu, \nu} u_{\mu i}^* u_{\nu j} F_{\mu\nu}^N$ e $\sum_{\mu, \nu} u_{\mu i}^* u_{\nu j} F_{\mu\nu}^{10-N}$ estão relacionados por :

$$\sum_{\mu, \nu} u_{\mu i}^* u_{\nu j} F_{\mu\nu}^{10-N} = F_0 \delta_{ij} - \sum_{\mu, \nu} u_{\mu i}^* u_{\nu j} F_{\mu\nu}^N .$$

Se a matriz de f independe do spin, é hermitiana e real, a relação anterior mostra que o sistema com $10 - N$ elétrons na camada t_2 comporta-se em relação ao campo ligante como um sistema de N partículas com cargas positivas (ou buracos) a menos de um deslocamento em energia devido ao termo diagonal F_0 .

Operadores a dois elétrons

Consideremos primeiro os elementos de matriz entre os D_{μ}^N e os $(-1)^N K D_{\mu}^{10-N}$. Os elementos diagonais do operador $G = \sum_{i < j=1}^N g_{ij}$ são :

$$G_{\mu\mu}^N = \sum_{i < j=1}^N (\langle \alpha_i \alpha_j | g | \alpha_i \alpha_j \rangle - \langle \alpha_i \alpha_j | g | \alpha_j \alpha_i \rangle)$$

$$G_{\mu\mu}^{10-N} = \sum_{i < j=N+1}^{10} (\langle K\alpha_i K\alpha_j | g | K\alpha_i K\alpha_j \rangle - \langle K\alpha_i K\alpha_j | g | K\alpha_j K\alpha_i \rangle)$$

Se g independe do spin como no caso do operador de interação Coulombiana ($1/r_{12}$), K pode ser eliminado dando :

$$G_{\mu\mu}^{10-N} = \sum_{i < j=N+1}^{10} (\langle \alpha_i \alpha_j | g | \alpha_i \alpha_j \rangle - \langle \alpha_i \alpha_j | g | \alpha_j \alpha_i \rangle)$$

onde sempre é possível fazer a decomposição^(*) :

$$G_{\mu\mu}^{10-N} = (\sum_{i < j=1}^{10} - \sum_{j=1}^{10} \sum_{i=1}^{10} + \sum_{i < j=1}^N) (\langle \alpha_i \alpha_j | g | \alpha_i \alpha_j \rangle - \langle \alpha_i \alpha_j | g | \alpha_j \alpha_i \rangle).$$

A primeira soma $G_0 = \langle \alpha_1 \alpha_2 \dots \alpha_{10} | G | \alpha_1 \alpha_2 \dots \alpha_{10} \rangle$ independe do estado μ . Na segunda soma, é possível mostrar^(*) que o termo

$$G_i = \sum_{j=1}^{10} (\langle \alpha_i \alpha_j | g | \alpha_i \alpha_j \rangle - \langle \alpha_i \alpha_j | g | \alpha_j \alpha_i \rangle)$$
 independe

de i se α_i é um dos orbitais de spin em que aparecem ξ, η e ζ . O mesmo argumento pode ser usado quando α_i é um dos orbitais de spin em que aparecem u e v . No primeiro caso, chamaremos $G_i = G(t_2)$ e no segundo $G_i = G(e)$. Como g e $\sum_{j=1}^{10} \alpha_j \alpha_j$ são invariantes sob qualquer operação de simetria do grupo O_h , vem que

$$G(t_2) = G(\xi) = G(\eta) = G(\zeta)$$

$$\text{e que } G(e) = G(u) = G(v).$$

Então, a segunda soma em $G_{\mu\mu}^{10-N}$ está dada por $nG(t_2) + mG(e)$.

Físicamente, isto significa que a energia de interação de um elétron em uma camada de camadas fechadas independe do estado do elétron.

Em geral $G(t_2) \neq G(e)$ mas se as funções t_2 e e são funções d , é possível mostrar que $G(t_2) = G(e) = G_f$ e a segunda soma fica re-

(*) Satoru Sugano, Lectures Notes on Theory of Multiplets in Crystals - Ligand Field Theory - , 1967 .

duzida a NG_1 .

A igualdade anterior é interpretada no sentido de que as camadas t_2+e podem ser consideradas como sendo sô uma, isto é, a camada

d. O terceiro têrmo em $G_{\mu\mu}^{10-N}$ é $G_{\mu\mu}^N$ então

$$G_{\mu\mu}^{10-N} = G_0 - \{ n G(t_2) + m G(e) \} + G_{\mu\mu}^N .$$

Para os elementos fora da diagonal temos :

$$G_{\mu\mu'}^N = \sum_{j=1}^N (\langle \alpha_p \alpha_j | g | \alpha_{N+q} \alpha_j \rangle - \langle \alpha_p \alpha_j | g | \alpha_j \alpha_{N+q} \rangle)$$

$$G_{\mu\mu'}^{10-N} = \sum_{j=N+1}^{10} (\langle \alpha_{N+q} \alpha_j | g | \alpha_p \alpha_j \rangle - \langle \alpha_{N+q} \alpha_j | g | \alpha_j \alpha_p \rangle)$$

$$= - \sum_{j=N+1}^{10} (\langle \alpha_p \alpha_j | g | \alpha_{N+q} \alpha_j \rangle - \langle \alpha_p \alpha_j | g | \alpha_j \alpha_{N+q} \rangle)$$

onde temos suposto que g é o operador interação Coulombiana e que os orbitais de spin são reais .

Fazendo a diferença :

$$G_{\mu\mu'}^{10} - G_{\mu\mu'}^{10-N} = \sum_{j=1}^{10} (\langle \alpha_p \alpha_j | g | \alpha_{N+q} \alpha_j \rangle - \langle \alpha_p \alpha_j | g | \alpha_j \alpha_{N+q} \rangle)$$

pode mostrar-se que é nula pois o operador g e $\sum_{j=1}^{10} \alpha_j^* \alpha_j$ são invariantes sob qualquer operação de simetria do grupo O_h e também é sempre possível achar uma operação de simetria que transforme

$\alpha_p^* \alpha_{N+q}$ em $-\alpha_p^* \alpha_{N+q}$. Então

$$G_{\mu\mu'}^{10-N} = G_{\mu\mu'}^N .$$

Para os elementos de matriz fora da diagonal entre D_{μ}^N e $D_{\mu'}^N$, =

$$= | \alpha_1 \alpha_2 \dots \alpha'_p \dots \alpha'_q \dots \alpha_N | (\alpha'_p = \alpha_{N+r}, \alpha'_q = \alpha_{N+s}) :$$

$$G_{\mu\mu'}^N = \langle \alpha_p \alpha_q | g | \alpha_{N+r} \alpha_{N+s} \rangle - \langle \alpha_p \alpha_q | g | \alpha_{N+s} \alpha_{N+r} \rangle .$$

Por outra parte, para os elementos entre $(-1)^N K D_{\mu}^{10-N}$ e $(-1)^N K D_{\mu'}^{10-N}$ com

$$D_{\mu'}^{10-N} = | \alpha_{N+1} \alpha_{N+2} \cdots \alpha'_{N+r} \cdots \alpha'_{N+s} \cdots \alpha_{10} |$$

($\alpha'_{N+r} = \alpha_p$, $\alpha'_{N+s} = \alpha_q$) e :

$$\begin{aligned} G_{\mu\mu'}^{10-N} &= \langle \alpha_{N+r} \alpha_{N+s} | g | \alpha_p \alpha_q \rangle - \langle \alpha_{N+r} \alpha_{N+s} | g | \alpha_q \alpha_p \rangle \\ &= \langle \alpha_p \alpha_q | g | \alpha_{N+r} \alpha_{N+s} \rangle - \langle \alpha_p \alpha_q | g | \alpha_{N+s} \alpha_{N+r} \rangle . \end{aligned}$$

(Supõe-se que $g = 1/r_{12}$ e que os orbitais de spins são reais).

Comparando as duas expressões vemos que

$$G_{\mu\mu'}^{10-N} = G_{\mu\mu'}^N .$$

$$G_{\mu\mu'}^{10-N} = \{ G_0 - \{ n G(t_2) + m G(e) \} \} \delta_{\mu\mu'} + G_{\mu\mu'}^N ,$$

onde supomos que o operador G independe do spin e que os orbitais de spin são reais .

Se as funções t_2 e e são funções d então $nG(t_2) + mG(e) = N G_1$ e independe dos valores particulares de n e m .

Então, a menos de um deslocamento na energia do termo diagonal, $G_0 - N G_1$, a fórmula anterior sugere que um sistema de $(10 - N)$ elétrons pode ser calculado como sendo um sistema de N buracos, sempre dentro da aproximação que supõe que a parte radial das funções de onda de t_2 e e são iguais .

CAPITULO II : SIMETRIAS do PROBLEMA

11.1 OPERADORES TENSORIAIS

Com a aproximação adiabática conseguimos desacoplar as equações para elétrons e núcleos. Ficamos com um Hamiltoniano sobre todos os elétrons do sistema.

Usando o método CI conseguimos um "campo ligante", proveniente da interação dos elétrons dos vizinhos mais próximos do metal com os elétrons dele.

O passo agora é tentar um desenvolvimento deste potencial em operadores irreduzíveis do grupo correspondente, o que nos permitirá descrever a ação deste potencial sobre os níveis 3d do metal.

Nos problemas de campo ligante é comum tomar o grupo de simetria como sendo o grupo H do íon a ser estudado. Supõe-se que toda a informação que pode ser obtida por argumentos de simetria deve provir de operações dentro do grupo dado. Em relação com os estados do íon, a única conclusão direta é que sempre é possível fazer uma arrumação deles em conjuntos que formam base para as representações irreduzíveis. Então, qualquer par de funções que pertençam ao mesmo conjunto tem necessariamente a mesma energia, mas não podem ser tiradas conclusões em relação às energias relativas de diferentes conjuntos.

Na prática, naturalmente, pode ser obtida mais informação supondo algumas aproximações, como, por exemplo que a molécula tem uma simetria maior do que a dada por H, que o íon pode ser corretamente representado dando uma configuração eletrônica como por exemplo $3d^n$, etc. Nesta seção mostraremos que, deixando de lado tais considerações podemos frequentemente obter mais informação que aquela que

o grupo H pode dar, e que esta informação, inclui relações numéricas entre os níveis de energia das diferentes representações irreduzíveis.

Tomemos um grupo G do qual H é um subgrupo. As representações irreduzíveis $\Gamma_1 \dots \Gamma_n$ de G dão então representações de H. Qualquer função arbitrária V pode ser desenvolvida como soma de componentes $V(\Gamma_i, M_{\Gamma_i})$ usando os operadores de projeção, dando

$$V = \sum_{\Gamma_i, M_{\Gamma_i}} a(\Gamma_i, M_{\Gamma_i}) V(\Gamma_i, M_{\Gamma_i}) \quad (1)$$

onde $V(\Gamma_i, M_{\Gamma_i})$ é a componente M_{Γ_i} de um conjunto de funções que transformam-se de acordo com a representação irreduzível Γ_i , e $a(\Gamma_i, M_{\Gamma_i})$ são constantes.

V também pode ser desenvolvido em função das representações irreduzíveis γ_i de H :

$$V = \sum_{\gamma_i, M_{\gamma_i}} b(\gamma_i, M_{\gamma_i}) V(\gamma_i, M_{\gamma_i}) \quad (2)$$

Combinando (1) e (2) vê-se que um V arbitrário que pertença à representação unitária de H pode ser escrito em um desenvolvimento como o dado pela equação (1) com um número p de constantes arbitrárias igual ao número de vezes que a representação unitária de H aparece entre as representações irreduzíveis de G.

Vamos supor que G é o grupo O_h e $H=D_{4h}$. Então as componentes A_1^1 e E_g do grupo O_h dão origem à representação unitária de D_{4h} . Portanto, $p=2$ e a equação (1) pode ser escrita como

$$V = a(A_1^1) V(A_1^1) + a(E_g \theta) V(E_g \theta) \quad (3)$$

Em função dos operadores tensoriais de Griffith (*) a equação anterior é :

$$V = a(A_1^1) V_1^{A_1^1} + a(E_g \theta) V_\theta^{E_g} \quad (4)$$

Mostramos assim que, a função com simetria D_{4h} mais geral possível satisfaz a equação (4) e naturalmente a inversa é também válida .

Portanto, a simetria de um sistema pode ser dada supondo um grupo G e a forma de seus operadores tensoriais .

Uma propriedade importante é que um operador irreduzível a um elétron $V_{M_\Gamma}^\Gamma$, calculado nas bases dentro da camada (E_g e T_{2g} para o nosso caso 3d) tem traço nulo, para $\Gamma \neq A_1$.

Para mostrar isto vejamos que, por definição, um operador irreduzível é aquele que transforma-se sob as operações R do seu grupo de simetria como

$$R V_{M_\Gamma}^\Gamma R^{-1} = \sum_{M'_\Gamma=1}^{d_\Gamma} D_{M'_\Gamma M_\Gamma}^\Gamma V_{M'_\Gamma}^\Gamma \quad (\text{com } M_\Gamma = 1 \dots d_\Gamma \text{ dimen-}$$

são da representação irreduzível Γ) e $R \in G$.

Então, chamando às funções de p , com $V_{M_\Gamma}^\Gamma = V(\gamma_i)$ (para simplificar a notação), temos :

$$\begin{aligned} \sum_{\ell=1}^N \langle p_\ell | V(\gamma_i) | p_\ell \rangle &= \sum_{\ell=1}^N \langle p_\ell | R^{-1} R V(\gamma_i) R^{-1} R | p_\ell \rangle \\ &= \sum_{\ell} \langle R p_\ell | R V(\gamma_i) R^{-1} | R p_\ell \rangle \end{aligned}$$

(*) J.S.Griffith, *The Irreducible Tensor Method for Molecular Symmetry Groups*, New-Jersey: Prentice-Hall Inc., 1962 .

$$= \sum_{\ell} \sum_j \frac{d_Y}{\Sigma} \sum_k \frac{d_Y}{\Sigma} \langle p_j | R V(\gamma_i) R^{-1} | p_k \rangle D_{k\ell}^{\beta}(R) \quad (a)$$

pois as funções transformam-se como $R p_{\ell} = \sum_j \frac{d_Y}{\Sigma} D_{j\ell}^{\beta}(R) p_j$, então

$$(a) = \sum_j \frac{d_Y}{\Sigma} \sum_k \frac{d_Y}{\Sigma} \langle p_j | R V(\gamma_i) R^{-1} | p_k \rangle \sum_{\ell} D_{j\ell}^{\beta*}(R) D_{k\ell}^{\beta}(R)$$

mas $\sum_{\ell} D_{\ell j}^{\beta}(R^{-1}) D_{k\ell}^{\beta}(R) = \delta_{kj}$ então

$$(a) = \sum_j \frac{d_Y}{\Sigma} \langle p_j | R V(\gamma_i) R^{-1} | p_j \rangle$$

Somando sôbre R e dividindo por g (ordem do grupo) o primeiro membro continua sendo o mesmo, portanto :

$$\begin{aligned} \sum_{\ell} \langle p_{\ell} | V(\gamma_i) | p_{\ell} \rangle &= (1/g) \sum_R \sum_j \frac{d_Y}{\Sigma} \langle p_j | R V(\gamma_i) R^{-1} | p_j \rangle \\ &= (1/g) \sum_R \sum_j \sum_{i'} \frac{d_Y}{\Sigma} \langle p_j | V(\gamma_{i'}) | p_j \rangle D_{ii'}^{\gamma}(R) \\ &= (1/g) \sum_j \sum_{i'} \langle p_j | V(\gamma_{i'}) | p_j \rangle \sum_R D_{ii'}^{\gamma}(R) \end{aligned}$$

Da relação de ortogonalidade

$$\sum_R D_{ij}^{\beta*}(R) D_{kl}^{\gamma}(R) = (g/d_{\gamma}) \delta_{\gamma\beta} \delta_{ik} \delta_{jl}$$

fazendo $\beta = A_1$ temos $D_{ij}^{\beta}(R) = \delta_{ij}$ e pondo $i = j$ vem que $\sum_R D_{kl}^{\gamma}(R) = (g/d_{\gamma}) \delta_{\gamma A_1} \delta_{kl}$ e como $\gamma \neq A_1$ então $\sum_R D_{ii'}^{\gamma}(R) = 0$ cqd.

11.2 SIMETRIA INTERMEDIÁRIA

Relações entre os Isômeros Cis e Trans

O objetivo é achar o campo gerado por um arranjo regular de ligantes. Vamos supor que o campo devido a ligantes diferentes A, B, C, ... localizados nas proximidades de um íon metálico M é aditivo, e que aquele de um só ligante é axialmente simétrico ao redor do eixo que une o íon metálico com o átomo do ligante mais próximo^(*). Isto último significa que o campo $V(A)$ devido ao ligante A localizado ao longo do eixo ℓ é invariante sob todas as operações de simetria do grupo $C_{\infty v}(\ell)$. A aditividade significa que o campo produzido pelo conjunto de ligantes pode ser expresso como

$$V = V(A) + V(B) + \dots$$

isto é, a soma do campo de cada ligante por separado.

Vejamos quais são as propriedades de simetria de V . Em geral, a simetria será intermediária entre a do grupo G correspondente aos ligantes considerados idênticos e a do grupo H da simetria verdadeira dos ligantes.

Consideremos primeiro o campo $V(A)$ de só o ligante A ao longo do eixo ℓ , decomposto na soma dos operadores tensoriais irreduzíveis do grupo G. Vamos chamar K à intersecção de G com $C_{\infty v}(\ell)$. Então, só aquelas componentes dos operadores tensoriais de G que se transformam como a representação unidade de K podem entrar em $V(A)$ com coeficientes diferentes de zero.

(*) J.S. Griffith, *Mol. Phys.* , , 1964 .

Consideremos agora que os ligantes estão num arranjo octaédrico. Então, o nosso grupo G de simetria, será O_h . Por outra parte, a menos que todos os ligantes sejam iguais (ou todos diferentes pois a unidade não é subgrupo próprio), o grupo H será um subgrupo próprio de G . Para um dos ligantes, por exemplo A , o grupo K será dado por

$$K_{\text{oct}} = O_h \wedge C_{\infty v}(\ell) = C_{4v}(\ell)$$

No octaédrico, temos seis representações por operadores tensoriais diferentes para $V(A)$, dependendo do eixo em que está localizado A . Das tabelas da página 31 de Caride^(*), para as formas bilineares de O e C_{4v} , vemos que as que se transformam como a unidade são A_{1g} , a componente θ de E_g e a componente z de T_{1u} . Então, tomando A no eixo oz :

$$V(A) = A_{1g}^{1g} + A_{\theta}^{Eg} + A_z^{T_{1u}}$$

sendo que cada A_{β}^b é um operador tensorial irreduzível que pertence à componente β de representação irreduzível b do grupo O_h .

Queremos agora A no eixo $-oz$ por exemplo. Para isto, devemos aplicar o operador σ_{xy} ; portanto, o único que muda é $A_z^{T_{1u}}$ para $-A_z^{T_{1u}}$. Fazendo todas as operações correspondentes para localizar A nos outros eixos, chegamos então a que:

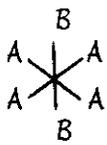
(*) A.O. Caride, Identificação e Estudo por EPR e Espectroscopia Óptica dos Ions Paramagnéticos Obtidos do $C_0(CN)_6^{3-}$ Irrradiado, Tese, nº 05/71, C.B.P.F., 1971.

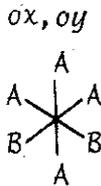
<u>Eixo</u>	<u>Potencial V(A)</u>
oz	$A_1^{1g} + A_\theta^g + A_z^{T1u}$
-oz	$A_1^{1g} + A_\theta^g - A_z^{T1u}$
ox	$A_1^{1g} - A_\theta^g/2 + \sqrt{3} A_\epsilon^g/2 + A_x^{T1u}$
-ox	$A_1^{1g} - A_\theta^g/2 + \sqrt{3} A_\epsilon^g/2 - A_x^{T1u}$
oy	$A_1^{1g} - A_\theta^g/2 - \sqrt{3} A_\epsilon^g/2 + A_y^{T1u}$
-oy	$A_1^{1g} - A_\theta^g/2 - \sqrt{3} A_\epsilon^g/2 - A_y^{T1u}$

Para outro ligante, B por exemplo, teremos um conjunto similar de equações, substituindo A por B.

As propriedades de transformação de B_β^b sob o grupo O_h são as mesmas que as de A_β^b , sendo que em geral os elementos de matriz serão diferentes.

De acordo com a suposição de aditividade do potencial, o operador tensorial correspondente a todos os seis ligantes é a soma de cada um por separado. Então, para os complexos em questão, num arranjo octaédrico, teremos:

Complexo	Eixo de B	Grupo de Simetria	Operador Tensorial
MA_4B_2 (Trans)	oz, -oz 	D_{4h}	$4 A_1^{1g} + 2 B_1^{1g} + 2 B_\theta^g - 2 A_\theta^g$

Complexo	Eixo de B	Grupo de Simetria	Operador Tensorial
MA_4B_2 (Cis)		C_{2v}	$4 A_{1g} + 2 B_{1g} + A_{\theta}^g - B_{\theta}^g +$ $+ B_x^{T_{1u}} - A_x^{T_{1u}} + B_y^{T_{1u}} - A_y^{T_{1u}} .$

A consequência mais interessante das formas restritas para os operadores tensoriais derivados, é que o campo devido a qualquer complexo MABCDEF de coordenação octaédrica, tem elementos de matriz nulos entre os orbitais e e t_2 . Isto deve-se a que os operadores tensoriais que aparecem nas expressões de $V(A)$ pertencem a três representações (A_{1g}, E_g e T_{1u}) que não acontecem no produto $E_g T_{2g}$.

11.3 ELEMENTOS de MATRIZ

Consideremos o desdobramento de um conjunto de estados $|\alpha\rangle$ que se transformam como a representação A de O_h .

Os estados podem ser orbitais de estados $|S\alpha M_\Delta\rangle$ de n partículas. Os operadores tensoriais que se transformam como A_1 , s3o deslocam o centro de gravidade, no entanto que em O_h , devido 3a paridade, os que se transformam como T_{1u} s3o zero dentro de qualquer conjunto simples de estados.

Olhando ent3o os operadores tensoriais dados para os complexos Cis e Trans, vemos que as partes deles que causam desdobramentos podem ser escritas como C_θ^E e C_ϵ^E .

Os elementos de matriz podem ser arrumados nas seguintes tabelas:

C_θ^E	θ	ϵ
θ	$-b/2$	0
ϵ	0	$b/2$

C_ϵ^E	θ	ϵ
θ	0	$b/2$
ϵ	$b/2$	0

C_θ^E	ξ	η	ζ
ξ	R	0	0
η	0	R	0
ζ	0	0	$-2R$

C_ϵ^E	ξ	η	ζ
ξ	$-\sqrt{3}R$	0	0
η	0	$\sqrt{3}R$	0
ζ	0	0	0

Os detalhes dos c3lculos para todos os elementos de matriz encontram-se no Ap3ndice I.

Do anterior vemos que para C_θ^E , um estado T desdobra-se em um doublete degenerado e um singlete. Para C_ϵ^E desdobra-se em tr3s single-

tes igualmente espaçados. O campo representado por C_{ϵ}^E fornece um exemplo de simetria intermediária implicando relações entre os elementos de matriz, que não podem ser tiradas partindo das propriedades do grupo de simetria do "site" .

11.4 NÍVEIS de ENERGIA a UM ELÉTRON

A partir dos operadores tensoriais dados na seção II.

1, é imediato o cálculo dos níveis de energia .

Chamando $C = A - B$ temos :

$$(1) \quad \hat{V} \text{ (Trans)} = 4 A^A 1g + 2 B^A 1g + 2 C_\theta^E g$$

$$(2) \quad \hat{V} \text{ (Cis)} = 4 A^A 1g + 2 B^A 1g - C_\theta^E g + \text{têrmos que serão nu-}$$

los para os elementos de matriz (T_{1u})

e chamando $C^A 1g = 4 A^A 1g + 2 B^A 1g$ é :

$$\hat{V} \text{ (Trans)} = C^A 1g + 2 C_\theta^E g$$

$$\hat{V} \text{ (Cis)} = C^A 1g - C_\theta^E g$$

Para as funções $| E \theta \rangle$ e $| E \varepsilon \rangle$ era

$$\langle \theta | C_\theta^E | \theta \rangle = -b/2 ; \langle \varepsilon | C_\theta^E | \varepsilon \rangle = b/2 \text{ e } \langle E\lambda | C^A 1 | E\lambda \rangle = E_1$$

com $\lambda = \theta, \varepsilon$ e os outros elementos nulos .

Para as funções $| T_2 \xi \rangle$, $| T_2 \eta \rangle$ e $| T_2 \zeta \rangle$:

$$\langle \xi | C_\theta^E | \xi \rangle = \langle \eta | C_\theta^E | \eta \rangle = R ; \langle \zeta | C_\theta^E | \zeta \rangle = -2 R$$

e $\langle T_2 \lambda | C^A 1 | T_2 \lambda \rangle = E_2$ ($\lambda = \xi, \eta, \zeta$) e os outros elementos nulos.

Então, os elementos de matriz dos Hamiltonianos correspondentes podem ser arrumados na seguinte tabela :

H (Trans)	$ E\theta\rangle$	$ E\varepsilon\rangle$	$ T_2\varepsilon\rangle$	$ T_2\eta\rangle$	$ T_2\zeta\rangle$
$\langle E\theta $	$E_1 - b$	0	0	0	0
$\langle E\varepsilon $	0	$E_1 + b$	0	0	0
$\langle T_2\varepsilon $	0	0	$E_2 + 2R$	0	0
$\langle T_2\eta $	0	0	0	$E_2 + 2R$	0
$\langle T_2\zeta $	0	0	0	0	$E_2 - 4R$

H (Cis)	$ E\theta\rangle$	$ E\varepsilon\rangle$	$ T_2\varepsilon\rangle$	$ T_2\eta\rangle$	$ T_2\zeta\rangle$
$\langle E\theta $	$E_1 + b/2$	0	0	0	0
$\langle E\varepsilon $	0	$E_1 - b/2$	0	0	0
$\langle T_2\varepsilon $	0	0	$E_2 - R$	0	0
$\langle T_2\eta $	0	0	0	$E_2 - R$	0
$\langle T_2\zeta $	0	0	0	0	$E_2 + 2R$

O esquema de níveis correspondente, é apresentado na Fig.2 .

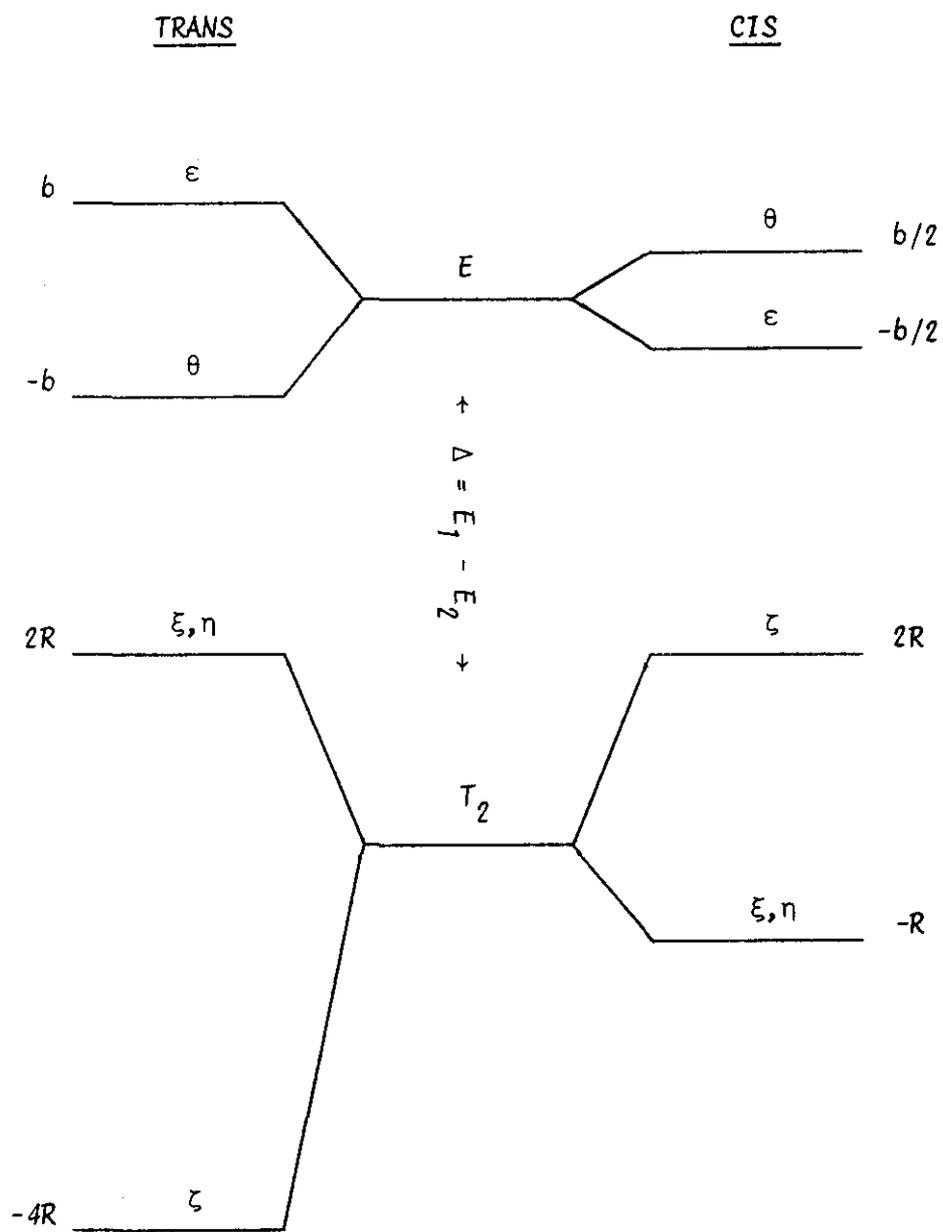
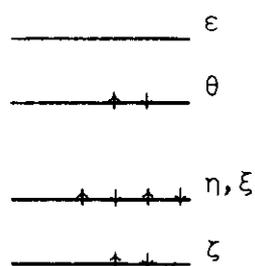


Fig.2 Esquema de níveis comparativo dos isômeros Cis e Trans.

11.5 DUBLETES de KRAMERS

A técnica de irradiar moléculas diamagnéticas de íons de transição assegura que o íon paramagnético obtido terá apenas um elétron desemparelhado (dublete de Kramers). A razão é evidente para o nosso caso do Ni^{2+} irradiado. Este íon tem oito elétrons na camada 3d e a explicação do seu diamagnetismo no composto $\text{Ni}(\text{CN})_4\text{K}_2$ (D_{4h}) é que a diferença de energias entre os níveis 3d devidas ao campo ligante são muito maiores que os elementos de matriz da repulsão eletrostática entre elétrons no mesmo orbital. Repetindo nosso esquema de energias para o grupo D_{4h} , no estado fundamental do íon $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$, teremos o seguinte arranjo eletrônico



É óbvio que $\vec{s} = 0$ para este estado fundamental. Mas o diamagnetismo exige que o termo $\beta \vec{H} \cdot \vec{I}$ não dê contribuição. O fato de que todos os orbitais estão cheios garante uma única função para este estado fundamental. Portanto, ela pode ser escolhida real (se fosse complexa, as partes real e imaginária por separado seriam soluções da equação de Schrodinger, fato contrário à hipótese).

A contribuição de \vec{I} provem do elemento de matriz dado por

$$\beta \vec{H} \cdot \langle \delta | \vec{L} | \delta \rangle = \beta \vec{H} \cdot \langle \delta | \vec{L} | \delta \rangle^* = -\beta \vec{H} \cdot \langle \delta | \vec{L} | \delta \rangle = 0$$

onde usamos a hermiticidade de \vec{L} para o segundo termo, e que $L^* = -L$ para o terceiro. Este resultado é conhecido como apagamento (quenching) do momento angular.

Ganhando (ou perdendo) um elétron, obtemos o estado fundamental $|\zeta^2 \eta^2 \xi^2 \theta^2 \epsilon^{\pm}\rangle$ (ou $|\zeta^2 \eta^2 \xi^2 \theta^{\pm}\rangle$). A descrição do novo estado fundamental é mais simples no esquema complementar, ficando $|\epsilon^{\pm}\rangle$ (ou $|\theta^{\pm}\rangle$). O mesmo argumento sobre o apagamento do momento angular mostra que a interação com um campo magnético uniforme resulta

$$\beta g_0 \vec{H} \cdot \vec{S} \quad (1) \quad \text{com} \quad g_0 = 2.0023.$$

Deve notar-se que a interação com o campo magnético, para o caso de um dublete de Kramers (com apagamento do momento angular) independente do arranjo eletrônico. Como as transições na R.P.E. provêm do termo dipolar magnético $\beta \vec{H}_{rf} \cdot (\vec{L} + g_0 \vec{S})$, este passa a ser

$$g_0 \beta \vec{H}_{rf} \cdot \vec{S} \quad (2)$$

e tudo acontece como se tivéssemos transições no sistema isolado sô com spin. Este resultado é aparentemente negativo, já que o fator g_0 não forneceria nenhuma informação sobre o estado fundamental do íon (caso geral dos radicais livres).

Felizmente, a constante ξ de acoplamento spin-órbita para íons da série de transição do ferro é da ordem de 500 cm^{-1} . Em consequência, as misturas do estado fundamental com estados excitados, levantam par

cialmente o apagamento. Como as misturas dependem do estado fundamental, os afastamentos de g_0 pela contribuição do momento angular, em geral permitem determinar o arranjo eletrônico.

Entretanto, seria conveniente manter uma descrição do espectro de R.P.E. com fórmulas semelhantes a (1) e (2), a fim de facilitar a interpretação dos espectros.

Do dito anteriormente seria lógico apresentar uma fórmula para o termo Zeeman usando a teoria de perturbações já que $H_{\Delta 0} \gg H_{Zeeman}$. Existe uma derivação dada por Pryce, que não é aplicável diretamente a nosso caso. Uma elegante apresentação do método de Pryce e sua generalização, pode ser encontrada no livro "Transition Metal Ions" de Griffith, nas páginas 334/8. Aqui salientaremos apenas alguns aspectos que achamos mais relevantes.

A simplicidade da fórmula de Pryce deve-se a que ela é feita para o caso onde a repulsão eletrostática é mais importante que o campo ligante (campo fraco). Portanto, nesse caso, é de esperar-se que as maiores misturas apareçam entre os desdobramentos (provocados pelo campo ligante) do estado fundamental do íon livre. Isto leva a que o acoplamento spin-órbita, cujo Hamiltoniano é dado por $H_{\Delta 0} = \sum_{k=1}^n \xi_k \times \vec{L}_k \cdot \vec{S}_k$, possa ser reduzido à forma $\lambda \vec{L} \cdot \vec{S}$ usando o teorema de substituição.

Uma simples observação dos diagramas de Tanabe e Sugano (válidos para o grupo 0) mostra que no esquema de campo forte os níveis mais próximos do estado fundamental provêm geralmente de estados excitados do íon livre, não permitindo o uso de esta simplificação.

Felizmente, a inversão temporal dá uma forma geral de apresentar a solução deste problema. Iremos aplicá-la apenas aos nossos dubletes de Kramers, mas ela pode ser estendida para os casos de maior spin.

11.6 INVERSÃO TEMPORAL

Achamos conveniente apresentar a teoria formal para fixar os fatores de fase da transformação (que variam de autor para autor) como também mostrar o aspecto da inclusão, ou não, das fontes do campo no Hamiltoniano.

O Hamiltoniano que descreve os níveis eletrônicos em ausência de campo magnético independe do tempo. Esta simetria nos permitirá deduzir um teorema geral sobre moléculas, chamado teorema de Kramers, e também algumas relações entre os elementos de matriz da interação Zeeman.

A equação de Schrodinger para o nosso sistema é

$$i\hbar \partial \Psi_a / \partial t = H \Psi_a \quad (1)$$

Chamando Ψ_{-a} à solução proveniente da troca de t por $-t$, resulta

$$-i\hbar \partial \Psi_{-a} / \partial t = H \Psi_{-a} \quad (2)$$

Conjugando (1) e multiplicando à esquerda por um operador unitário U tal que $U H^* = H U$ obtemos

$$-i\hbar \partial U K_0 \Psi_a / \partial t = U H^* \Psi_a^* = H U K_0 \Psi_a \quad (3)$$

onde K_0 é o operador conjugação. Comparando com (2), vemos que

$$\Psi_{-a} = U K_0 \Psi_a \quad \text{com} \quad U U^\dagger = U^\dagger U = 1 \quad ,$$

onde U deve ser determinado da relação $U H^* = H U$. É comum definir $\Theta = U K_0$, chamado operador inversão temporal.

Observe-se que na ausência de interação spin-órbita, $H = H_0$ é real e portanto, $U = 1$. Então, é necessário apenas determinar um U tal que comute com H_0 e satisfaça a relação $U H_{s0}^* = H_{s0} U$.

Tomando $H_{s0} = \sum_k \xi(\kappa_k) \vec{\ell}_k \cdot \vec{s}_k$, válido para íons livres, e lembrando que $\vec{\ell}_k^* = -\vec{\ell}_k$, necessitamos apenas um U tal que $U \vec{s}_k^* = -\vec{s}_k U$.

Definindo $U = \prod_{i=1}^n U_i$ onde $(U_i, s_k)_- = 0 \quad i \neq k \quad e$

$U_k s_k^* = -s_k U_k$ é simples provar que $U_k = e^{i\gamma} \hat{\sigma}_y(k)$ satisfaz as equações anteriores.

Escolheremos $\gamma = 0$ pois neste caso,

$$U_k \alpha = \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} = i \alpha$$

$$U_k \beta = \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix} = -i \beta \quad ,$$

permitindo expressar a ação de Θ como

$$\Theta | 1/2, M_\delta \rangle = (-1)^{M_\delta} | 1/2, -M_\delta \rangle \quad ,$$

idêntica àquela para a conjugação dos esféricos Harmônicos

$$| L, M_L \rangle^* = (-1)^{M_L} | L, -M_L \rangle \quad .$$

Portanto, $\Theta | L, M_L \rangle | 1/2, M_\delta \rangle = (-1)^{M_L + M_\delta} | L, -M_L \rangle | 1/2, -M_\delta \rangle$

e

$$\begin{aligned} \Theta^2 |L, M_L\rangle |1/2, M_S\rangle &= \{(-1)^{M_L + M_S}\}^* \{(-1)^{-(M_L + M_S)}\} |L, M_L\rangle |1/2, M_S\rangle \\ &= -|L, M_L\rangle |1/2, M_S\rangle . \end{aligned}$$

Nossas autofunções são combinações lineares de produtos de n termos do tipo anterior. Conseqüentemente, para os nossos níveis eletrônicos :

$$\Theta^2 \Psi = (-1)^n \Psi \text{ onde } n \text{ é o número de elétrons .}$$

É evidente que Ψ_a e Ψ_{-a} estão determinadas a menos de um fator de fase. No que se segue, escolheremos $\alpha' = e^{-i\pi/4} \Psi_a$ e $\beta' = e^{-i\pi/4} \Psi_{-a}$ que resulta na transformação

$$\begin{aligned} \Theta \alpha' &= i \beta' \\ \Theta \beta' &= -i \alpha' . \end{aligned}$$

A razão disto é pôr em evidência que α' e β' têm o mesmo comportamento que α e β do spin sob a inversão temporal.

Para n ímpar, é possível mostrar que α' e β' são independentes : se fossem dependentes, $\beta' = e^{i\delta} \alpha'$ e portanto

$$\Theta \alpha' = i \beta' = i e^{i\delta} \alpha'$$

$\Theta^2 \alpha' = \Theta (i e^{i\delta} \alpha') = -i e^{-i\delta} \Theta \alpha' = \alpha'$ então $\Theta^2 = 1$ (válido só para n par) .

É simples mostrar também que α' e β' são degenerados. Isto será apresentado em detalhe para ver a forma de operar com a inversão temporal. Como $\Theta^{-1} H \Theta = H$ (em ausência de campos magnéticos) , com $\Theta = U K_0$, $\Theta^{-1} = K_0 U^\dagger = \bar{U} K_0$,

$$\begin{aligned}
\langle \alpha | H | \alpha \rangle &= \langle \alpha | \bar{U} K_0 H U K_0 | \alpha \rangle = \langle U^* \alpha | K_0 H | \Theta \alpha \rangle \\
&= K_0 \langle U \alpha^* | H | \Theta \alpha \rangle = K_0 \langle U K_0 \alpha | H | \Theta \alpha \rangle \\
&= \langle \Theta \alpha | H | \Theta \alpha \rangle^* = \langle \lambda \beta | H | \lambda \beta \rangle^* \\
&= \langle \beta | H | \beta \rangle^* .
\end{aligned}$$

Pela hermiticidade de H concluímos que

$$\langle \alpha | H | \alpha \rangle = \langle \beta | H | \beta \rangle .$$

É simples também mostrar que neste caso $\langle \alpha | H | \beta \rangle = 0$, já que

$$\begin{aligned}
\langle \alpha | H | \beta \rangle &= \langle \alpha | \Theta^{-1} H \Theta | \beta \rangle = \langle \Theta \alpha | H | \Theta \beta \rangle^* \\
&= -\langle \beta | H | \alpha \rangle^*
\end{aligned}$$

e novamente, de $H = H^\dagger$: $\langle \alpha | H | \beta \rangle = -\langle \alpha | H | \beta \rangle = 0$.

Isto prova o teorema de Kramers que pode ser enunciado dizendo que a mínima degenerescência de um íon com um número ímpar de elétrons é dois, em ausência de campos magnéticos.

A adição do termo Zeeman faz com que o Hamiltoniano não comute com o nosso Θ pois

$$\Theta^{-1} (H + H_Z) \Theta = H - H_Z .$$

É de esperar-se portanto, que as funções α' e β' não sejam mais autofunções de $H + H_Z$. Devido ao pequeno valor da interação Zeeman (aproximadamente 0.3 cm^{-1} numa experiência típica de R.P.E.), em relação com as diferenças de energia entre níveis eletrônicos (da ordem de 10^4 cm^{-1}) é possível não levar em conta as misturas entre o estado fundamental e os estados excitados provocados pela primeira.

Portanto, devemos mostrar que na variedade α', β' , a matriz de H_2 tem traço nulo como acontece com a matriz do operador $H = H_i g_{ij} S_j$ para α e β . Consequentemente :

$$\begin{aligned} \vec{H} \cdot \langle \alpha | \vec{L} + g_0 \vec{S} | \alpha \rangle &= -\vec{H} \cdot \langle \alpha | \Theta^{-1} (\vec{L} + g_0 \vec{S}) \Theta | \alpha \rangle = \\ &= -\vec{H} \cdot \langle \Theta \alpha | \vec{L} + g_0 \vec{S} | \Theta \alpha \rangle^* \\ &= -\vec{H} \cdot \langle \beta | \vec{L} + g_0 \vec{S} | \beta \rangle . \end{aligned}$$

A inversão temporal não adiciona nenhuma restrição sobre

$$\langle \alpha | H_2 | \beta \rangle = \langle \beta | H_2 | \alpha \rangle^* .$$

Da igualdade das duas matrizes resulta

$$\begin{aligned} g_{jz} &= 2 \langle \alpha' | | M_j | \alpha' \rangle \\ g_{jy} &= 2 \operatorname{Im} \langle \beta' | M_j | \alpha' \rangle \\ g_{jx} &= 2 \operatorname{Re} \langle \beta' | M_j | \alpha' \rangle \quad \text{com } M_j = L_j + g_0 S_j . \end{aligned}$$

Representando por $\{ M_j \}$ as matrizes na variedade α', β' , vemos que elas satisfazem as seguintes igualdades

$$\begin{aligned} \{ M_z \} &= (1/2) \begin{bmatrix} g_{zz} & g_{zx} - ig_{zy} \\ g_{zx} + ig_{zy} & -g_{zz} \end{bmatrix} \\ \{ M_y \} &= (1/2) \begin{bmatrix} g_{yz} & g_{yx} - ig_{yy} \\ g_{yx} + ig_{yy} & -g_{yz} \end{bmatrix} \\ \{ M_x \} &= (1/2) \begin{bmatrix} g_{xz} & g_{xx} - ig_{xy} \\ g_{xx} + ig_{xy} & -g_{xz} \end{bmatrix} \end{aligned}$$

Observe-se que a inversão temporal assegura o traço nulo dos tensores mas nada diz sobre as igualdades $g_{xz} = g_{zx}$, $g_{yz} = g_{zy}$ e $g_{xy} = g_{yx}$.

O tensor será simétrico se as seguintes relações são satisfeitas

$$(1) \quad \langle \alpha' | M_z | \alpha' \rangle = \langle \beta' | M_z | \alpha' \rangle$$

$$(2) \quad \text{Im} \langle \beta' | M_x | \alpha' \rangle = \text{Re} \langle \beta' | M_y | \alpha' \rangle .$$

Tendo o grupo em consideração dois eixos C_2 perpendiculares, escolhamos eles como sendo $C_{2,z}$ e $C_{2,x}$. Nossos particulares dubletes de Kramers irão satisfazer então :

$$C_{2,z} | \alpha' \rangle = \Gamma_{orb}(C_{2,z}) i | \alpha' \rangle$$

$$C_{2,z} | \beta' \rangle = \Gamma_{orb}(C_{2,z}) (-i) | \beta' \rangle$$

$$C_{2,x} | \alpha' \rangle = \Gamma_{orb}(C_{2,x}) (-i) | \beta' \rangle$$

$$C_{2,x} | \beta' \rangle = \Gamma_{orb}(C_{2,x}) (-i) | \alpha' \rangle$$

onde Γ_{orb} é uma representação unidimensional.

É simples encontrar estas transformações levando em conta que existe apenas um elétron desemparelhado e que as transformações das funções do spin são

$$C_{2z} \alpha = i \alpha \quad ; \quad C_{2z} \beta = -i \beta$$

$$C_{2x} \alpha = -i \beta \quad ; \quad C_{2x} \beta = -i \alpha .$$

Como os subgrupos próprios de O_h admitem representações reais para o momento angular (que são de categoria 1, com $\Gamma^2(C_{2,x}) = 1$ e $\Gamma^2(C_{2,z}) = 1$) elas não irão afetar os elementos de matriz .

Usando agora que

$$C_{2,z}^\dagger M_z C_{2,z} = M_z$$

$$C_{2,z}^\dagger M_x C_{2,z} = -M_x$$

$$C_{2,x}^\dagger M_x C_{2,x} = M_x$$

$$C_{2,x}^\dagger M_y C_{2,x} = -M_y$$

$$M_j^\dagger = M_j$$

e como

resulta

$$\begin{aligned} \langle \alpha' | M_x | \alpha' \rangle &= -\langle \alpha' | C_{2,z}^\dagger M_x C_{2,z} | \alpha' \rangle \\ &= -\langle \alpha' | M_x | \alpha' \rangle = 0 \end{aligned} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \langle \beta' | M_z | \alpha' \rangle &= \langle \beta' | C_{2,z}^\dagger M_z C_{2,z} | \alpha' \rangle \\ &= -\langle \beta' | M_z | \alpha' \rangle = 0 \end{aligned} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \langle \beta' | M_x | \alpha' \rangle &= \langle \beta' | C_{2,x}^\dagger M_x C_{2,x} | \alpha' \rangle \\ &= \langle \alpha' | M_x | \beta' \rangle = \langle \beta' | M_x | \alpha' \rangle^* \end{aligned} \quad (3)$$

$$\text{logo } \text{Im} \langle \beta' | M_x | \alpha' \rangle = 0 .$$

$$\begin{aligned} \langle \beta' | M_y | \alpha' \rangle &= -\langle \beta' | C_{2,x}^\dagger M_y C_{2,x} | \alpha' \rangle \\ &= -\langle \alpha' | M_y | \beta' \rangle = -\langle \beta' | M_y | \alpha' \rangle^* \end{aligned} \quad (4)$$

$$\text{logo } \text{Re} \langle \beta' | M_y | \alpha' \rangle = 0 .$$

Então, de (1), (2), (3) e (4), obtemos respectivamente :

$$g_{yz} = g_{xz} = 0 ; \quad g_{zy} = g_{zx} = 0 ; \quad g_{xy} = 0 ; \quad g_{yx} = 0 .$$

Resumindo, da escolha de x e z como eixos coordenados C_2 , perpendiculares, o tensor será diagonal .

Observando que $C_{2z} = I \sigma^{xy}$ e que a inversão I não contribui para os elementos de matriz (já que as partes orbitais serão de igual paridade, e I comuta com rotações do grupo duplo) é então equivalente substituir $C_{2,z}$ por σ^{xy} na nossa dedução. Esta escolha dos eixos para o grupo C_{2v} (o eixo C_2 na direção 110) nos garante que o tensor será diagonal na terna $110, \bar{1}\bar{1}0, 001$. Portanto, em C_{2v} devemos calcular apenas $g_{zz}, g_{xy}, g_{xx}, g_{yy}$.

CAPITULO III : O PROBLEMA do $\text{Ni}(\text{CN})_4\text{K}_2$ em REDES CUBICAS

III.1 TÉCNICA EXPERIMENTAL

A técnica de produção de espécies paramagnéticas de configuração d^7 , irradiando com elétrons complexos d^6 de "low-spin" do tipo $\text{M}(\text{CN})_6$, foi introduzida por J. Danon e colaboradores (1).

Os estudos por Ressonância Paramagnética Eletrônica podem ser simplificados introduzindo os íons complexos em redes hospedeiras cúbicas como KCl ou NaCl. Com isto, obtém-se três vantagens :

1) Diluição diamagnética a fim de eliminar a interação entre íons vizinhos, e o conseqüente alargamento das linhas.

2) Estabilidade por compensação local de cargas : formam-se vacâncias de íons positivos para manter a neutralidade .

3) Fácil orientação do cristal cúbico no espectrômetro de RPE, já que o complexo fica diluído num ambiente de simetria conhecida .

Todos os espectros anteriormente obtidos por este método podem ser interpretados como uma substituição de KCl_6 ou NaCl_6 por $\text{M}(\text{CN})_6$.

Neste trabalho, o interesse foi focalizado na coordenação e na oxidação (ou redução) do $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$, que substitui o KCl_4^{3-} ou o NaCl_4^{3-} , formando-se assim uma vacância positiva de potássio .

Foram crescidos monocristais por evaporação lenta de uma solução aquosa saturada de KCl (e NaCl) à qual adicionou-se $\text{Ni}(\text{CN})_4\text{K}_2$ numa proporção molar de 2% . O tamanho aproximado deles foi de 5 mm .

As amostras foram irradiadas a 77°K a fim de evitar o aquecimento delas e, depois de trazidas à temperatura ambiente, expostas aos raios UV do sol para eliminar os sinais dos centros V_k formados pela irradiação.

(1) J. Danon, R. P. A. Muniz and H. Panepucci, *J. Chem. Phys.* 41, 3651 (1964).

Cada amostra foi irradiada durante 10 a 20 segundos com elétrons de 2-MeV, a uma corrente de 5 a 10 μA , fornecidos pelo acelerador linear do C.B.P.F. O complexo diamagnético ao ser irradiado sofre uma perda (ou captura) de elétrons secundários liberados por efeito da radiação. Estas espécies oxidadas (ou reduzidas) são paramagnéticas.

Os espectros foram obtidos com um espectrômetro Varian-4500, em banda X (9 GHz), à temperatura do Nitrogênio Líquido para as amostras na rede de KCl e a temperatura variável desde Nitrogênio Líquido até ambiente para aquelas na rede de NaCl.

Em relação à conveniência do uso de baixas temperaturas (ar, Nitrogênio ou Hélio Líquidos) para a obtenção dos espectros de RPE observamos que os estados excitados estão tão ocupados termicamente quanto o estado fundamental e portanto podem ser induzidas transições em ambos os sentidos. Mesmo assim, existem pequenas diferenças na população (que é proporcional a $\exp.-(E/KT)$, onde $E=2\beta H M_S$) dando origem a uma absorção líquida de radiação. Conseqüentemente, baixando a temperatura conseguimos aumentar a intensidade.

O método fornece também outra vantagem que consiste na redução da largura de linha⁽²⁾.

As causas principais dessa largura são a interação spin-rede, a spin-spin e a interação de intercâmbio (exchange).

A primeira provem de um acoplamento das vibrações da rede com o momento de spin do íon através de um acoplamento spin-órbita intermediário, e este é reduzido baixando a temperatura.

(2) A. Abragam, "The principles of Nuclear Magnetism", Oxford at the Clarendon Press, 1961.

A interação spin-spin é o acoplamento magnético clássico entre os elétrons de diferentes íons ou de um elétron do íon com o spin nuclear de outro. Se não existirem fortes interações os spins não estarão ordenados e conseqüentemente haverá um alargamento das linhas.

A interação de intercâmbio também provem do acoplamento entre spins de diferentes íons paramagnéticos. O efeito desta interação sobre a largura de linha é bastante complicado sendo que em alguns casos, pode produzir até verdadeiros estreitamentos das linhas ⁽³⁾.

Tanto a interação spin-spin quanto a de intercâmbio são reduzidas diluindo os sais paramagnéticos em sais diamagnéticos isomorfos ou introduzindo os complexos em rês hospedeiras o que resulta em fraca interação dipolar .

Também foram feitas medidas da variação angular em banda Q (35 GHz) . O uso de diferentes frequências de micro-ondas, justifica-se pelo fato de que a interação hiperfina sô depende do campo magnético em segunda ordem. Se o espectro a analisar tiver mais de uma linha, e inclusive mostrando superposição, as diferentes frequências de micro-onda irão permitir a identificação da presença de mais de uma espécie paramagnética .

Tendo em banda X duas linhas muito próximas, passando para banda Q, se elas fossem provenientes de interação hiperfina, não irão sofrer deslocamento relativo em campo. Se as linhas fossem devidas a duas espécies diferentes, para cada uma delas teremos :

(3) A. Abragam and B. Bleaney, "Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions", Oxford University Press, 1970 .

$$H_1 = h\nu/g_1\beta \quad \text{e} \quad H_2 = H_1 + \Delta H = h\nu/g_2\beta \quad ,$$

$$\text{donde} \quad H_2 - H_1 = \Delta H = (h\nu/\beta) \{ (1/g_1) - (1/g_2) \} \quad .$$

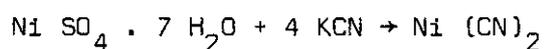
Aumentando a frequência aproximadamente quatro vêzes, a pequena diferença ΔH , que corresponde à diferença em campo magnético das linhas das duas espécies, também será aumentada em quatro vêzes.

Para o estudo no espectrômetro em banda X os cristais montaram-se num criostato de dedo frio com haste de Cobre tal que podiam ser rotados ao redor dos eixos principais. Em banda Q, usou-se com o mesmo fim, um criostato Varian E-267 .

Os espectros obtidos são apresentados em primeira e segunda derivada do sinal de absorção a fim de melhorar a resolução. Na primeira derivada, o centro do pico de absorção corresponde ao ponto em que a curva derivada corta a linha de base. Na segunda derivada, o centro do sinal coincide com o centro do pico de absorção original.

III.2 SUBSTITUIÇÃO ISOTÓPICA

Durante o decorrer do trabalho foram substituídos quimicamente os átomos de ^{12}C de spin nuclear nulo por átomos de ^{13}C de spin nuclear 1/2 a fim de observar nos espectros de RPE as linhas de estrutura super-hiperfina transferida provenientes da interação dos orbitais 2S, 2p dos ligantes com os momentos magnéticos dos carbonos dos cianetos (transferida para o íon central) . A substituição foi feita de acôrdo com a reação :



Nas figuras 3 e 4 temos dois espectros típicos observados quando introduzimos na amostra original 70 % de ^{13}C a fim de constatar a validade de nossos modelos .

A nomenclatura usada é a seguinte :

g^i com $i = I, II, III, IV$ é o fator g correspondente às diferentes espécies .

$$g_M = \{(g_x^2 + g_y^2)/2\}^{1/2} .$$

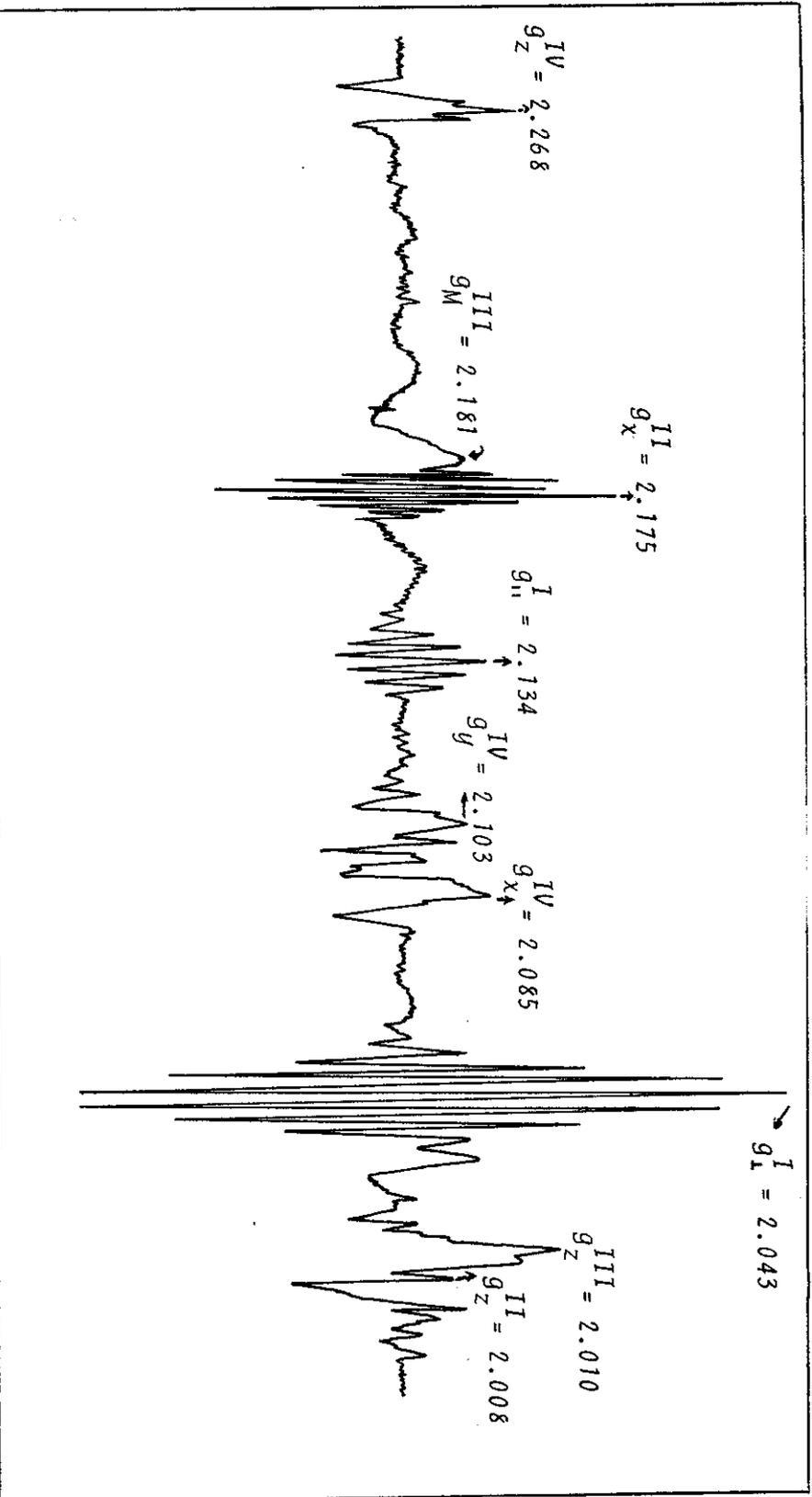


Fig. 3. $Ni(CN)_4^{2-}$ em KCl a temperatura do N_2 líquido. Eixo 100 a 09. Banda 2.

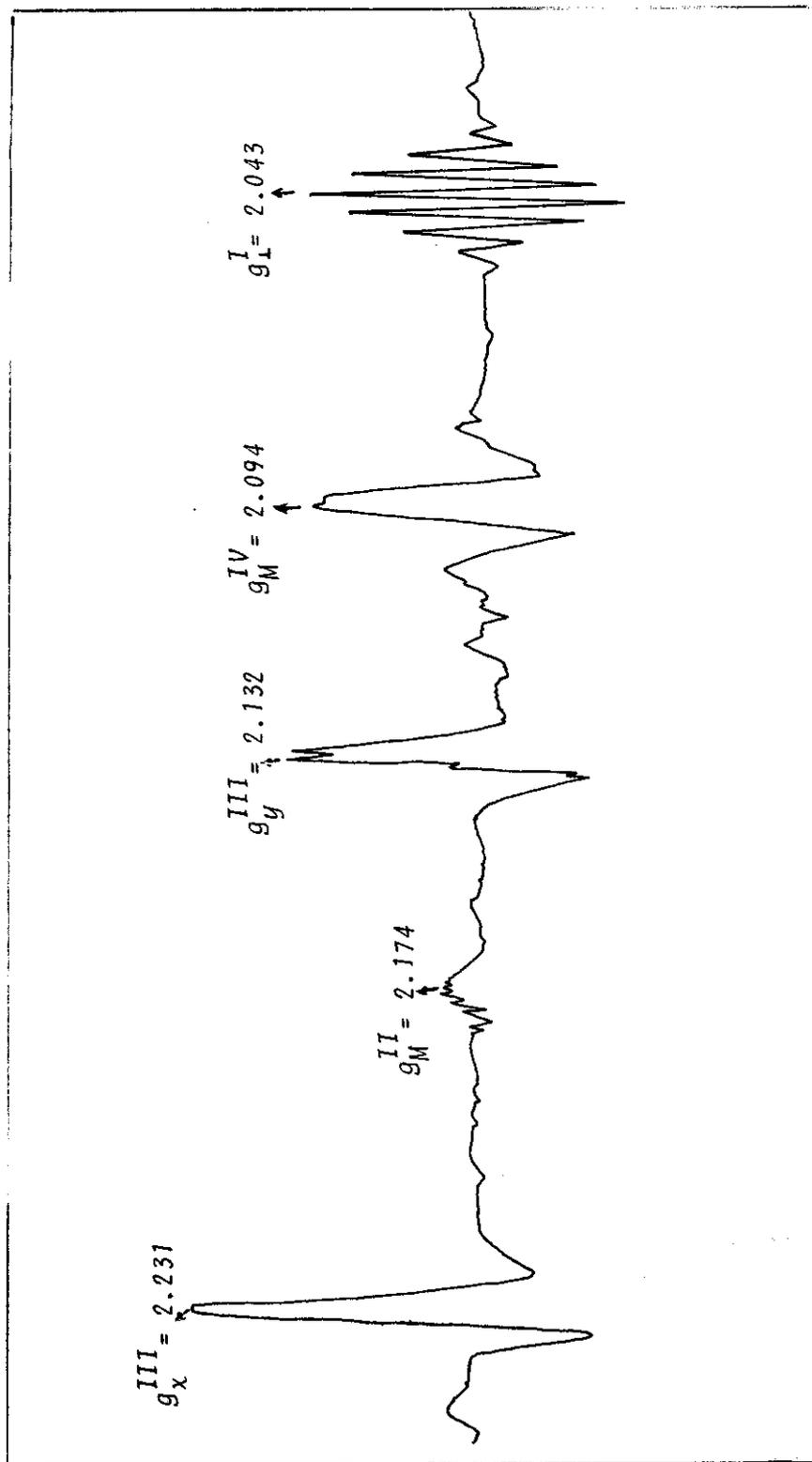


Fig. 4 . $Ni(CN)_4K_2$ em KCl a temperatura do N_2 líquido. Eixo 100 a 45°. Banda Q .

III.3 CÁLCULO dos FATORES GIROMAGNÉTICOS

ACOPLAMENTO SPIN-ÓRBITA

Antes de apresentar o desenvolvimento formal é interessante estudar a possibilidade de escolher as bases de E' e E'' do grupo O' tais que tenham o mesmo comportamento sob a inversão temporal.

Como α e β são bases de $SU(2)$ é óbvio que elas são também bases de um subgrupo finito tal como O' . Seguindo Griffith, chamamos $|E'\alpha'\rangle$ e $|E'\beta'\rangle$ àquelas funções que transformam-se como α e β sob os elementos do grupo O' . Outro conjunto que podemos formar será $|a_2\alpha'\rangle$ e $|a_2\beta'\rangle$ que também será um dublete por sê-lo α', β' . Levando em conta que A_2 é unidimensional e que $\Gamma_2(R_n) = \pm 1$, então $|a_2\alpha'\rangle$ e $|a_2\beta'\rangle$ formam base para uma representação dupla diferente de E' , que é chamada E'' . Devido a serem singletes, as bases de a_2 podem ser escolhidas reais e, portanto, fazendo a identificação $|E''\alpha''\rangle = |a_2\alpha'\rangle$ e $|E''\beta''\rangle = |a_2\beta'\rangle$ temos :

$$\begin{aligned} \theta \alpha'' &= i \beta'' \\ \theta \beta'' &= -i \alpha'' \end{aligned} ,$$

o que mostra que as bases de E' e E'' podem ser escolhidas com o mesmo comportamento sob a inversão temporal .

Vimos que, sendo nossos níveis singletes orbitais, teremos $g_{ij} = g_0 \delta_{ij}$. Como o acoplamento spin-órbita é da ordem de 500 cm^{-1} , resulta $\Delta E \approx 10^4 \text{ cm}^{-1}$ e $\lambda/\Delta E \approx 0,05 \text{ cm}^{-1}$; parece então lógico, considerar apenas correções em primeira ordem da teoria de perturbações . Portanto, corrigindo as funções em ordem zero, obtemos :

$$| \Gamma M_{\Gamma} \rangle_{(1)} = | 0 \Gamma M_{\Gamma} \rangle - \sum_k \langle k \Gamma M_{\Gamma} | H_{\delta 0} | 0 \Gamma M_{\Gamma} \rangle | k \Gamma M_{\Gamma} \rangle / (E_k - E_0)$$

onde k numera as representações repetidas. Nesta fórmula foi levado em conta que como $H_{\delta 0}$ transforma-se como A_1 , então

$$\langle \Gamma M_{\Gamma} | H_{\delta 0} | \Gamma' M_{\Gamma'} \rangle = a \delta_{M_{\Gamma} M_{\Gamma'}} \delta_{\Gamma \Gamma'}$$

Temos, portanto :

$$| E' \alpha' \rangle_{(1)} = | 0 E' \alpha' \rangle - \sum_k \langle k E' \alpha' | H_{\delta 0} | 0 E' \alpha' \rangle | k E' \alpha' \rangle / (E_k - E_0),$$

e aplicando a inversão temporal, resulta

$$| E' \beta' \rangle_{(1)} = | 0 E' \beta' \rangle - \sum_k \langle k E' \alpha' | H_{\delta 0} | 0 E' \alpha' \rangle^* | k E' \beta' \rangle / (E_k - E_0).$$

Ficando apenas com os termos em $\lambda/\Delta E$ temos,

$$\begin{aligned} \langle \alpha' | M_j | \alpha' \rangle &= (g_0/2) \delta_{jz} - 2 \operatorname{Re} \sum_k \langle k E' \alpha' | H_{\delta 0} | 0 E' \alpha' \rangle \times \\ &\times \langle 0 E' \alpha' | M_j | k E' \alpha' \rangle / (E_k - E_0) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle \beta' | M_j | \alpha' \rangle &= (g_0/2) (\delta_{jx} + i \delta_{jy}) - \sum_k \{ \langle k E' \alpha' | H_{\delta 0} | 0 E' \alpha' \rangle \times \\ &\times 1 / (E_k - E_0) \} \times (\langle k E' \beta' | M_j | 0 E' \alpha' \rangle + \langle 0 E' \beta' | M_j | k E' \alpha' \rangle), \end{aligned}$$

mas

$$\langle 0 E' \beta' | M_j | k E' \alpha' \rangle = - \langle 0 E' \beta' | M_j | k E' \alpha' \rangle^* = \langle 0 E' \alpha' | M_j | k E' \beta' \rangle^*,$$

e usando a hermiticidade de M_j , é :

$$\begin{aligned} \langle \beta' | M_j | \alpha' \rangle &= (g_0/2) (\delta_{jx} + i \delta_{jy}) - 2 \sum_k \langle k E' \alpha' | H_{\delta 0} | 0 E' \alpha' \rangle \times \\ &\times \langle k E' \beta' | M_j | 0 E' \alpha' \rangle / (E_k - E_0). \end{aligned}$$

Resulta então :

$$g_{jz} = g_0 \delta_{jz} - 4 \operatorname{Re} \sum_k \langle kE'\alpha' | H_{\delta 0} | 0E'\alpha' \rangle \langle kE'\alpha' | M_j | 0E'\alpha' \rangle^* / (E_k - E_0)$$

$$g_{jy} = g_0 \delta_{jy} - 4 \operatorname{Im} \sum_k \langle kE'\alpha' | H_{\delta 0} | 0E'\alpha' \rangle \langle kE'\beta' | M_j | 0E'\alpha' \rangle / (E_k - E_0)$$

$$g_{jx} = g_0 \delta_{jx} - 4 \operatorname{Re} \sum_k \langle kE'\alpha' | H_{\delta 0} | 0E'\alpha' \rangle \langle kE'\beta' | M_j | 0E'\alpha' \rangle / (E_k - E_0) .$$

Estas fórmulas são também válidas para E'' trocando E' por E'' .

Deve-se notar que é possível ter muitas cancelações nos produtos. Como exemplo, calculemos os fatores g dos dubletes $|\epsilon^+\rangle$ e $|\epsilon^+\epsilon^-\theta^+\rangle$. Os elementos estão dados na Tabela 1 da página seguinte. Dela, resulta:

$$g_{zz} = g_0 - 4 \operatorname{Re} \lambda \langle \zeta^+ | H_{\delta 0} | \epsilon^+ \rangle \langle \zeta^+ | M_z | \epsilon^+ \rangle / (E_\zeta - E_\epsilon)$$

$$= g_0 - 8 \lambda / (E_\zeta - E_\epsilon)$$

$$g_{xx} = g_0 - 4 \operatorname{Re} \lambda \langle i\eta^- | H_{\delta 0} | \epsilon^+ \rangle \langle i\eta^+ | M_x | \epsilon^+ \rangle / (E_\eta - E_\epsilon)$$

$$= g_0 - 2 \lambda / (E_\eta - E_\epsilon)$$

$$g_{yy} = g_0 - \operatorname{Im} 4 \lambda \langle i\xi^- | H_{\delta 0} | \epsilon^+ \rangle \langle i\xi^+ | M_y | \epsilon^+ \rangle / (E_\xi - E_\epsilon)$$

$$= g_0 - 2 \lambda / (E_\xi - E_\epsilon)$$

$$g_{xy} = g_{yx} = 0 .$$

Observe-se que este cálculo independe do grupo pontual, e que tomamos pares de Kramers $|\epsilon^+\rangle$, $i|\zeta^+\rangle$, $i|\eta^+\rangle$ correspondentes, para satisfazerem a nossa definição de fases; por exemplo

$$\theta \alpha' = \theta i|\zeta^-\rangle = -i\theta |\zeta^-\rangle = -|\zeta^+\rangle = i(i|\zeta^+\rangle) = i\beta .$$

	$ \epsilon^+ \rangle$	$ \epsilon^- \rangle$	$ \theta^+ \rangle$	$ \theta^- \rangle$
$L.S$	$(1/2)(\xi^- - i\eta^-) + i\zeta^+$	$-(1/2)(\xi^+ + i\eta^+) - i\zeta^-$	$-(\sqrt{3}/2)(\xi^- + i\eta^-)$	$(\sqrt{3}/2)(\xi^+ - i\eta^+)$
M_z	$2i\zeta^+ + (g_0/2)\epsilon^+$	$2i\zeta^- - (g_0/2)\epsilon^-$	$(g_0/2)\theta^+$	$-(g_0/2)\theta^-$
M_y	$-i\xi^+ + i(g_0/2)\epsilon^-$	$-i\xi^- + i(g_0/2)\epsilon^+$	$i\sqrt{3}\xi^+ - i(g_0/2)\theta^-$	$i\sqrt{3}\xi^- + i(g_0/2)\theta^+$
M_x	$-i\eta^+ + (g_0/2)\epsilon^-$	$-i\eta^- + (g_0/2)\epsilon^+$	$-i\sqrt{3}\eta^+ + (g_0/2)\theta^-$	$-i\sqrt{3}\eta^- + (g_0/2)\theta^+$

Tabela 1 . Cálculo dos elementos de matriz nos dubletes $|\epsilon^+ \rangle$ e $|\epsilon^- \rangle$.

Portanto, independentemente do grupo pontual, o tensor é diagonal e, conseqüentemente, simétrico.

A razão deste inusitado resultado vem de que, para ter só um parâmetro λ foi necessário impor que as bases das diferentes representações tivessem a mesma função radial:

Para um estado $|\epsilon^+ \epsilon^- \theta^+\rangle$ devemos ser cuidadosos se queremos usar a tabela anterior.

Definindo $\alpha' = |\epsilon^+ \epsilon^- \theta^+\rangle$ resulta :

$$\beta' = -i \theta \alpha' = - |\epsilon^+ \epsilon^- \theta^+\rangle .$$

Como $H_{\Delta 0}$ transforma-se como a_1 , e

$$\langle \epsilon^+ \epsilon^- \Psi | H_{\Delta 0} | \epsilon^+ \epsilon^- \theta^+ \rangle = \langle \Psi | H_{\Delta 0} | \theta^+ \rangle \text{ se } \Psi \neq \theta^+ ,$$

então Ψ , assim como as suas componentes por separado, transforma-se como α' , resultando :

$$\begin{aligned} \alpha'_1 &= |\epsilon^+ \epsilon^- \xi^+\rangle & \beta'_1 &= |\epsilon^+ \epsilon^- \xi^+\rangle \\ \alpha'_2 &= i |\epsilon^+ \epsilon^- \eta^-\rangle & \beta'_2 &= -i |\epsilon^+ \epsilon^- \eta^-\rangle . \end{aligned}$$

É fácil encontrar então que

$$g_{zz} = g_0 ; \quad g_{xx} = g_{yy} = g_0 - 6 \lambda / (E_{\epsilon^+ \epsilon^- \eta, \xi}^2 - E_{\epsilon^+ \epsilon^- \theta}^2) ,$$

sendo as outras componentes nulas .

Deve-se notar que para usar estas fórmulas no esquema complementar é necessário apenas trocar λ por $-\lambda$ e portanto, os g irão ser sempre maiores que g_0 .

III.4 ANISOTROPIA do FATOR g

O problema de achar os níveis de energia de um spin ($S = 1/2$) num campo magnético é bastante simples quando g é isotrópico, mas quando é anisotrópico as coisas complicam-se um pouco. A interação do spin com o campo magnético, está dada pelo Hamiltoniano:

$$\hat{H} = \beta \vec{S} \cdot \vec{g} \cdot \vec{H}$$

onde \vec{g} é um tensor simétrico.

Escolhendo z como a direção do campo magnético,

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \beta H (g_{xz} S_x + g_{yz} S_y + g_{zz} S_z) \\ &= \beta H \{ S^+ (g_{xz} - ig_{yz})/2 + S^- (g_{xz} + ig_{yz})/2 + S_z g_{zz} \}. \end{aligned}$$

Matricialmente,

$$\hat{H} = (\beta H / 2) \begin{pmatrix} g_{zz} & g_{xz} - ig_{yz} \\ g_{xz} + ig_{yz} & -g_{zz} \end{pmatrix}$$

donde $E = \pm g \beta H / 2$ com $g^2 = g_{xz}^2 + g_{yz}^2 + g_{zz}^2$.

Para determinar as intensidades relativas das transições, introduzimos um campo H_1 de rádio-freqüência variável harmônicamente, por exemplo na direção x . O Hamiltoniano da perturbação que induz transições será então

$$\hat{H}_1 = \beta H_1 \cos \omega t (g_{xx} S_x + g_{xy} S_y + g_{xz} S_z)$$

e pode ser escrito em forma matricial para calcular as probabilidades de transição, que são dadas por

$$P_{fi} = (2\pi/\hbar^2) | \langle \Psi_f | \hat{H}_1 | \Psi_i \rangle |^2 \delta(\omega_{fi} - \omega)$$

onde $\omega_{fi} = (E_f - E_i)/\hbar$ e supomos uma linha infinitamente estreita correspondendo a estar exatamente em ressonância ($\omega_{fi} = \omega$).

Escrevemos a matriz probabilidade de transição correspondente a \hat{H}_1 usando as autofunções que diagonalizam \hat{H} . Para $S = 1/2$, temos autovetores $|\Psi_1\rangle$, $|\Psi_2\rangle$ correspondentes às energias $E_1 = +g\beta H/2$ e $E_2 = -g\beta H/2$.

Achemos uma transformação unitária U que diagonalize \hat{H} .

Seja

$$U = \begin{bmatrix} \alpha & \beta \\ \gamma & \delta \end{bmatrix} .$$

Da propriedade $U^{-1}U = U U^{-1} = 1$ tiramos

$$U = \begin{bmatrix} \alpha & -\gamma^* \\ \gamma & \alpha^* \end{bmatrix} \quad \text{para} \quad \det U = +1$$

$$U = \begin{bmatrix} \alpha & \gamma^* \\ \gamma & -\alpha^* \end{bmatrix} \quad \text{para} \quad \det U = -1.$$

Usando a primeira, achamos os elementos através de que $U^{-1}\hat{H}U = \hat{H}_d$ ou $\hat{H}U = U\hat{H}_d$. Então,

$$\begin{bmatrix} g_{zz} & g_{xz} - ig_{yz} \\ g_{xz} + ig_{yz} & -g_{zz} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \alpha & -\gamma^* \\ \gamma & \alpha^* \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha & -\gamma^* \\ \gamma & \alpha^* \end{bmatrix} \begin{bmatrix} g & 0 \\ 0 & -g \end{bmatrix}$$

$$\text{ou} \begin{bmatrix} \{\alpha g_{zz} + \gamma(g_{xz} - ig_{yz})\} & \{-\gamma^* g_{zz} + \alpha^*(g_{xz} - ig_{yz})\} \\ \{\alpha(g_{xz} + ig_{yz}) - \gamma g_{zz}\} & \{-\gamma^*(g_{xz} + ig_{yz}) + \alpha^* g_{zz}\} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha g & \gamma^* g \\ \gamma g & -\alpha^* g \end{bmatrix} .$$

O primeiro elemento dá $\alpha(g - g_{zz}) = \gamma(g_{xz} - ig_{yz})$, e como $|\alpha|^2 + |\gamma|^2 = 1$, vem que

$$\gamma = (g - g_{zz}) / \sqrt{2g(g - g_{zz})}$$

$$\alpha = (g_{xz} - ig_{yz}) / \sqrt{2g(g - g_{zz})}$$

Para as funções de onda teremos $\Psi' = U^{-1} \Psi$, ou

$$\begin{pmatrix} |\Psi_1\rangle \\ |\Psi_2\rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha^* & \gamma^* \\ -\gamma & \alpha \end{pmatrix} \begin{pmatrix} |1/2, 1/2\rangle \\ |1/2, -1/2\rangle \end{pmatrix}$$

donde $|\Psi_1\rangle = \alpha^* |+\rangle + \gamma^* |-\rangle$

$$|\Psi_2\rangle = -\gamma |+\rangle + \alpha |-\rangle$$

A probabilidade de transição é proporcional a

$$|\langle \Psi_1 | \hat{H}_1 | \Psi_2 \rangle|^2 = |(\langle + | \alpha + \langle - | \gamma^*) B H_1 \cos \omega t \times$$

$$\times (g_{xx} S_x + g_{xy} S_y + g_{xz} S_z) (-\gamma |+\rangle + \alpha |-\rangle)|^2$$

e calculando resulta

$$|\langle \Psi_1 | \hat{H}_1 | \Psi_2 \rangle|^2 = (B^2 H_1^2 / 4) \langle \cos^2 \omega t \rangle | \alpha \alpha^* (g_{xx} - ig_{xy}) +$$

$$- (\alpha \gamma^* + \gamma \alpha^*) g_{xz} - \gamma \gamma^* (g_{xx} + ig_{xy})|^2$$

Consequentemente, esta probabilidade depende fortemente da orientação.

III.5 DEPENDÊNCIA ANGULAR do FATOR g

O tensor g para uma orientação arbitrá

ria (x, y, z) , é dado por

$$\vec{g} = \begin{bmatrix} g_{xx} & g_{xy} & g_{xz} \\ g_{yx} & g_{yy} & g_{yz} \\ g_{zx} & g_{zy} & g_{zz} \end{bmatrix}$$

e pode ser obtido a partir do tensor g diagonal nos eixos principais (x', y', z') do sistema (sendo que definimos as componentes de \vec{g}_{diag} , $g_{x'x'} = g_1$, $g_{y'y'} = g_2$, $g_{z'z'} = g_3$) mediante a matriz R dos cossenos diretores, por :

$$g = \vec{R} \vec{g}_{diag} \vec{R}^T$$

$$\text{onde } \vec{R}^T = \begin{bmatrix} \cos \theta_{xx'} & \cos \theta_{xy'} & \cos \theta_{xz'} \\ \cos \theta_{yx'} & \cos \theta_{yy'} & \cos \theta_{yz'} \\ \cos \theta_{zx'} & \cos \theta_{zy'} & \cos \theta_{zz'} \end{bmatrix} \quad \text{e } R_{ij}^T = R_{ji}.$$

Os cossenos diretores mostram-se na Fig.5 e os elementos de matriz g_{ij} estão relacionados a eles através da fórmula

$$g_{ij} = g_1 \cos \theta_{ix'} \cos \theta_{jx'} + g_2 \cos \theta_{iy'} \cos \theta_{jy'} + g_3 \cos \theta_{iz'} \cos \theta_{jz'}$$

sendo as componentes diagonais dadas por :

$$g_{ii} = g_1 \cos^2 \theta_{ix'} + g_2 \cos^2 \theta_{iy'} + g_3 \cos^2 \theta_{iz'}$$

As matrizes \vec{R} e \vec{g} são reais, mas só a última é simétrica :

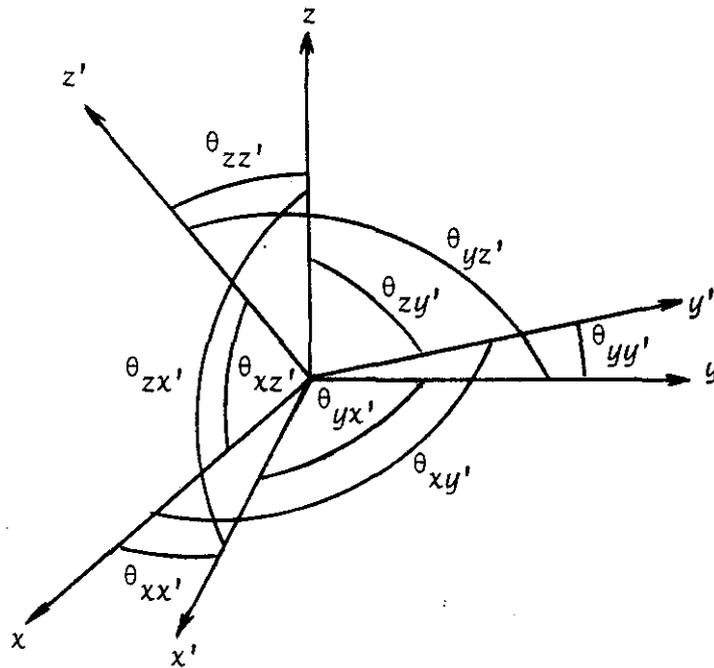


Fig. 5. Cossenos diretores entre as coordenadas de laborat6rio (x, y, z) e o sistema de eixos principais $(x' y' z')$.

$$\cos \theta_{ij'} \neq \cos \theta_{ji'} \quad ; \quad g_{ij} = g_{ji} \quad ;$$

Se a rota76o 6 feita ao redor de uma dire76o principal, \vec{R} toma u ma forma mais simples. Por exemplo, se \vec{R}_x^θ 6 uma rota76o ao redor da dire76o $x' = x$, obtemos :

$$R_x^\theta = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \theta & \text{sen } \theta \\ 0 & -\text{sen } \theta & \cos \theta \end{bmatrix}$$

e de $\vec{g}(\theta) = \vec{R}_x^\theta \vec{g} \text{diag} \vec{R}_x^{\theta T}$ temos

$$\vec{g} = \begin{bmatrix} g_1 & 0 & 0 \\ 0 & g_2 \cos^2 \theta + g_3 \text{sen}^2 \theta & (g_3 - g_2) \text{sen} \theta \cos \theta \\ 0 & (g_3 - g_2) \text{sen} \theta \cos \theta & g_2 \text{sen}^2 \theta + g_3 \cos^2 \theta \end{bmatrix} .$$

O fator g para uma orientação arbitrária do campo magnético, pode ser determinado escrevendo o Hamiltoniano $\hat{H} = \beta \vec{S} \cdot \vec{g} \cdot \vec{H}$ no sistema de eixos principais onde g é diagonal :

$$\hat{H} = \beta (g_1 H'_x S'_x + g_2 H'_y S'_y + g_3 H'_z S'_z) .$$

Usando $H'_x = H_0 \text{sen } \theta \cos \phi$; $H'_y = H_0 \text{sen } \theta \text{sen } \phi$; $H'_z = H_0 \cos \theta$

obtemos
$$\hat{H} = \beta H_0 \{ (g_1 \text{sen } \theta \cos \phi) S_x + (g_2 \text{sen } \theta \text{sen } \phi) S_y + g_3 \cos \theta S_z \} ,$$

resultando
$$g^2 = (g_1^2 \cos^2 \phi + g_2^2 \text{sen}^2 \phi) \text{sen}^2 \theta + g_3^2 \cos^2 \theta .$$

Esta expressão dá o fator g observado em coordenadas polares, em relação ao sistema de eixos principais onde $\theta = \pi/2$, $\phi = 0$ e $\pi/2$ para x' e y' respectivamente, e $\theta = 0$ para z' .

III.6 COMPONENTES ISOTRÓPICA e ANISOTRÓPICA do FATOR g

O g pode ser dividido numa parte isotrópica g_0 e outra anisotrópica Δg tal que :

$$g_1 = g_0 + \Delta g_1 \quad , \quad g_2 = g_0 + \Delta g_2 \quad , \quad g_3 = g_0 + \Delta g_3$$

onde por definição, $\Delta g_1 + \Delta g_2 + \Delta g_3 = 0$

$$\text{e} \quad g_0 = (g_1 + g_2 + g_3)/3 .$$

A parte isotrópica é invariante sob uma rotação, tal que o tensor principal, dado por

$$\begin{bmatrix} g_0 + \Delta g_1 & 0 & 0 \\ 0 & g_0 + \Delta g_2 & 0 \\ 0 & 0 & g_0 + \Delta g_3 \end{bmatrix} ,$$

transforma-se através de uma rotação arbitrária, no tensor geral

$$\begin{pmatrix} g_0 + \Delta g_{xx} & \Delta g_{xy} & \Delta g_{xz} \\ \Delta g_{xy} & g_0 + \Delta g_{yy} & \Delta g_{yz} \\ \Delta g_{xz} & \Delta g_{yz} & g_0 + \Delta g_{zz} \end{pmatrix}$$

sendo que g_0 mantém-se fixo na diagonal .

As grandezas Δg_{ij} dependem sô dos valores principais $\Delta g_1, \Delta g_2, \Delta g_3$ e da matriz transformação dos cossenos diretores, e independem do valor de g_0 .Então,

$$(\Delta g)^2 = \{(\Delta g_1)^2 \cos^2 \phi + (\Delta g_2)^2 \sin^2 \phi\} \sin^2 \theta + (\Delta g_3)^2 \times \cos^2 \theta \text{ onde } (\Delta g)^2 = (g - g_0)^2 \text{ por definiç\~{a}o .}$$

III.7 VARIAÇÃO ANGULAR dos ESPECTROS EXPERIMENTAIS

Em um espectro, as direções principais do tensor g são desconhecidas. Portanto, o problema experimental consiste em rotar g , expressado no sistema de coordenadas do cristal (a,b,c) por

$$\vec{g}(a,b,c) = \begin{pmatrix} g_{aa} & g_{ab} & g_{ac} \\ g_{ab} & g_{bb} & g_{bc} \\ g_{ac} & g_{bc} & g_{cc} \end{pmatrix}$$

ao redor dos três eixos (x,y,z) do sistema de laboratório (ver Fig7) usando as seguintes matrizes de rotação :

$$\vec{R}_x = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos\theta_1 & \text{sen}\theta_1 \\ 0 & -\text{sen}\theta_1 & \cos\theta_1 \end{bmatrix} \quad \vec{R}_y = \begin{bmatrix} \cos\theta_2 & 0 & -\text{sen}\theta_2 \\ 0 & 1 & 0 \\ \text{sen}\theta_2 & 0 & \cos\theta_2 \end{bmatrix}$$

$$\vec{R}_z = \begin{bmatrix} \cos\theta_3 & \text{sen}\theta_3 & 0 \\ -\text{sen}\theta_3 & \cos\theta_3 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} .$$

Por exemplo, fazendo uma rotação no plano (yz), obtemos :

$$\vec{g}(\theta_1) = \vec{R}_x^T \vec{g}_{(abc)} \vec{R}_x ,$$

onde as componentes do tensor g estão dadas por

$$\begin{aligned} g_{11} &= g_{aa} \\ g_{12} &= g_{21} = g_{ab} \cos\theta_1 + g_{ac} \text{sen}\theta_1 \\ g_{13} &= g_{31} = g_{ac} \cos\theta_1 - g_{ab} \text{sen}\theta_1 \\ g_{22} &= g_{bb} \cos^2\theta_1 + g_{cc} \text{sen}^2\theta_1 + 2g_{bc} \text{sen}\theta_1 \cos\theta_1 \\ g_{23} &= g_{32} = (g_{cc} - g_{bb}) \text{sen}\theta_1 \cos\theta_1 + g_{bc} (\cos^2\theta_1 - \text{sen}^2\theta_1) \\ g_{33} &= g_{bb} \text{sen}^2\theta_1 + g_{cc} \cos^2\theta_1 - 2g_{bc} \text{sen}\theta_1 \cos\theta_1 . \end{aligned}$$

Usando $g^2 = g_{xz}^2 + g_{yz}^2 + g_{zz}^2$ o fator $g(\theta_1)$ tem a variação angular apresentada na Fig. 6 e dada por :

$$\begin{aligned} g^2(\theta_1) &= P_1 \cos^2\theta_1 + Q_1 \text{sen}^2\theta_1 - 2 R_1 \text{sen}\theta_1 \cos\theta_1 \\ &= (P_1 + Q_1)/2 + \{(P_1 - Q_1)/2\} \cos 2\theta_1 - R_1 \text{sen} 2\theta_1 \\ &= (P_1 + Q_1)/2 - (k_1/2) \text{sen} 2(\theta_1 - \alpha_1) \end{aligned}$$

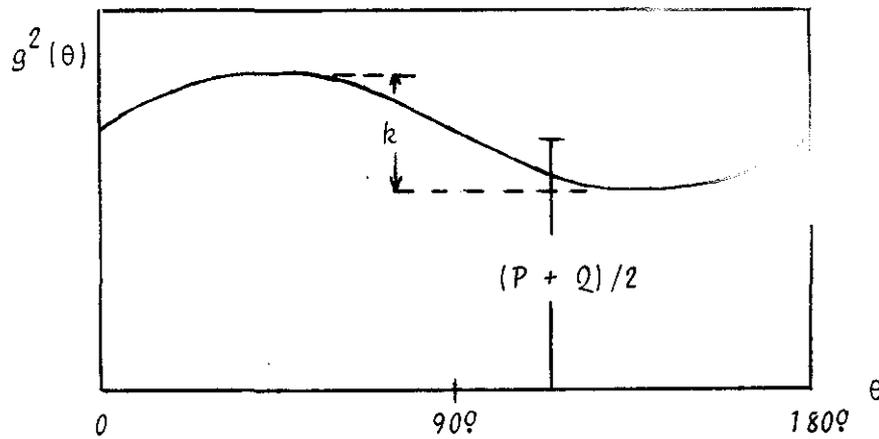


Fig. 6 Dependência angular de g^2 .

onde

$$P_1 = g_{ac}^2 + g_{bc}^2 + g_{cc}^2$$

$$Q_1 = g_{ab}^2 + g_{bb}^2 + g_{bc}^2$$

$$R_1 = g_{ab} g_{ac} + g_{bb} g_{bc} + g_{bc} g_{cc}$$

Os parâmetros k_1 e α_1 estão relacionados com P_1, Q_1 e R_1 através da transformação

$$k_1 = + \{ (P_1 - Q_1)^2 + 4 R_1^2 \}^{1/2}$$

$$\alpha_1 = (1/2) \operatorname{arctg} \{ (P_1 - Q_1) / 2 R_1 \}$$

e a sua inversa

$$P_1 - Q_1 = k_1 \operatorname{sen} 2\alpha_1$$

$$R_1 = (k_1 \cos 2\alpha_1) / 2$$

A constante k_1 é a amplitude e α_1 é o ângulo de fase para a variação senoidal de g^2 no plano (yz). A amplitude k é mostrada na Fig.

6 .

No caso mais geral, para determinar os valores principais de g^2 realiza-se uma rotação ao redor de três direções perpendiculares. No nosso caso, devido à simetria cúbica das rês hospedeiras, o fon terá seis posições não equivalentes, que podem ser derivadas da Fig. 5 da página 81, por rotações em $C_4^Z, C_4^X, C_4^X C_4^Z, C_4^Y, C_4^Y C_4^Z$.

A rotação em C_4^Z nos leva a que os seis fatores $g^2(\theta_i)$ sejam dados pela seguinte fórmula :

$$g_a^2(\theta_i) = (P_i + Q_i)/2 \pm k_i \text{ sen } 2(\theta_i - \alpha_i)$$

$$P_1 = Q_2, P_2 = Q_3, P_3 = Q_1$$

Esta expressão para g_a^2, g_b^2 introduz uma grande simplificação na programação por computador para a análise do espectro, já que

$$g_a^2(\theta_i) + g_b^2(\theta_i) = P_i + Q_i = \text{cte.}$$

permite, através de uma tabela de $g^2(\theta_i)$ estabelecer a variação angular só por somas.

O fato é que a ordem 1,2,3 está ligada a uma escolha de eixos, e uma alteração desta ordem corresponde a trocar os eixos a,b,c entre eles, dando assim uma das posições do fon.

Portanto, sem perda de generalidade, é possível estabelecer a seguinte relação entre a matriz de g^2 e os parâmetros P_i, Q_i :

$$\begin{aligned} \vec{g}^2 &= \begin{vmatrix} g_{aa} & g_{ab} & g_{ac} \\ g_{ab} & g_{bb} & g_{bc} \\ g_{ac} & g_{bc} & g_{cc} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} g_{aa} & g_{ab} & g_{ac} \\ g_{ab} & g_{bb} & g_{bc} \\ g_{ac} & g_{bc} & g_{cc} \end{vmatrix} \\ &= \begin{vmatrix} (P_2 = Q_3) & R_3 & R_2 \\ R_3 & (P_3 = Q_1) & R_1 \\ R_2 & R_1 & (P_1 = Q_2) \end{vmatrix} \end{aligned}$$

Vemos então que a determinação dos nove parâmetros Q_i, P_i e R_i , fornece a matriz de \vec{g}^2 , que pode ser diagonalizada por uma matriz ortogonal \vec{R} dando então os valores principais :

$$\vec{R}^T \vec{g}^2 \vec{R} = \begin{vmatrix} g_1^2 & 0 & 0 \\ 0 & g_2^2 & 0 \\ 0 & 0 & g_3^2 \end{vmatrix} .$$

A mesma transformação diagonaliza \vec{g} pois :

$$\vec{R}^T \vec{g} \vec{R} = \vec{R}^T \vec{g} \vec{R} \vec{R}^T \vec{g} \vec{R}$$

$$e \quad \vec{R}^T \vec{g} \vec{R} = \begin{vmatrix} g_1 & 0 & 0 \\ 0 & g_2 & 0 \\ 0 & 0 & g_3 \end{vmatrix} .$$

A matriz \vec{R} fornece os cossenos diretores do sistema de coordenadas do cristal (a,b,c) em relação ao sistema de eixos principais

$(x'y'z')$, ambos mostrados na Fig.7 .

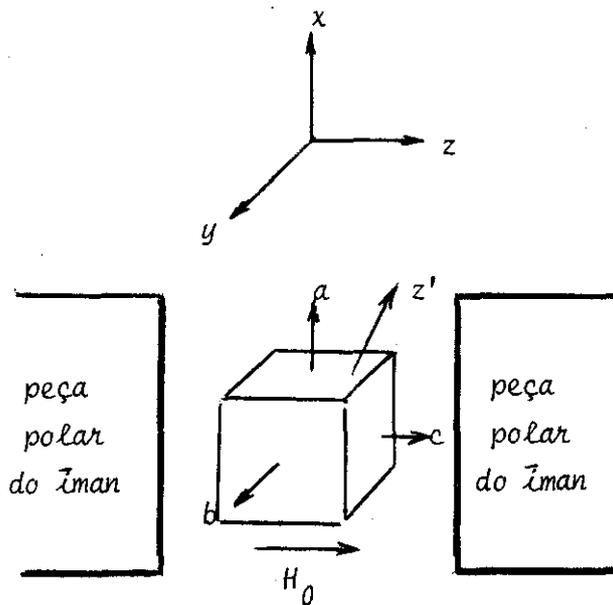


Fig. 7 Posição inicial de um cristal em um campo magnético externo H_0 mostrando os eixos (a, b, c) do cristal, o sistema de coordenadas do laboratório (x, y, z) e um eixo principal z' do tensor g .

Na fig. 8 mostra-se a variação angular observada para uma rotação do cristal ao redor de um eixo cúbico, com o campo magnético no plano perpendicular a ele. A primeira vista pode ser pensado que com um número tão grande de pontos podemos fazer muitas interpretações diferentes. Isto é verdade e na figura são apenas dadas aquelas com desvios quadráticos mínimos, aparecendo também, só as linhas sem estrutura .

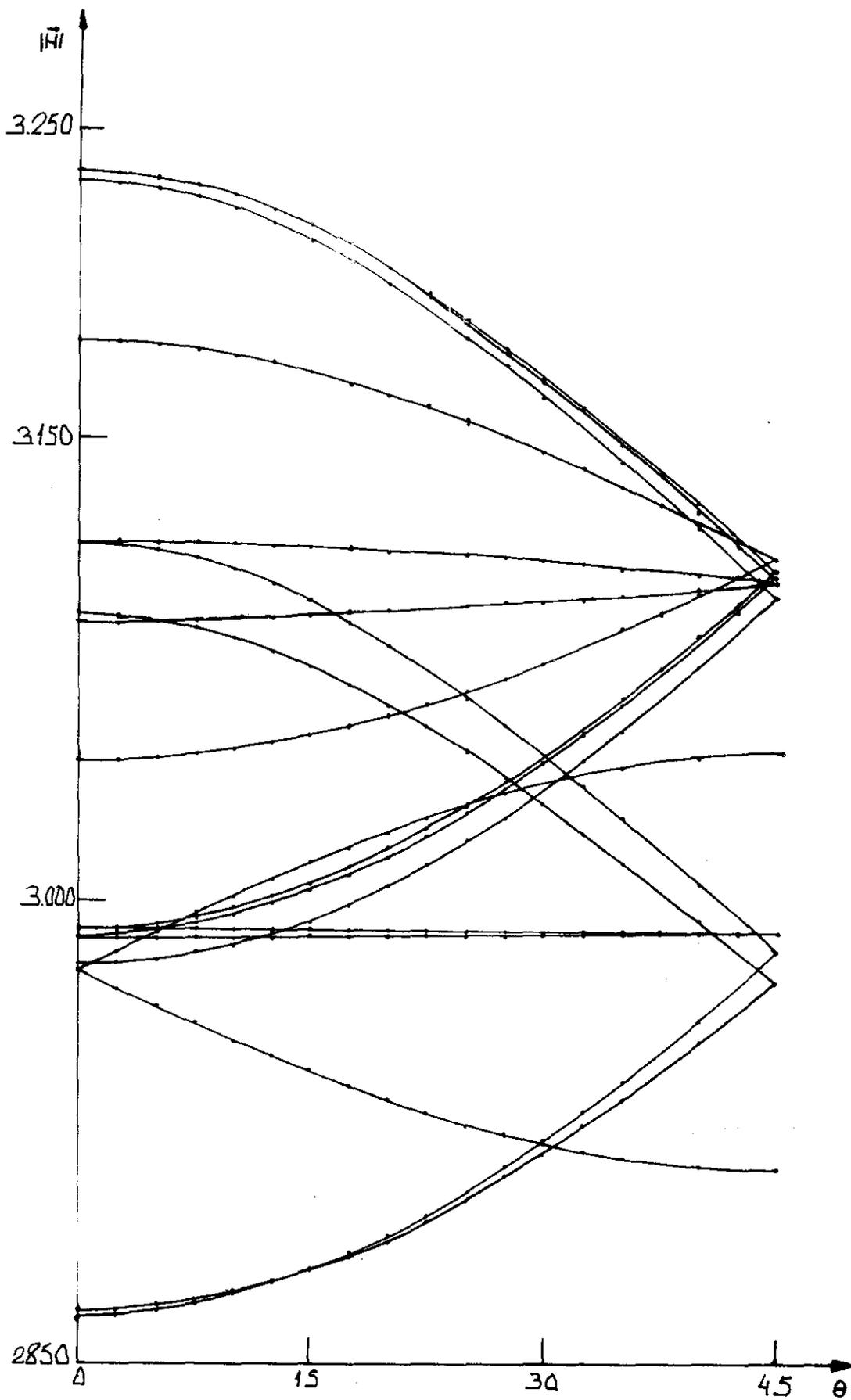


Fig. 8 .Variação angular do $\text{Ni}(\text{CN})_4\text{K}_2$ em KCl, irradiado .

CAPITULO IV : DISCUSSÃO dos DADOS EXPERIMENTAIS

IV.1 FATORES GIROMAGNÉTICOS

Na tabela 2 na seguinte página são apresentados os fatores giromagnéticos obtidos da análise dos espectros. Como qualquer interpretação deve ser feita em função de outros dados sobre o problema a resolver, tomando o estudo por raios X do $\text{Ni}(\text{CN})_4\text{K}_2$ vê-se que este íon está coordenado com os 4 cianetos formando um quadrado que tem o níquel por centro. Se esta coordenação é mantida pelo íon $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$, espera-se a aparição nas rêdes de KCl e NaCl de um íon $\text{Ni}(\text{CN})_4\text{Cl}_2^{4-}$ (trans). A irradiação posterior poderá mudar os estados de carga para 3^- (perda de um elétron) e 5^- (captura de um elétron).

Da fig. 2 da página 53 espera-se que os estados fundamentais sejam $|\epsilon^+ \epsilon^- \theta^+ \rangle$ e $|\epsilon^+ \rangle$ no esquema complementar. Dos fatores g calculados nas páginas 74 e 76 podemos interpretar as espécies como sendo : I) $\text{Ni}(\text{CN})_4\text{Cl}_2^{5-}$ (trans) e II) $\text{Ni}(\text{CN})_4\text{Cl}_2^{3-}$ (trans). Lembre-se que λ é negativo no esquema complementar.

Por outra parte, a espécie IV no KCl apresenta

$$\Delta g_{||} = 0.266 \quad \text{e} \quad \Delta g_{\perp} = (\Delta g_x + \Delta g_y)/2 = 0.092 \quad ,$$

donde concluímos a existência de um elétron desemparelhado no orbital ϵ . A anisotropia observada para g_x e g_y deve provir da vacância, originada por compensação de cargas.

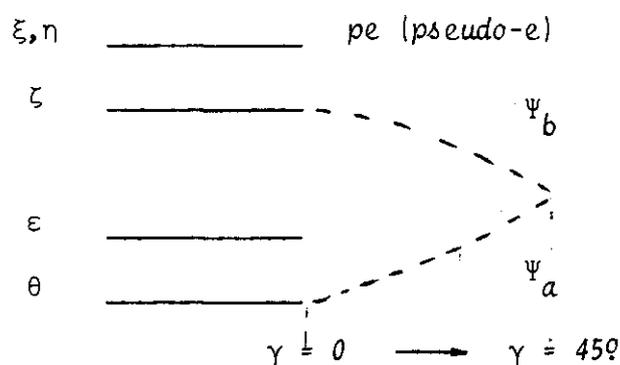
g	Na Cl			K Cl	Orientações do tensor g	Interpretações
	T. Amb.	T. gelo	T. N ₂ liq.			
g ₁₁	2.144	2.139	2.115	2.134	100, 010, 001	Espécie I : Trans Ni(CN) ₄ C1 ⁵⁻ ₂ , D _{4h}
	2.058	2.054	2.044	2.0431		
g _z	2.011		2.011	2.008	100, 010, 001	Espécie II : Trans Ni(CN) ₄ C1 ³⁻ ₂ , D _{4h}
	2.174		2.168	2.175		
	2.172		2.166	2.173		
g _y				2.0099	110, $\bar{1}$ 10, 001	Espécie III : Cis Ni(CN) ₄ C1 ⁵⁻ ₂ , C _{2v}
				2.1323		
				2.2313		
g _x				2.2682	100, 010, 001	Espécie IV : Cis Ni(CN) ₄ C1 ³⁻ ₂ , C _{2v}
				2.103		
g _x				2.0854		

Tabela 2. Dados sobre o tensor g obtidos para o Ni(CN)₄K₂ em KCl e NaCl.

Juntando os valores de Δg com a outra possibilidade na coordenação de um íon ML_4X_2 , isto é, a de ser um isômero cis, a espécie IV pode ser interpretada com a ajuda da figura 2 da página 53 como sendo $Ni(CN)_4Cl_2^{3-}$ Cis. Isto nos leva a que a espécie III seja $Ni(CN)_4Cl_2^{5-}$ Cis. Da mesma figura vemos que o estado fundamental deste íon deverá ser o dublete de Kramers $|\theta^+\rangle$. Evidentemente, se aceitarmos as fórmulas derivadas na página 76, os g obtidos são incompatíveis. Entretanto, no nosso sistema de eixos coordenados para o isômero cis, o orbital ζ possui a mesma simetria a_1 de θ e, portanto, é possível supor que o estado fundamental é o dublete

$$\Psi_a^+ = \cos\gamma |\theta^+\rangle + \sin\gamma |\zeta^+\rangle \quad \text{com} \quad 0 \leq \gamma \leq \pi/4 .$$

O ordenamento de níveis no esquema complementar seria então :



onde $\Psi_b^+ = -\sin\gamma |\theta^+\rangle + \cos\gamma |\zeta^+\rangle$.

A segunda ordem em spin-órbita nos leva a :

$$|\alpha'\rangle = \Psi_a^+ + a \eta^- + i a^* \xi^- + b \epsilon^+$$

$$|\beta'\rangle = \Psi_a^- - a^* \eta^+ + i a \xi^+ + b^* \epsilon^- ,$$

onde $a = \lambda / 2(E_{pe} - E_{\psi_a})$ e $b = i\lambda / (E_{\epsilon} - E_{\psi_a})$.

Usando as fórmulas da página 61 (com $\Delta E = E_{pe} - E_{\psi_a}$) obtemos :

$$\begin{vmatrix} g_{zz} = g_0 + 8\epsilon \text{sen}^2 \gamma / (E_{\epsilon} - E_{\psi_a}) & 0 & 0 \\ 0 & g_{yy} = g_0 - 2\lambda(3\cos^2 \gamma + \text{sen}^2 \gamma) / \Delta E & g_{yx} = -4\lambda\sqrt{3} \text{sen} \gamma \cos \gamma / \Delta E \\ 0 & g_{xy} = -4\lambda\sqrt{3} \text{sen} \gamma \cos \gamma / \Delta E & g_{xx} = g_0 - 2\lambda(3\cos^2 \gamma + \text{sen}^2 \gamma) / \Delta E \end{vmatrix}$$

É simples diagonalizar este tensor g com uma rotação em $\pi/4$ ao re dor do eixo z , resultando :

$$g_{001} = g_0 + 8\epsilon \text{sen}^2 \gamma / (E_{\epsilon} - E_{\psi_a})$$

$$g_{110} = g_0 + 2\epsilon (\sqrt{3} \cos \gamma - \text{sen} \gamma)^2 / (E_{pe} - E_{\psi_a})$$

$$g_{1\bar{1}0} = g_0 + 2\epsilon (\sqrt{3} \cos \gamma + \text{sen} \gamma)^2 / (E_{pe} - E_{\psi_a})$$

Note-se que estas direções são coincidentes com as preditas teoricamente na página 64.

Como

$$\begin{aligned} \text{tg } \gamma &= \sqrt{3} \{ (\Delta g_{1\bar{1}0})^{1/2} - (\Delta g_{110})^{1/2} \} \times \\ &\quad \times 1 / \{ (\Delta g_{1\bar{1}0})^{1/2} + (\Delta g_{110})^{1/2} \} \end{aligned}$$

para os dados observados da espécie III resulta :

$$\text{tg } \gamma = 0,247 \quad \text{ou} \quad \gamma \approx 14^\circ$$

Vemos então que estes valores de g são consistentes com os supostos

"intuitivamente". Note-se que também :

$$tg 2\gamma = 2 \langle \theta | H_{int} | \zeta \rangle / (E_{\zeta} - E_{\theta}) .$$

O interessante é que os coeficientes de acoplamento do grupo octaédrico mostram que $\langle \theta | H_{int} | \zeta \rangle \neq 0$ só se H_{int} transforma-se como o operador irreduzível C_{ζ}^{T2g} , que não figura na expansão do potencial \hat{V}_{cis} da página 51, fórmula (2)! Uma perda de linearidade nas ligações Ni - C - N forçaria a aparição deste termo no desenvolvimento do potencial mencionado. Entretanto, a segunda ordem da teoria das perturbações na variedade $3d + 4p$ nos levaria a um termo

$$\langle \theta | H_{int} | \zeta \rangle = -2 \langle \theta | C_{\tau}^{T1u} | (4p_x + 4p_y) / \sqrt{2} \rangle \langle (4p_x + 4p_y) / \sqrt{2} | C_{\tau}^{T1u} | \zeta \rangle \neq 0 .$$

Isto mostra que a mistura $|\theta\rangle, |\zeta\rangle$ pode ser feita "via" os orbitais $4p$ através do termo de paridade ímpar $C_{\tau}^{T1u} = C_x^{T1u} + C_y^{T1u}$.

Como veremos, os dados de estrutura hiperfina transferida dos ligantes permitirão conferir a validade das interpretações.

IV.2 REFINAMENTOS no FATOR g da ESPÉCIE III

A introdução de um termo C_{ζ}^{T2g}

levanta a degenerescência do pseudo-dublete η, ξ . Usando a técnica de operadores equivalentes, temos :

C^T	θ	ζ
θ	0	R_1
ζ	R_1	0

C^T	η	ξ
η	0	R_2
ξ	R_2	0

Portanto, o par η, ξ fica dividido no par de funções $(\eta + \xi) / \sqrt{2}$ e

$(\eta - \xi)/\sqrt{2}$, com energias $E_1' = E_{pe} + R_2$ e $E_2' = E_{pe} - R_2$ respectivamente. No grupo octaédrico não é possível relacionar R_1 e R_2 . Entretanto, isto pode ser feito sob a suposição de funções radiais iguais para as funções d, e , tomando o primeiro termo do desenvolvimento de C_{ζ}^{T2g} em harmônicos tesserais, resulta :

$$R_1 = \langle \theta | \delta(r) Z_{22}^s | \zeta \rangle = -2A\sqrt{5/7}$$

$$R_2 = \langle \eta | \delta(r) Z_{22}^s | \xi \rangle = A\sqrt{15/7}$$

onde $A = \langle R_{nl} | \delta(r) | R_{nl} \rangle$.

Portanto, $R_2/R_1 = -\sqrt{3/2}$.

Como $\text{tg } 2\gamma = (4A\sqrt{5/7}) / (E_{\zeta} - E_{\theta}) = 0,53$,

$$R_2 \approx (E_{\zeta} - E_{\theta})/5 = (\Delta - b/2 + 2R)/5$$

e $5E_1' = 6\Delta - 3R - 3b$

$$5E_2' = 4\Delta - 7R - 2b$$
 .

Levando em conta estas diferenças de energia, os fatores g no plano (x, y) resultam então :

$$g_{110} \approx g_0 + 2\xi (\sqrt{3} \cos\gamma - \text{sen}\gamma)^2 / \{(6\Delta - 3R - 3b)/5\}$$

$$g_{1\bar{1}0} \approx g_0 + 2\xi (\sqrt{3} \cos\gamma + \text{sen}\gamma)^2 / \{(4\Delta - 7R - 2b)/5\}$$
 .

Este cálculo mostra que $g_{110} < g_{1\bar{1}0}$ sempre, para $\gamma > 0$. Portanto, pode

mos determinar que $0 < \gamma < 14^\circ$ sendo 14° o valor correspondente à suposição de que os orbitais η e ξ são degenerados .

Mostramos assim que, com uma pequena mistura das funções de onda, aparecem grandes modificações nos fatores giromagnéticos.

Note-se que para incluir nestes cálculos o fator de desacoplamento orbital é necessário apenas trocar ξ por $k^2 \xi$.

IV.3 ESTRUTURA HIPERFINA com os LIGANTES

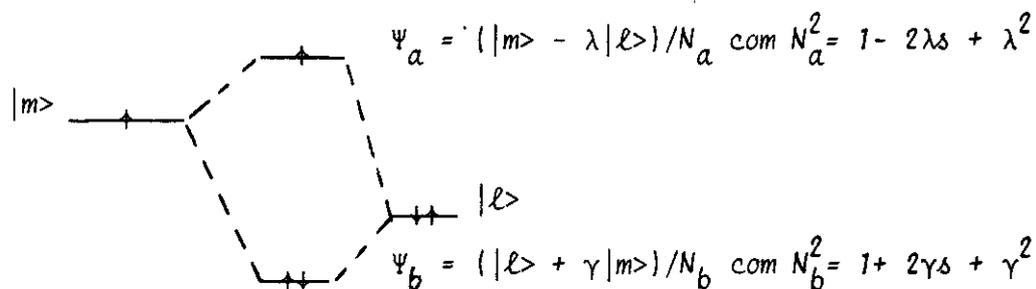
A derivação da interação hiperfina leva a que ela pode ser escrita como

$$H_H = \gamma \beta_N \vec{B} \cdot \vec{I} \quad (*)$$

onde \vec{B} representa o campo magnético produzido pela distribuição eletrônica para o qual contribuem os elétrons do metal assim como os elétrons dos ligantes, e \vec{I} é o momento angular do núcleo dos ligantes.

Obviamente o estado fundamental do íon complexo será descrito por uma função determinantal. Entretanto, não será necessário propor as verdadeiras funções de onda de nossos íons, como pode ser visto do seguinte ordenamento mais simples.

Vamos supor um elétron no nível $|m\rangle$ do metal e dois elétrons no nível $|\ell\rangle$ dos ligantes. Este último é uma combinação linear de orbitais dos vários ligantes, com a mesma simetria do primeiro, tal que seja satisfeita a relação $\langle m | \ell \rangle \neq 0$. A razão de dois elétrons no nível dos ligantes é porque os CN⁻ estão com os níveis mais baixos já completos. Então :



(*) J.S.Griffith, "The Theory of Transition-Metal Ions", Cambridge at the University Press, 1964, página 127 .

e por ortogonalidade $\lambda = \gamma + s$ sendo $s = \langle m | l \rangle$. Portanto,

$$\langle \Psi | \vec{B} | \Psi \rangle = \{ \langle m^+ | \vec{B} | m^+ \rangle - \lambda \langle l^+ | \vec{B} | m^+ \rangle - \lambda \langle m^+ | \vec{B} | l^+ \rangle + \lambda^2 \langle l^+ | \vec{B} | l^+ \rangle \} / N_a^2,$$

e os outros dois termos cancelam-se pois

$$\alpha' = \{ |l^+\rangle + \gamma |m^+\rangle \} / N_b, \quad \beta' = \{ |l^-\rangle + \gamma |m^-\rangle \} / N_a \quad e \quad \theta^{-1} \vec{B} \theta = -\vec{B}.$$

Levando em conta o valor de N_a^2 , e que, em primeira ordem de perturbações temos

$$\vec{B} |l^+\rangle = \langle l^+ | \vec{B} | l^+\rangle |l^+\rangle,$$

a expressão anterior pode ser escrita na seguinte forma:

$$\langle \Psi | \vec{B} | \Psi \rangle = \langle m^+ | \vec{B} | m^+ \rangle + (-2\lambda s + \lambda^2) (\langle l^+ | \vec{B} | l^+ \rangle - \langle m^+ | \vec{B} | m^+ \rangle) / N_a^2.$$

O primeiro termo é o campo magnético da distribuição eletrônica do metal e pode ser representado para nosso caso do singlete orbital pelo Hamiltoniano de Spin:

$$H_d = 2\gamma \beta \beta_N \{ (3(\vec{p} \cdot \vec{s}) \vec{p} / |\vec{p}|^5) - (\vec{s} / |\vec{p}|^3) \} \cdot \vec{I}$$

onde $\vec{p} = \vec{R} - \vec{r}$; \vec{R} é a distância metal-ligante e \vec{r} é a coordenada do elétron do metal relativa ao núcleo do metal.

W. Marshall^(*) apresenta o desenvolvimento em potências de $|\vec{r}|/|\vec{p}|$ para este termo, resultando que a maior contribuição é a do termo dipolar onde $\vec{p} = \vec{R}$. O coeficiente para valores típicos é da ordem de

(*) W. Marshall, *Paramagnetic Resonance, Vol. 1, Ed. W. Low, New York: Academic Press, 1963*.

10^{-5} cm^{-1} que é, pelo menos, uma ordem de grandeza menor que os valores observados. Este resultado mostra que no máximo

$$\{\lambda(\lambda - 2\delta) \langle l^+ | \vec{B} | l^+ \rangle / N_a^2\} \approx \langle m^+ | \vec{B} | m^+ \rangle$$

e como $\{\lambda^2 / N_a^2\} \ll 1$, o termo $\langle m^+ | \vec{B} | m^+ \rangle$ que está multiplicado por este fator, é desprezível.

Com estas simplificações resulta :

$$\langle \Psi | \vec{B} | \Psi \rangle = \langle m^+ | \vec{B} | m^+ \rangle + \lambda(\lambda - 2\delta) \langle l^+ | \vec{B} | l^+ \rangle / N_a^2 .$$

Para íons fortemente covalentes $\delta \ll \lambda$ e portanto, o coeficiente do segundo membro pode ser dado nas duas formas que aparecem frequentemente na literatura : λ^2 / N_a^2 ou $(\lambda - \delta)^2 / N_a^2$. O resultado obtido mostra que neste caso a interação hiperfina depende do orbital antiligante, e os dados experimentais irão permitir uma estimativa do coeficiente da função do ligante no orbital molecular, sendo dados conhecidos $\langle r^{-3} \rangle_{2p}$ e $|\Psi_{2\delta}(0)|^2$ do ligante. Alguns autores introduzem também orbitais 1s para completar a descrição, mas se levarmos em conta que $\langle r^{-3} \rangle_{2p}$ e $|\Psi_{2\delta}(0)|^2$ são valores Hartree-Fock dos íons livres que não incluem a polarização dos ligantes pela carga do metal, as correções ficam mais no tratamento acadêmico do que no seu valor real .

Para simplificar ainda mais a descrição, é fácil ver que ϵ e θ _

fazem fortes ligações com s e p_z (chamados genericamente σ) e ζ, η, ξ sã têm "overlap" diferente de zero com p_x e p_y (chamados π). É por isto que esperamos maiores valores de estrutura super-hiperfina para os primeiros orbitais (que no grupo 0 formam o dublete e_g) do $_$ que para os segundos (t_{2g} no grupo 0).

No que se segue aproximaremos nossos íons no grupo octaédrico, o que nos permitirá construir relações a fim de estimar a coerência $_$ de nossas interpretações .

O gerador C_4^x do grupo 0 permite relacionar $|e_g\theta\rangle$ com $|e_g\varepsilon\rangle$ dando :

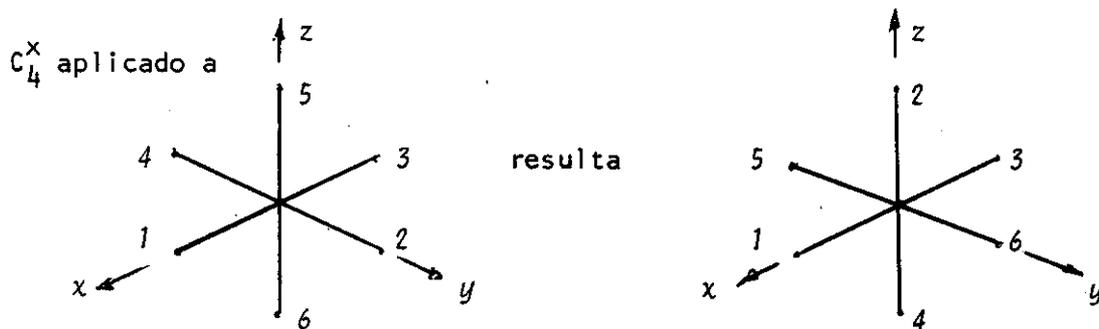
$$|e_g\theta\rangle = (|e_g\varepsilon\rangle - 2C_4^x|e_g\varepsilon\rangle)/\sqrt{3} \quad (a).$$

Pelos métodos convencionais de orbitais moleculares podemos $_$ construir $|E_g\varepsilon\rangle$ resultando

$$|E_g\varepsilon\rangle = \{ |e_g\varepsilon\rangle - \lambda (\sigma_1 - \sigma_2 + \sigma_3 - \sigma_4)/2 \} / N \quad (b),$$

e como C_4^x rota as coordenadas no sentido horário temos :

$$C_4^x \sigma_1 = \sigma_1, \quad C_4^x \sigma_2 = \sigma_6, \quad C_4^x \sigma_3 = \sigma_3 \quad \text{e} \quad C_4^x \sigma_4 = \sigma_5 \quad \text{ou :}$$



Então, como a relação (a) deve ser válida também para $|E_g^\theta\rangle$, resulta :

$$|E_g^\theta\rangle = \{ |e_g^\varepsilon\rangle - (\lambda/2)(\sigma_1 - \sigma_2 + \sigma_3 - \sigma_4) + \\ - 2(-\sqrt{3}/2) |e_g^\theta\rangle + (1/2) |e_g^\varepsilon\rangle + \\ - (\lambda/2)(\sigma_1 - \sigma_6 + \sigma_3 - \sigma_5) \} / \sqrt{3N}$$

ou $|E_g^\theta\rangle = \{ |e_g^\theta\rangle - (\lambda/2\sqrt{3})(2\sigma_5 + 2\sigma_6 - \sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_3) \} / N$ (c).

Comparando (b) com (c) podemos construir a seguinte tabela de relações :

	orbital θ	orbital ε	
ligante axial	4/3	0	$\times \lambda^2/4N^2$
lig. equatorial	1/3	1	

Esta tabela mostra as relações a serem esperadas entre os desdobramentos para os dois orbitais. Sendo $|\ell\rangle = |ns\rangle$ ou $|np\rangle$, com a mesma metodologia usada para o Hamiltoniano de Spin do efeito Zeeman, válido para $s = 1/2$, obtemos para um ligante

$$ns : (16\pi/3) \gamma \beta \beta_N |\Psi_{ns}(0)|^2 \vec{S} \cdot \vec{I}$$

$$np : (2/5) \gamma \beta \beta_N \langle r^{-3} \rangle_{np} (3 \vec{S}_\sigma \cdot \vec{I}_\sigma - \vec{S} \cdot \vec{I}) ,$$

onde o eixo σ aponta na direção metal-ligante. É comum na literatura chamar

$$A_{2s} = \beta \gamma \beta_N (16\pi/3) |\Psi_{2s}(0)|^2$$

$$A_{2p} = 2 \beta \gamma \beta_N \langle r^{-3} \rangle_{2p} ,$$

e o Hamiltoniano de Spin da estrutura super-hiperfina ser escrito_ como

$$\sum_n A_{iso} \vec{S} \cdot \vec{I}^{(n)} + A_p \left(\vec{S} \cdot \vec{I}_\sigma^{(n)} - 3 \vec{S} \cdot \vec{I}^{(n)} \right)$$

onde n soma sobre os ligantes, e :

$$A_{iso} = f_s A_{2s} \quad , \quad A_p = f_\sigma A_{2p} \quad ,$$

sendo, por exemplo, para ϵ : $f_s = 0$ e $f_\sigma = 0$ para os ligantes axiais, e $f_s = \lambda_{2s}^2 / 4N^2$; $f_\sigma = \lambda_{2p}^2 / 4N^2$ para os equatoriais .

Nas Tabelas 3, a) e b) apresentam-se os valores obtidos da parte experimental para a estrutura super-hiperfina. Levando em conta_ que, ainda quando espera-se uma contração das funções radiais do metal, na passagem de Ni^+ para Ni^{3+} , também é esperada uma maior polarização nos ligantes para o Ni^{3+} , fato que leva a uma covalência semelhante para os dois estados de carga. É possível então tentar uma aplicação de nossas relações nos 4 íons em KCl. A espécie I é evidentemente um orbital ϵ , assim como a espécie IV, com a diferença de que nesta última, dois ligantes equatoriais são cloros e portanto, muito menos covalentes. A variação da largura das linhas na última espécie é atribuída à estrutura dos cloros não resolvida. Observe-se que os valores obtidos estão em coincidência com os nossos modelos.

Em relação às espécies II e III, esta última apresenta uma relação entre os valores de A_{iso} e A_p de 2 : 1 para o ^{13}C , quando a esperada é de 4 : 1 ; a espécie II não apresenta desdobramento dos carbo

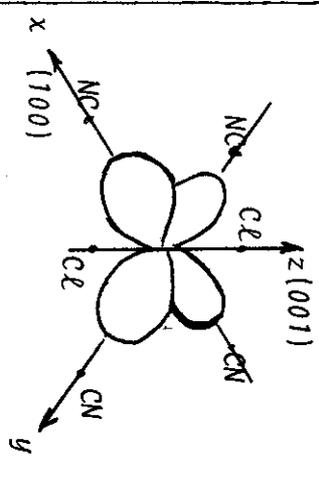
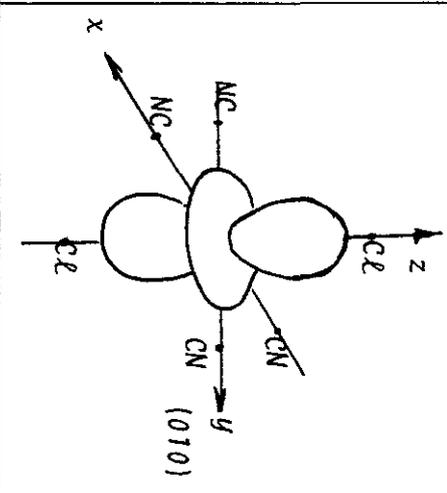
Espécie	Rêde	Temperatura	Com ^{13}C em $\text{cm}^{-1} \times 10^{-4}$	Com dois Cl 35 em $\text{cm}^{-1} \times 10^{-4}$	Interpretações
I: Trans $\text{Ni}^{2+} (3d^9)$	KCl e NaCl	N_2 líquido	$A_{\text{iso}} = 35$ $A_p = 0$ quatro ^{13}C equivalentes.	Não resolvida	
$\text{Ni}^{3+} (3d^7)$	KCl	N_2 líquido	nã resolvida	$A_{\text{iso}} = 16.5$ $A_p = 7.9$	

Tabela 3. a). Estrutura super-hiperfina para o $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ em rês de KCl e NaCl. Configuraçã TRANS .

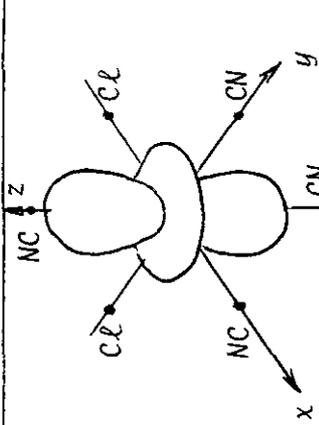
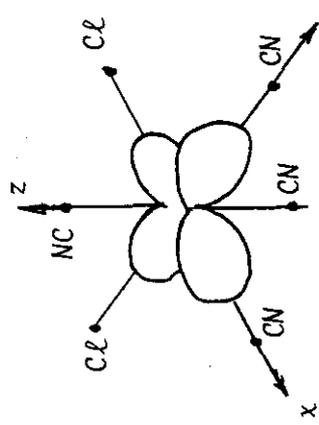
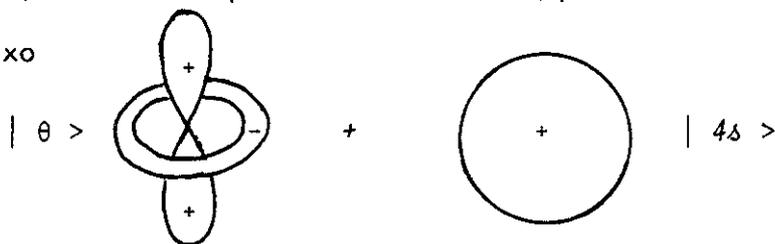
Espécie	Rêde	Temperatura	Com ^{13}C em $\text{cm}^{-1} \times 10^{-4}$	Com dois CL 35 em $\text{cm}^{-1} \times 10^{-4}$	Interpretações
III Cis $\text{Ni}^{2+} (3d^9)$	K CL	N_2 líquido	2 equival. $A_{\text{iso}} = 14$ outros 2 equivalen. $A_{\text{iso}} = 7$ $A_{\text{p}}^1 = A_{\text{p}}^2 = 0$	não resolvida	
IV Cis $\text{Ni}^{3+} (3d^7)$	KCL	N_2 líquido	dois equivalen. $A_{\text{iso}} = 21$ $A_{\text{p}} = 1 \pm 2$	Não resolvida: A largura de linha varia com o ângulo .	

Tabela 3. b). Estrutura super-hiperfina para o $\text{Ni}(\text{CN})_6^{2-}$ em redes de KCL e NaCL. Configuração CIS .

equatoriais
 nos ~~axiais~~. Este fato merece um tratamento mais cuidadoso que é feito a seguir .

IV.4 REFINAMENTO do CÁLCULO para $(\text{Ni}(\text{CN})_4\text{Cl}_2)^{3-}$

Uma ideia rudimentar para interpretar a ausência de estrutura hiperfina com o ^{13}C dos ligantes equatoriais na espécie II pode ser dada nos seguintes termos. Os orbitais do metal $|\theta\rangle$ e $|4s\rangle$ têm a mesma simetria no grupo D_4 e, portanto, uma mistura positiva entre eles, que são da forma da figura embaixo



poderia diminuir o raio do anel e conseqüentemente, a estrutura super-hiperfina com os ligantes equatoriais. Este tipo de raciocínio, leva à procura de um termo no Hamiltoniano que produza a mistura. Fácil de achar, ele é o C_{θ}^E dos coeficientes de acoplamento do grupo 0. Entretanto, sabemos que neste tipo de íons complexos o potencial ligante é produzido essencialmente por efeitos covalentes. É válido então procurar este efeito como sendo a consequência direta de misturas dos orbitais moleculares.

Como sempre acontece, é mais fácil procurar a solução de um problema simplificado e depois estendê-la para o real .

Seja então o orbital molecular

$$\Psi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + c_3\phi_3 \quad \text{com} \quad \epsilon_i = \langle \phi_i | h | \phi_i \rangle ,$$

$$\langle \phi_1 | \phi_2 \rangle = \langle \phi_1 | h | \phi_2 \rangle = 0 \text{ e } S_i = \langle \phi_i | \phi_3 \rangle, \beta_i = \langle \phi_i | h | \phi_3 \rangle$$

para $i = 1, 2$, onde h é um Hamiltoniano de Hartree-Fock a um elétron, para o problema em estudo; ϕ_1 e ϕ_2 representam orbitais do metal e ϕ_3 é uma combinação linear de orbitais s dos ligantes, todos eles evidentemente, transformando-se como $|\Gamma_M\rangle$ do grupo em questão.

Minimizando $\langle \Psi | h - \epsilon | \Psi \rangle = 0$ por variação de parâmetros, obtemos :

$$c_1/c_3 = -(\beta_1 - S_1\epsilon)/(\epsilon_1 - \epsilon) \quad (1)$$

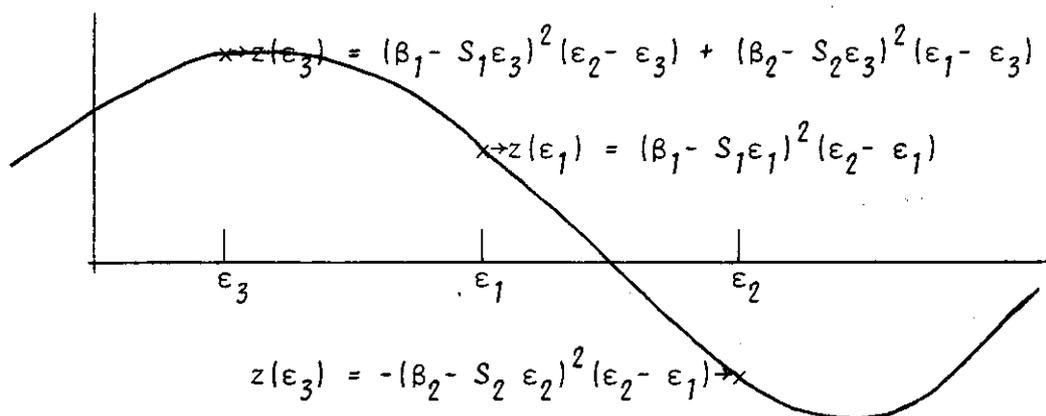
$$c_2/c_3 = -(\beta_2 - S_2\epsilon)/(\epsilon_2 - \epsilon) \quad (2)$$

$$c_3 = -\{[(\beta_1 - S_1\epsilon)/(\epsilon_3 - \epsilon)]c_1 + [(\beta_2 - S_2\epsilon)/(\epsilon_3 - \epsilon)]c_2\} \quad (3)$$

Combinando estas equações, os autovalores da energia são dados pelos zeros da seguinte equação cúbica :

$$z = (\epsilon - \epsilon_1)(\epsilon - \epsilon_2)(\epsilon - \epsilon_3) - (\beta_1 - S_1\epsilon)^2(\epsilon - \epsilon_2) - (\beta_2 - S_2\epsilon)^2(\epsilon - \epsilon_1).$$

Supondo $\epsilon_3 < \epsilon_1 < \epsilon_2$ e graficando os valores de z para eles, temos :



Isto mostra que as raízes são tal que :

$$\epsilon^b < \epsilon_3 ; \epsilon_1 < \epsilon^n < \epsilon_2 \text{ e } \epsilon^a > \epsilon_2 .$$

Como a mistura é feita com um orbital vazio, dois elétrons irão para ϵ^b e o elétron desemparelhado ocupará ϵ^n . Da relação $\epsilon_1 < \epsilon^n < \epsilon_2$ podemos já intuir que ϵ^n deve assemelhar-se a uma mistura de orbitais do metal em vez de a descrição comum "bonding-antibonding".

Para fazer uma estimativa de ϵ^n , necessária ao cálculo de c_1, c_2 e c_3 , podemos interpolar linearmente entre os dois valores. No intervalo $\epsilon_1 \leq \epsilon \leq \epsilon_2$ resulta :

$$(\beta_1 - S_1 \epsilon_1)^2 / (\epsilon_1 - \epsilon^n) \approx -(\beta_2 - S_2 \epsilon_2)^2 / (\epsilon_2 - \epsilon^n) .$$

Como $S_i \ll 1$, é válido pôr esta relação como

$$(\beta_1 - S_1 \epsilon^n)^2 / (\epsilon_1 - \epsilon^n) \approx -(\beta_2 - S_2 \epsilon^n)^2 / (\epsilon_2 - \epsilon^n) .$$

Encontramos então :

$$c_1/c_2 \approx -(\beta_2 - S_2 \epsilon^n) / (\beta_1 - S_1 \epsilon^n) \text{ e } c_3 \approx 0 ,$$

que mostra o caráter não ligante (no-bonding) do orbital do elétron desemparelhado.

Neste cálculo podemos identificar os ϕ_i como :

$$\phi_1 = | \theta > , \quad \phi_2 = | 4s > \text{ e } \phi_3 = (1/2)(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4) .$$

Na espécie II, o orbital é um pouco mais complicado já que $| \theta >$ e $| 4s >$ misturam-se ambos com ϕ_3^{CN} dado anteriormente e com $\phi_4^{CL} = (1/\sqrt{2})(\sigma_5^{CL} + \sigma_6^{CL})$. Então, tomando $\Psi = c_1 \phi_1 + c_2 \phi_2 + c_3 \phi_3 + c_4 \phi_4$, e

considerando que c_4 é pequeno em relação a c_1 e c_2 (já que o cloro_ é pouco covalente perante o CN^-) obtemos :

$$c_3 \approx 0$$

$$c_4 \approx - \{c_1(\beta'_1 - S'_1\epsilon^N)/(\epsilon_4 - \epsilon^N) + c_2(\beta'_2 - S'_2)/(\epsilon_4 - \epsilon^N)\}$$

$$S'_i = \langle \phi_i | \phi_4 \rangle, \beta'_i = \langle \phi_i | h | \phi_4 \rangle,$$

onde os S'_i representam as superposições e os β'_i são os elementos _ cruzados para os orbitais do cloro.

Definindo por teoria das perturbações

$$\lambda_{\theta}^{Cl} = - (\beta'_1 - S'_1\epsilon_1)/(\epsilon_4 - \epsilon_1) \quad \text{e} \quad \lambda_{4s}^{Cl} = - (\beta'_2 - S'_2\epsilon_2)/(\epsilon_4 - \epsilon_2)$$

$$\text{temos :} \quad c_4^2 \approx c_1 \lambda_{\theta}^{Cl} + c_2 \lambda_{4s}^{Cl} .$$

Observe-se que sob a suposição de que a covalência dos CN^- é o termo dominante no orbital molecular,

$$c_1/c_2 \approx - (\beta_2 - S_2\epsilon^N)/(\beta_1 - S_1\epsilon^N) .$$

Parece então lógico supor que c_1 e c_2 irão diferir no sinal. Entre - tanto, supondo o ordenamento convencional, isto é, os lóbulos grandes_ de $|\theta\rangle$ positivos, e o $|4s\rangle$ positivo, temos que $S_1 < 0$ e $S_2 > 0$, e como β_1 pode ser aproximado em primeira ordem de perturbações como

$$\langle \phi_1 | h | \phi_3 \rangle = (S_1/2) (\langle \phi_1 | h | \phi_1 \rangle + \langle \phi_3 | h | \phi_3 \rangle),$$

então espera-se que c_1 e c_2 sejam do mesmo sinal .

Devido a que S'_1 e S'_2 são ambos positivos ou ambos negativos, aparece um reforço e não uma cancelação na estrutura super-hiperfina com os cloros. Isto está em plena coincidência com os dados observados.

Na espécie III os cianetos axiais irão dar uma contribuição maior à covalência do que os equatoriais. Em função de nossa análise espera-se então uma maior redução das ligações mais covalentes, o que está de acordo com a diminuição da relação de 4:1 para a de 2:1 observada.

Note-se que sendo $|\epsilon\rangle$ um B_1b_1 não existem orbitais do metal desta simetria com energias similares, o que leva a que o efeito anterior seja desprezível no caso.

NOTA :

Gostaria de concluir este trabalho com um agradecimento muito especial ao professor Harry B. Gray do " California Institute of Technology ", pois quando uns anos atrás mostrei-lhe os espectros preliminares do composto aqui em estudo, ele me disse : " pelo menos, a primeira vista, eu não sei o que isso possa ser , interprete você ... se puder ". É claro que essa resposta foi um dos meus maiores incentivos !

BIBLIOGRAFIA GERAL

- J.S.Griffith,Transition Metal Ions,Cambridge at the University Press,1964 .
- Satoru Sugano,Lectures Notes on Theory of Multiplets in Crystals-Ligand Field Theory-,1967 .
- J.S.Griffith,The Irreducible Tensor Method for Molecular Symmetry Groups,New Jersey : Prentice-Hall Inc.,1962 .
- A.Aragam,The Principles of Nuclear Magnetism,Oxford at the Clarendon Press,1961 .
- A.Abragam and B.Bleaney,Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions,Oxford University Press,1970 .
- C.P.Poole,Jr and H.A.Farach,The Theory of Magnetic Resonance,Wiley-Interscience,New York,1972 .
- E.P.Wigner,Group Theory and Its Applications to The Quantum Mechanics of Atomic Spectra,Academic Press,New York,1959 .
- A.S.Davydov,Quantum Mechanics,Addison-Wesley Publ.Co.,1965 .
- H.Watanabe,Operator Methods in Ligand Field Theory,Prentice-Hall, New Jersey,1966 .
- R.G.Hayes,ESR of Metal Complexes,editado por Teh Fu Yen, Plenum , New York,1969 .

APÊNDICE I. Cálculo dos Elementos de Matriz dos Operadores C_{θ}^E e C_{ε}^E

Das tabelas A.20 do Griffith (*)

$$\begin{aligned} | A_2 a_2 \rangle &= (1/\sqrt{2}) (C_{\theta}^E | E \varepsilon \rangle - C_{\varepsilon}^E | E \theta \rangle) \\ | E \theta \rangle &= (1/\sqrt{2}) (C_{\varepsilon}^E | E \varepsilon \rangle - C_{\theta}^E | E \theta \rangle) \\ | E \varepsilon \rangle &= (1/\sqrt{2}) (C_{\theta}^E | E \varepsilon \rangle + C_{\varepsilon}^E | E \theta \rangle) \end{aligned} \quad (A)$$

Então :

$$\text{de } \langle E \theta | A_2 a_2 \rangle = 0 \rightarrow \langle \theta | C_{\theta}^E | \varepsilon \rangle = \langle \theta | C_{\varepsilon}^E | \theta \rangle \quad (1)$$

$$\text{de } \langle E \varepsilon | A_2 a_2 \rangle = 0 \rightarrow \langle \varepsilon | C_{\theta}^E | \varepsilon \rangle = \langle \varepsilon | C_{\varepsilon}^E | \theta \rangle \quad (2)$$

$$\text{de } \langle E \varepsilon | E \theta \rangle = 0 \rightarrow \langle \varepsilon | C_{\theta}^E | \theta \rangle = \langle \varepsilon | C_{\varepsilon}^E | \varepsilon \rangle \quad (3)$$

$$\text{de } \langle E \theta | E \varepsilon \rangle = 0 \rightarrow \langle \theta | C_{\theta}^E | \varepsilon \rangle = -\langle \theta | C_{\varepsilon}^E | \theta \rangle \quad (4)$$

$$\text{De (1) e (4)} \rightarrow \langle \theta | C_{\theta}^E | \varepsilon \rangle = \langle \theta | C_{\varepsilon}^E | \theta \rangle = 0 \quad (5)$$

$$\text{Então de (3)} \quad \langle \varepsilon | C_{\varepsilon}^E | \varepsilon \rangle = 0$$

$$\langle E \theta | E \theta \rangle = cte = \langle \theta | C_{\varepsilon}^E | \varepsilon \rangle - \langle \theta | C_{\theta}^E | \theta \rangle = a$$

$$\langle E \varepsilon | E \varepsilon \rangle = cte = \langle \varepsilon | C_{\theta}^E | \varepsilon \rangle + \langle \varepsilon | C_{\varepsilon}^E | \theta \rangle = b$$

$$\text{Então } \langle \theta | C_{\theta}^E | \theta \rangle = \langle \theta | C_{\varepsilon}^E | \varepsilon \rangle + a \quad (6)$$

$$\langle \varepsilon | C_{\theta}^E | \varepsilon \rangle = -\langle \varepsilon | C_{\varepsilon}^E | \theta \rangle + b \quad (7)$$

$$\text{e de (2)} \langle \varepsilon | C_{\theta}^E | \varepsilon \rangle = \langle \varepsilon | C_{\varepsilon}^E | \theta \rangle = b/2$$

$$\text{De } \langle \varepsilon | C_{\varepsilon}^E | \theta \rangle = \langle \theta | C_{\varepsilon}^E | \varepsilon \rangle \text{ entrando em (6) dá}$$

$$(b/2) - \langle \theta | C_{\theta}^E | \theta \rangle = a \rightarrow \langle \theta | C_{\theta}^E | \theta \rangle = (b/2) - a$$

Precisamos mostrar que $a = b$;

$$\text{De } \langle \theta | \theta \rangle - \langle \varepsilon | \varepsilon \rangle = a - b = A \quad (a) \text{ e como}$$

$$\langle \theta | \theta \rangle = \langle \theta | C_4^{x+} C_4^x | \theta \rangle = \langle C_4^x \theta | C_4^x \theta \rangle$$

(*) J.S.Griffith, *The Theory of Transition-Metal Ions*, Cambridge at the University Press, 1964 .

Usando a tabela A.16 de Griffith é :

$$\begin{aligned} \langle \theta | \theta \rangle &= \langle -\{(\theta/2) + (\sqrt{3}/2) \epsilon\} | -\{(\theta/2) + (\sqrt{3}/2) \epsilon\} \rangle \\ &= (1/4) \langle \theta | \theta \rangle + (3/4) \langle \epsilon | \epsilon \rangle \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle \epsilon | \epsilon \rangle &= \langle \epsilon | C_4^{x\dagger} C_4^x | \epsilon \rangle = \langle C_4^x \epsilon | C_4^x \epsilon \rangle \\ &= \langle (-\sqrt{3}/2) \theta + \epsilon/2 | (-\sqrt{3}/2) \theta + \epsilon/2 \rangle \\ &= (3/4) \langle \theta | \theta \rangle + (1/4) \langle \epsilon | \epsilon \rangle \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{então } \langle \theta | \theta \rangle - \langle \epsilon | \epsilon \rangle &= (-1/2) \langle \theta | \theta \rangle + (1/2) \langle \epsilon | \epsilon \rangle \\ &= (-1/2) (\langle \theta | \theta \rangle - \langle \epsilon | \epsilon \rangle) = -A/2 \end{aligned}$$

Comparando com (a) $\rightarrow A = -A/2 \rightarrow A = 0$ e portanto $a = b$ *cqd.*

$$\text{Então } \langle \theta | C_\theta^E | \theta \rangle = -b/2 .$$

C_θ^E	θ	ϵ
θ	$-b/2$	0
ϵ	0	$b/2$

C_ϵ^E	θ	ϵ
θ	0	$b/2$
ϵ	$b/2$	0

Para os estados de simetria T_2 os elementos de matriz podem ser calculados como se segue .

Usando novamente as tabelas A.20 de Griffith :

$$|T_1x\rangle = (-1/2) \{ \sqrt{3} C_\theta^E |T_2\xi\rangle + C_\epsilon^E |T_2\xi\rangle \}$$

$$|T_1y\rangle = (1/2) \{ \sqrt{3} C_\theta^E |T_2\eta\rangle - C_\epsilon^E |T_2\eta\rangle \}$$

$$|T_1z\rangle = C_\epsilon^E |T_2\zeta\rangle$$

Mas $\langle T_2^i | T_1^j \rangle = 0$ para todo $i, j; i=(\xi, \eta, \zeta), j=(x, y, z)$.

Então de

$$\langle \xi | x \rangle = 0 + \sqrt{3} \langle \xi | C_\theta^E | \xi \rangle = - \langle \xi | C_\epsilon^E | \xi \rangle \quad (1)$$

$$\langle \eta | x \rangle = 0 + \sqrt{3} \langle \eta | C_\theta^E | \xi \rangle = - \langle \eta | C_\epsilon^E | \xi \rangle \quad (2)$$

$$\langle \zeta | x \rangle = 0 \rightarrow \sqrt{3} \langle \zeta | C_{\theta}^E | \xi \rangle = - \langle \zeta | C_{\varepsilon}^E | \xi \rangle \quad (3)$$

$$\langle \xi | y \rangle = 0 \rightarrow \sqrt{3} \langle \xi | C_{\theta}^E | \eta \rangle = \langle \xi | C_{\varepsilon}^E | \eta \rangle \quad (4)$$

$$\langle \eta | y \rangle = 0 \rightarrow \sqrt{3} \langle \eta | C_{\theta}^E | \eta \rangle = \langle \eta | C_{\varepsilon}^E | \eta \rangle \quad (5)$$

$$\langle \zeta | y \rangle = 0 \rightarrow \sqrt{3} \langle \zeta | C_{\theta}^E | \eta \rangle = \langle \zeta | C_{\varepsilon}^E | \eta \rangle \quad (6)$$

$$\langle \xi | z \rangle = 0 \rightarrow \langle \xi | C_{\varepsilon}^E | \zeta \rangle = 0$$

$$\langle \eta | z \rangle = 0 \rightarrow \langle \eta | C_{\varepsilon}^E | \zeta \rangle = 0$$

$$\langle \zeta | z \rangle = 0 \rightarrow \langle \zeta | C_{\varepsilon}^E | \zeta \rangle = 0$$

Também das mesmas tabelas

$$C_4^Z | \xi \rangle = - | \eta \rangle$$

$$C_4^Z | \eta \rangle = | \xi \rangle$$

$$C_4^Z | \zeta \rangle = | \zeta \rangle$$

$$C_4^X | \xi \rangle = - | \xi \rangle$$

$$C_4^X | \eta \rangle = - | \zeta \rangle$$

$$C_4^X | \zeta \rangle = | \eta \rangle$$

(B)

$$\langle \xi | C_{\theta}^E | \xi \rangle = \langle \xi | C_4^{Z\dagger} C_{\theta}^E C_4^Z | \xi \rangle = \langle \eta | C_{\theta}^E | \eta \rangle \quad (7)$$

$$\text{já que } C_4^{Z\dagger} C_{\theta}^E C_4^Z = C_{\theta}^E$$

$$\langle \xi | C_{\theta}^E | \eta \rangle = \langle C_4^Z \xi | C_{\theta}^E | C_4^Z \eta \rangle = - \langle \eta | C_{\theta}^E | \xi \rangle$$

$$\text{então } \langle \eta | C_{\theta}^E | \xi \rangle = \langle \xi | C_{\theta}^E | \eta \rangle = 0 \quad (7')$$

$$\langle \xi | C_{\theta}^E | \zeta \rangle = \langle C_4^Z \xi | C_{\theta}^E | C_4^Z \zeta \rangle = - \langle \eta | C_{\theta}^E | \zeta \rangle \quad (8)$$

$$\langle \eta | C_{\theta}^E | \eta \rangle = \langle C_4^Z \eta | C_{\theta}^E | C_4^Z \eta \rangle = \langle \xi | C_{\theta}^E | \xi \rangle = (7) \quad (9)$$

$$\langle \eta | C_{\theta}^E | \zeta \rangle = \langle C_4^Z \eta | C_{\theta}^E | C_4^Z \zeta \rangle = \langle \xi | C_{\theta}^E | \zeta \rangle \quad (10)$$

Vamos supor então que

$$\langle \xi | C_{\theta}^E | \xi \rangle = R$$

em consequência, de (1) $\langle \xi | C_{\varepsilon}^E | \xi \rangle = -R\sqrt{3}$.

Usando agora (7'), de (2) $\langle \eta | C_{\varepsilon}^E | \xi \rangle = 0$

e de (4) $\langle \xi | C_{\varepsilon}^E | \eta \rangle = 0$.

De (7), se $\langle \xi | C_{\theta}^E | \xi \rangle = R \rightarrow \langle \eta | C_{\theta}^E | \eta \rangle = R$

De (8) e (10) $\langle \xi | C_{\theta}^E | \zeta \rangle = \langle \eta | C_{\theta}^E | \zeta \rangle = 0$.

De (5) $\langle \eta | C_{\varepsilon}^E | \eta \rangle = \sqrt{3} \langle \eta | C_{\theta}^E | \eta \rangle = \sqrt{3} R$

Usando outra vez as (B) com C_4^x

das tabelas $C_4^{x\dagger} C_{\theta}^E C_4^x = -2C_{\theta}^E - \sqrt{3} C_4^{x\dagger} C_{\varepsilon}^E C_4^x$

então $\langle \eta | C_4^{x\dagger} C_{\theta}^E C_4^x | \eta \rangle = -2 \langle \eta | C_{\theta}^E | \eta \rangle - \sqrt{3} \langle \eta | C_4^{x\dagger} C_{\varepsilon}^E C_4^x | \eta \rangle$

$$\begin{aligned} \text{ou } \langle \zeta | C_{\theta}^E | \zeta \rangle &= -2 \langle \eta | C_{\theta}^E | \eta \rangle - \sqrt{3} \langle \zeta | C_{\varepsilon}^E | \zeta \rangle \\ &= -2R \end{aligned}$$

O anterior era o último elemento que faltava pois os outros

$\langle \zeta | C_{\theta}^E | \xi \rangle$, $\langle \zeta | C_{\theta}^E | \eta \rangle$, $\langle \zeta | C_{\varepsilon}^E | \xi \rangle$ e $\langle \zeta | C_{\varepsilon}^E | \eta \rangle$ são nulos já que

$\langle i | C_{\varepsilon, \theta}^E | j \rangle = \langle j | C_{\varepsilon, \theta}^E | i \rangle$ devido a que os operadores são

hermitianos. Então, a nossa tabela fica:

C_{θ}^E	ξ	η	ζ	C_{ε}^E	ξ	η	ζ
ξ	R	0	0	ξ	$-R\sqrt{3}$	0	0
η	0	R	0	η	0	$R\sqrt{3}$	0
ζ	0	0	$-2R$	ζ	0	0	0