

5,00

João, Rita e Renan:
2

alma lembrança

os "meus tempos"

Milena

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE FÍSICA

DEPENDÊNCIA DAS INTENSIDADES RAMAN COM
COEFICIENTES DE MISTURA DE UM COMPLEXO
OCTAEDRAL ENVOLVIDO COM LIGAÇÕES TIPO π *

Maria Helena de Azambuja Viccaro

SYS 261785

Dissertação realizada sob a orientação do Dr. Pedro da Rocha Andrade e do Dr. P.J.Viccaro, apresentada ao Instituto de Física da UFRGS em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciências.

2617850
FT33.25.F
V631d

* Trabalho parcialmente financiado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico (BNDE).

Porto Alegre
1975

À memória de
Pedro da Rocha Andrade

AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi iniciado sob a orientação do Dr. Pedro da Rocha Andrade. A ele devo minha iniciação no campo da física teórica. Ao físico e à pessoa que foi, o meu profundo agradecimento.

Ao Dr. P.J. Viccaro, cuja orientação e apoio possibilitou o término deste trabalho, o meu especial agradecimento.

Ao Dr. Paul A. Flinn, pelas sugestões feitas e pelo interesse demonstrado.

A João E. Schmidt, pelo auxílio referente à computação.

A Sergio R. Teixeira, pelos desenhos deste trabalho.

A Luisa Zafaneli, pela boa vontade e eficiência com que datilografou este trabalho.

RESUMO

Apresentamos um estudo teórico sobre espalhamento de luz em complexos octaédrais envolvidos com ligação π , obtendo uma relação explícita entre intensidades Raman e um parâmetro de covalência. Para moléculas do tipo AB_6 , onde A é um íon metálico com configuração eletrônica np^1 , utilizamos a teoria do orbital molecular na aproximação da combinação linear de orbitais atômicos (LCAO), onde o coeficiente de mistura é o parâmetro de covalência. Inserimos as correspondentes funções de onda moleculares na fórmula de Kramers-Heisenberg, obtendo os tensores polarizabilidade e, portanto, as intensidades, como função dos coeficientes de mistura. As integrais de centro múltiplo foram tratadas utilizando a técnica da função α de Löwdin. Os resultados mostram que, nessa situação, as intensidades Raman associadas com todos os modos vibracionais (A_{1g} , E_g , T_{2g}) aumentam com o crescimento da covalência, todos com a mesma dependência com os coeficientes de mistura. Escrevemos a relação obtida de forma a reconhecer as contribuições puramente eletrônicas, devido aos momentos de transição de dipolo elétrico, e as contribuições originadas dos movimentos vibracionais nucleares. Os resultados são comparados com previsões anteriores.

ABSTRACT

We present a theoretical study of light scattering in π bonded octahedral complexes, obtaining an explicit relation between Raman intensities and a covalency parameter. For molecules of type AB_6 , where A is a metallic ion with electronic configuration np^1 , we make use of molecular orbitals in the form of linear combination of atomic orbitals (LCAO) where the admixture coefficient is the covalency parameter. Putting the correspondents molecular wave functions in the Kramers-Heisenberg relation, we obtain the polarizability tensor, and consequently, the intensities, as functions of the admixture coefficients. The multiple center integrals were treated using the Löwdin's α function technique. In this case, the results show that the Raman intensities associated with all normal modes (A_{1g} , E_g , T_{2g}) increase with increasing covalency with the same admixture coefficient dependence. The relation obtained is written in the form of the product of a purely electronic factor, due to the electric moment transitions, and the vibrational perturbation factor. The results are compared with those of previous works.

I N D I C E

I - INTRODUÇÃO	1
II - ESPALHAMENTO RAYLEIGH E RAMAN: INTENSIDADES	4
II.1 Teoria da Polarizabilidade - Tratamento Clássico	4
II.2 Teoria da Polarizabilidade - Tratamento Quântico	7
III - INTENSIDADES RAMAN EM COMPLEXOS OCTAEDRAIS ENVOLVENDO LIGAÇÕES π	18
III.1 Teoria do Orbital Molecular	18
III.2 Momentos de Transição Eletrônica	25
III.3 Modos Normais Raman Ativos	36
III.3.a Modo A_{1g}	39
III.3.b Modo E_g	41
III.3.c Modo T_{2g}	42
IV - APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS	45
V - CONCLUSÕES	55
APÊNDICE	57
REFERÊNCIAS	64

I - INTRODUÇÃO

Foi observado pela primeira vez por Raman o espalhamento da radiação eletromagnética por um sistema de moléculas, onde uma pequena fração de intensidade luminosa (10^{-6} ~ 10^{-7}) experimenta um deslocamento substancial de frequência (Raman & Krishnan, 1928). Esse fenômeno passou a se chamar "Efeito Raman". Krishnan (1971) apresenta um excelente histórico sobre o assunto.

Considerando as vibrações nucleares originadas pela transferência de energia dos elétrons para os núcleos, quando um campo eletromagnético é aplicado a um sistema molecular, Placzek desenvolveu a teoria da polarizabilidade (Pantell & Puthoff, 1969). Expressou essa situação expandindo a polarizabilidade em uma série de Taylor, em termos das coordenadas dos modos normais de vibração dos núcleos. Desse tratamento, infere-se que a polarizabilidade eletrônica na posição de equilíbrio nuclear é responsável pelo espalhamento Rayleigh (sem deslocamento de frequência), enquanto a derivada da polarizabilidade, calculada na posição de equilíbrio nuclear, é responsável pelo espalhamento Raman.

Clássica e quânticamente, a intensidade emitida pelo momento de dipolo elétrico induzido nas moléculas é proporcional ao quadrado do momento de dipolo, sendo então proporcional ao quadrado da polarizabilidade eletrônica. Assim sendo, as intensidades Raman dependem de quanto a polarizabilidade eletrônica varia com o deslocamento

durante a vibração (Pantell & Puthoff, 1969). Foi previsto, assim, que as intensidades Raman dependem do tipo de ligação química, sendo mais fortes para os sistemas com ligação covalente do que para os sistemas com ligação iônica (Woodward & Long, 1949).

A primeira investigação da dependência das intensidades Raman com os coeficientes de mistura de um orbital molecular foi feita recentemente (Andrade & Holz, 1973) para orbitais do tipo σ .

Apresentamos, aqui, um estudo teórico que visa a dependência das intensidades Raman com os coeficientes de mistura de um orbital molecular do tipo π . Utilizando o tratamento quântico da polarizabilidade, escolhemos como funções de onda do sistema molecular as funções que descrevem o orbital molecular do tipo π , em um complexo octaédrico. O íon central tem configuração eletrônica np^1 .

Segundo a teoria do orbital molecular, as funções de onda moleculares contêm coeficientes de mistura que descrevem o grau de covalência da molécula. Utilizando essas funções de onda nos cálculos dos elementos de matriz do tensor polarizabilidade, encontramos uma relação explícita entre a polarizabilidade eletrônica (e, portanto, as intensidades) e os coeficientes de mistura do orbital molecular.

No capítulo II, apresentamos um resumo da teoria dos espalhamentos Rayleigh e Raman, onde expomos o tratamento clássico e quântico. Consideramos que a frequên

cia da luz incidente é muito menor que as frequências de ressonância eletrônica.

No capítulo III, expomos um resumo da teoria do orbital molecular e utilizamos as funções de onda correspondentes a complexos octaedrais envolvidos com ligações do tipo π nos cálculos dos tensores polarizabilidade. Para o espalhamento Raman, determinamos os tensores polarizabilidade para todos os modos vibracionais Raman ativos do nosso modelo, A_{1g} , E_g , T_{2g} , em função dos coeficientes de mistura.

No capítulo IV, apresentamos os resultados obtidos, analisando-os detalhadamente. No capítulo V, apresentamos as conclusões sobre a influência do tipo de ligação química nas intensidades Raman, dentro do modelo considerado.

Os orbitais moleculares, sendo funções policêntricas, geraram integrais de centro-múltiplo nos cálculos dos momentos de transição (envolvidos na determinação dos tensores polarizabilidade). No tratamento dessas integrais, utilizamos a técnica da função α de Löwdin. Essa técnica está apresentada no apêndice, onde calculamos alguns valores dessa função e deduzimos uma propriedade útil para todos os casos de interesse físico.

II - ESPALHAMENTOS RAYLEIGH E RAMAN: INTENSIDADES

Apresentamos, aqui, um resumo da teoria dos espalhamentos Rayleigh e Raman. Na primeira secção apresentamos o ponto de vista clássico, detendo-nos principalmente na polarizabilidade eletrônica, uma vez que esta é o fator determinante nas fórmulas de intensidade. Na segunda secção, passamos ao tratamento quântico, dando a mesma ênfase à polarizabilidade.

II.1 Teoria da Polarizabilidade - Tratamento clássico

Sabemos, da teoria de espalhamento da luz, que uma radiação incidente com frequência ω_0 induz um momento de dipolo elétrico \underline{m} nas moléculas, dado por

$$\underline{m} = \overset{\leftrightarrow}{\alpha} \underline{E}_0 \cos(\omega_0 t) \quad (\text{II-1})$$

onde $\overset{\leftrightarrow}{\alpha}$ é o tensor polarizabilidade eletrônica e \underline{E}_0 é o vetor campo elétrico. Nessa interação da radiação com a matéria, a nuvem eletrônica segue o campo incidente. O momento de dipolo resulta do deslocamento da carga eletrônica com respeito ao núcleo.

A suposição de que os núcleos permanecem estacionários durante este processo não é correta, pois uma parte da energia absorvida pelos elétrons é transferida aos núcleos, devido ao movimento da nuvem eletrônica. Como re-

sultado, os núcleos oscilam ao redor de suas posições de equilíbrio. Os núcleos oscilando, a polarizabilidade eletrônica varia à medida que a configuração nuclear varia, resultado da distorção do ambiente visto pelos elétrons.

Placzek expressou matematicamente essa situação (Pantel & Puthoff, 1969) expandindo a polarizabilidade em uma série de Taylor, em termos das coordenadas Q_a , dos modos normais de vibração dos núcleos:

$$\alpha = \alpha^0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_a}\right)_0 Q_a \cos(\omega_a t) + \dots \quad (\text{II-2})$$

onde α^0 é a polarizabilidade na configuração de equilíbrio nuclear, $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_a}\right)_0$ é a derivada da polarizabilidade calculada na posição de equilíbrio e ω_a é a frequência vibracional dos núcleos, referente ao deslocamento Q_a . Não será considerado, aqui, o movimento rotacional.

Substituindo a eq. (II-2) em (II-1), vem que

$$\begin{aligned} \vec{m} = & \alpha^0 \vec{E}_0 \cos \omega_0 t + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_a}\right)_0 Q_a \vec{E}_0 [\cos(\omega_0 + \omega_a) t + \\ & + \cos(\omega_0 - \omega_a) t] + \dots \end{aligned} \quad (\text{II-3})$$

A média da intensidade total irradiada pelo momento de dipolo induzido é dada (Wilson, Decius & Cross, 1969), por

$$I = \frac{16 \pi^4 \omega^4}{3 c^2} \vec{m}_0^2 \quad (\text{II-4})$$

onde ω é a frequência da luz emitida, m_0 é a amplitude do momento de dipolo induzido, c a velocidade da luz.

A radiação emitida pelo momento de dipolo induzido contém a frequência da luz incidente, que corresponde ao espalhamento sem deslocamento de frequência, ou seja, ao espalhamento Rayleigh. Contém, ainda, frequências que são soma e diferença da frequência da luz incidente e da frequência de vibração, correspondendo a um espalhamento com mudança de frequência, isto é, ao espalhamento Raman.

Como as moléculas vibram, mudanças na polarizabilidade eletrônica levam a momentos de dipolo que dão origem a pares de linhas de emissão, uma linha acima e uma abaixo da frequência de excitação. Cada linha é deslocada pela mesma quantidade, que corresponde à frequência de vibração. É a geração dessas linhas deslocadas que constituem o efeito Raman. A linha de menor frequência é chamada linha Stokes e a de maior frequência de Anti-Stokes.

Vimos, assim, que a polarizabilidade da molécula é responsável pelo espalhamento Rayleigh, enquanto a variação da polarizabilidade durante os movimentos moleculares que é responsável pelo efeito Raman.

As intensidades Raman dependem de quanto a polarizabilidade eletrônica muda com o deslocamento durante a vibração. Qualitativamente, devem, então, depender do tipo de ligação química (Pantell & Puthoff, 1969). Para uma ligação covalente, onde os elétrons de valência estão distribuídos entre os átomos, uma mudança na distância entre os núcleos deve afetar fortemente a polarizabilidade e

letrônica. Na ligação iônica, entretanto, cada elétron está essencialmente sob a influência de um núcleo somente, e a mudança na polarizabilidade eletrônica deve ser pequena.

O tratamento clássico do espalhamento Raman fornece um entendimento básico sobre o fenômeno. Mostra o aparecimento das linhas Stokes e Anti-Stokes e como esses deslocamentos de frequência estão relacionados com as frequências vibracionais das moléculas. Mostra, também, o fenômeno da polarização e que esse é relacionado com a simetria molecular (Herzberg, 1966). Não explica, porém, a observação experimental de que as linhas Stokes são mais intensas do que as Anti-Stokes, pois classicamente

$$\frac{I_{\text{Stokes}}}{I_{\text{Anti-Stokes}}} = \frac{(\omega_o - \omega_a)^4}{(\omega_o + \omega_a)^4} \quad (\text{II-5})$$

que, obviamente, não excede a unidade.

II.2 Teoria da polarizabilidade - Tratamento quântico

Para cada molécula há um grande número de estados possíveis de energia, cada um caracterizado pelos respectivos números quânticos. Em equilíbrio térmico, as moléculas de uma amostra serão distribuídas entre esses possíveis níveis, de acordo com a função de Boltzmann $N_E = N_o e^{-E/kt}$, onde N_E é o número de estados com energia E . Sob a influência de um campo eletromagnético, o número de

moléculas disponíveis para o espalhamento Stokes será maior do que para o Anti-Stokes, por causa do fator de Boltzmann, uma vez que somente moléculas excitadas dão origem ao espalhamento Anti-Stokes.

Na teoria quântica, desprezando movimentos rotacionais, os deslocamentos de frequências das linhas Raman são determinados pela diferença em energia dos níveis vibracionais entre os quais há uma transição.

Consideremos um sistema molecular qualquer, sujeito a um campo elétrico

$$\underline{E}(t) = \underline{E}^- e^{-i\omega_0 t} + \underline{E}^+ e^{i\omega_0 t} \quad (\text{II-6})$$

onde $\underline{E}^- = (\underline{E}^+)^*$ é a amplitude do vetor campo elétrico.

O hamiltoniano do sistema é dado por

$$H = H_0 - \underline{m} \cdot \underline{E}(t) \quad (\text{II-7})$$

onde H_0 é o hamiltoniano do sistema molecular na ausência do campo, \underline{m} é o operador momento de dipolo, $\underline{E}(t)$ o campo elétrico.

A equação de Schrödinger dependente do tempo é:

$$[H_0 - \underline{m} \cdot \underline{E}^- e^{-i\omega_0 t} - \underline{m} \cdot \underline{E}^+ e^{i\omega_0 t}] \psi = i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} \quad (\text{II-8})$$

Considerando os termos que contêm o campo elétrico como uma perturbação, as soluções em primeira ordem são:

$$\Psi_{\ell} = e^{-iE_{\ell}^0 t/\hbar} \left\{ \Psi_{\ell}^0 + \frac{1}{\hbar} \sum_{\rho} \sum_{r} \left[\frac{\langle r | m_{\rho} | \ell \rangle}{\omega_{r\ell} - \omega_0} \Psi_r^0 E_{\rho}^{-} e^{-i\omega_0 t} + \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{\langle r | m_{\rho} | \ell \rangle}{\omega_{r\ell} + \omega_0} \Psi_r^0 E_{\rho}^{+} e^{i\omega_0 t} \right] \right\} \quad (\text{II-9})$$

onde $\Psi_{\ell}^0 e^{-iE_{\ell}^0 t/\hbar}$ são soluções do problema não perturbado, $\hbar\omega_{r\ell} = E_r^0 - E_{\ell}^0$ é a diferença em energia dos estados r, ℓ , não perturbados, m_{ρ} é a ρ -ésima componente do operador momento de dipolo elétrico e \sum_r indica que a soma é sobre os estados $r \neq \ell$.

Para uma componente do operador momento de dipolo elétrico m_{σ} , o momento de transição entre dois estados ℓ, m , é dado por (Born & Huang, 1954):

$$m_{\sigma}(t) = \int \{ \Psi_m^* m_{\sigma} \Psi_{\ell} + \Psi_{\ell}^* m_{\sigma} \Psi_m \} d\tau \quad (\text{II-10})$$

Substituindo-se as funções de onda pela eq. (II-9), com os respectivos índices, para a transição $\ell \rightarrow m$, o momento elétrico pode ser escrito como:

$$m_{\sigma}(t) = \sum_{\rho} [(\alpha_{\sigma\rho})_{\ell m}]^* E_{\rho}^{-} e^{-i(\omega_0 + \omega_{\ell m})t} + \quad (\text{II-11})$$

$$+ \sum_{\rho} (\alpha_{\sigma\rho})_{\ell m} E_{\rho}^{+} e^{i(\omega_0 + \omega_{\ell m})t}$$

onde

$$(\alpha_{\sigma\rho})_{\ell m} = \frac{1}{\hbar} \sum_r \left\{ \frac{\langle \ell | m_{\sigma} | r \rangle \langle r | m_{\rho} | m \rangle}{\omega_{rm} + \omega_0} + \right. \\ \left. + \frac{\langle \ell | m_{\rho} | r \rangle \langle r | m_{\sigma} | m \rangle}{\omega_{r\ell} - \omega_0} \right\} \quad (\text{II-12})$$

sendo que $\sigma, \rho = x, y, z$ referem-se ao sistema de coordenadas fixo à molécula.

Introduzindo a aproximação de Born-Oppenheimer, os movimentos vibracionais e eletrônicos das moléculas são separáveis, e qualquer estado estacionário é designado especificando o estado eletrônico e vibracional da molécula. A função de onda de um estado vibrônico (vibracional e eletrônico), Ψ_m é escrito como

$$\Psi_m = \phi_e(\xi, Q) \phi_j^e(Q) \quad (\text{II-13})$$

onde

$\phi_e(\xi, Q)$ é a função de onda eletrônica para o estado e $\phi_j^e(Q)$ é a função de onda do j -ésimo estado vibracional do estado eletrônico e

ξ é o conjunto completo de coordenadas internas que localizam os elétrons

Q é o conjunto completo de coordenadas internas que localizam os núcleos.

As equações (II-12) e (II-13) expressam o fato da polarizabilidade eletrônica depender parametricamente das coordenadas vibracionais nucleares, o que concorda com a teoria de Placzek (Woodward & Long, 1949). Usando-se o modelo simplificado de Shen (Bloembergen, 1965), chega-se à mesma dependência paramétrica.

Seja o estado vibrônico $l = g i$ (estado fundamental eletrônico g , estado vibracional i), $m = g j$ (estado fundamental eletrônico g , estado vibracional j) $r = v$ (es -

tado eletrônico e, estado vibracional v), cujas funções de onda são dadas pela eq. (II-13), com os índices convenientes. Podemos, então, escrever a eq. (II-12) da seguinte forma (Albrecht, 1961):

$$\begin{aligned}
 (\alpha_{\sigma\rho})_{gi,gj} = & \frac{1}{\hbar} \sum_{ev} \left\{ \frac{(M_{\sigma})_{gi,ev} (M_{\rho})_{ev,gj}}{\omega_{ev,gj} + \omega_0} + \right. \\
 & \left. + \frac{(M_{\rho})_{gi,ev} (M_{\sigma})_{ev,gj}}{\omega_{ev,gi} - \omega_0} \right\}
 \end{aligned} \tag{II-14}$$

onde

$$(M_{\sigma})_{gi,ev} = \int [\phi_g(\xi, Q) \phi_i^g(Q)]^* m_{\sigma} [\phi_e(\xi, Q) \phi_v^e(Q)] d\xi dQ \tag{II-15}$$

Realizando-se a integração formal sobre as coordenadas eletrônicas, fica:

$$(M_{\sigma})_{gi,ev} = \int [\phi_i^g(Q)]^* (P_{\sigma}(Q))_{g,e} \phi_v^e(Q) dQ \tag{II-16}$$

sendo que

$$(P_{\sigma}(Q))_{g,e} = \int \phi_g^*(\xi, Q) m_{\sigma} \phi_e(\xi, Q) d\xi \tag{II-17}$$

A eq. (II-17) é a expressão para o momento de transição eletrônica na configuração nuclear Q. Para realizar a integração sobre as coordenadas nucleares em (II-16), requer-se uma dependência explícita do momento de transição eletrônica com Q.

Albrecht (1960), introduziu a teoria de Herzberg-Teller nos momentos de transição vibrônica. A base da teoria de Herzberg-Teller consiste em tratar o movimento nuclear como uma perturbação na equação eletrônica de Schrödinger. O hamiltoniano do sistema sendo:

$$H^e = H^e(0) + \sum_a \left(\frac{\partial H^e}{\partial Q_a} \right)_0 Q_a \quad (\text{II-18})$$

considerando somente a perturbação em primeira ordem no hamiltoniano. As soluções em primeira ordem da equação de Schrödinger são:

$$\phi_e(\xi, Q) = \phi_e^0 + \sum_s \lambda_{se} \phi_s^0 \quad (\text{II-19})$$

onde $\phi_e^0 = \phi_e(\xi, 0)$ é a função de onda eletrônica na posição de equilíbrio do núcleo,

$$\lambda_{se}^a = \sum_a \frac{h_{se}^a Q_a}{(E_e^0 - E_s^0)} \quad (\text{II-20})$$

$$h_{se}^a = \int \phi_s^{0*} \left(\frac{\partial H^e}{\partial Q_a} \right)_0 \phi_e^0 d\xi \quad (\text{II-21})$$

O índice a refere-se aos modos normais de vibração dos núcleos. As energias referem-se às energias eletrônicas na configuração de equilíbrio nuclear. A soma na eq. (II-19) refere-se a todos os estados eletrônicos diferentes do estado e .

O momento de transição eletrônica pode, em -

tão, ser escrito como:

$$P_{g,e} = P_{g,e}^0 + \sum_s \lambda_{se} P_{g,s}^0 \quad (\text{II-22})$$

e a eq. (II-16), sob substituição das eqs. (II-20) e (II-22), torna-se:

$$(M_\sigma)_{gi,ev} = (P_\sigma)_{g,e}^0 \langle gi|ev\rangle + \sum_{s,a} h_{se}^a (\Delta E_{e,s}^0)^{-1} (P_\sigma)_{g,s}^0 \langle gi|Q_a|ev\rangle \quad (\text{II-23})$$

onde a notação de Dirac é usada para a integração no espaço das coordenadas nucleares e $\Delta E_{e,s}^0 = E_e^0 - E_s^0$. Supondo que as funções de onda são reais pode-se fazer, por exemplo,

$$(P_\sigma)_{e,g}^0 = (P_\sigma)_{g,e}^0 \text{ para todo } \sigma.$$

Fazendo-se as substituições apropriadas de (II-23) em (II-14), temos, em primeira ordem em Q_a :

$$(\alpha_{\sigma\rho})_{gi,gj} = D + F + G \quad (\text{II-24})$$

onde

$$D = \frac{1}{\hbar} \sum_{ev} \left(\frac{1}{\omega_{ev,gj} + \omega_0} + \frac{1}{\omega_{ev,gi} - \omega_0} \right) (P_\sigma)_{g,e}^0 (P_\rho)_{g,e}^0 \quad \times \quad (\text{II-25.a})$$

$$\times \langle gi|ev\rangle \langle ev|gj\rangle$$

$$F = \frac{1}{\hbar} \sum_{ev} \left(\frac{1}{\omega_{ev,gi} - \omega_0} \right) \sum_{s,a} \frac{\hbar s e}{\Delta E_{e,s}^0} \{ (P_\sigma)_{g,e}^0 (P_\rho)_{g,s}^0 \times$$

$$\times \langle gj|ev \rangle \langle ev|Q_a|gi \rangle + (P_\rho)_{g,e}^0 (P_\sigma)_{g,s}^0 \langle gi|ev \rangle \langle ev|Q_a|gj \rangle \}$$

(II-25.b)

$$G = \frac{1}{\hbar} \sum_{ev} \left(\frac{1}{\omega_{ev,gj} + \omega_0} \right) \sum_{s,a} \frac{\hbar s e}{\Delta E_{e,s}^0} \{ (P_\sigma)_{g,e}^0 (P_\rho)_{g,s}^0 \times$$

$$\times \langle gi|ev \rangle \langle ev|Q_a|gj \rangle + (P_\rho)_{g,e}^0 (P_\sigma)_{g,s}^0 \langle gj|ev \rangle \langle ev|Q_a|gi \rangle \}$$

(II-25.c)

Consideraremos somente o efeito Raman ordinário, onde a frequência incidente ω_0 é muito menor que as frequências de ressonância eletrônica. Com $\omega_0 \ll \omega_{ev,gi}$, pode-se substituir $\omega_{ev,gi}$ por $\omega_{e,g} = \frac{1}{\hbar} (E_e^0 - E_g^0) = \omega_e$. Para um dado estado eletrônico e , é possível, então, aplicar em (II-25) a regra de soma da mecânica quântica

$$\sum_v \langle gi|ev \rangle \langle ev|gj \rangle = \langle gi|gj \rangle = \delta_{i,j} \quad (\text{II-26.a})$$

Tomando as funções de onda vibracionais como as funções de onda de um oscilador harmônico

$$\sum_v \langle gi|ev \rangle \langle ev|Q_a|gj \rangle = \sum_v \langle gj|ev \rangle \langle ev|Q_a|gi \rangle = \langle gi|Q_a|gj \rangle =$$

$$\begin{cases} 0 & , \text{ se } n_a^j \neq n_a^i \pm 1 \\ \sqrt{(n_a^i + 1)\hbar/8\pi^2\omega_a} & , \text{ se } n_a^j = n_a^i + 1 \\ \sqrt{n_a^i \hbar/8\pi^2\omega_a} & , \text{ se } n_a^j = n_a^i - 1 \end{cases} \quad (\text{II-26.b})$$

onde:

n_a^i : número quântico do i -ésimo estado vibracional no modo normal de vibração a

ω_a : frequência característica do a -ésimo modo normal de vibração

Substituindo-se (II-26.a) e (II-26.b) nas eqs. (II-25) e rearranjando os termos, chega-se a:

$$(\alpha_{\sigma\rho})_{gi,gj} = D' + F' \quad (\text{II-27})$$

onde

$$D' = \frac{1}{\hbar^2} \sum_e \left(\frac{2\omega_e}{\omega_e^2 - \omega_0^2} \right) (P_\sigma)_g^0 (P_\rho)_g^0 \cdot \delta_{i,j} \quad (\text{II-28.a})$$

$$F' = \frac{-2}{\hbar^2} \sum_{\substack{e,s \\ s>e}} \sum_a \frac{(\omega_e \omega_s + \omega_0^2)}{(\omega_e^2 - \omega_0^2)(\omega_s^2 - \omega_0^2)} h_{s,e}^a \{ (P_\sigma)_g^0 (P_\rho)_g^0 + (P_\sigma)_g^0 (P_\rho)_g^0 \} + \quad (\text{II-28.b})$$

$$+ (P_\sigma)_g^0 (P_\rho)_g^0 \} \langle gi | Q_a | gj \rangle$$

Se uma molécula, inicialmente em um estado vibrônico ℓ , é perturbada por uma luz incidente de frequência ω_0 (não próxima das frequências de ressonância) e intensidade I_0 , de maneira a causar uma transição para o estado vibrônico m , a frequência da luz espalhada é $\omega = \omega_0 + \omega_{\ell m}$ ($\omega_{\ell m} = \omega_\ell - \omega_m$). A média sobre todas as orientações da molécula, da intensidade total da luz espalhada (em ângulo sólido de 4π) é dada por (Albrecht, 1961); (Albrecht & Hutley, 1971):

$$I_{\ell m} = \frac{2^3 \pi}{3^2 c^4} I_0 (\omega_0 + \omega_{\ell m})^4 \sum_{\sigma, \rho} |(\alpha_{\sigma \rho})_{\ell m}|^2 \quad (\text{II-29})$$

com $I_{\ell m}$ dado em fôtons.seg⁻¹ e I_0 em fluxo de fôtons-seg⁻¹.cm⁻².

Como vimos, os elementos de matriz do tensor polarizabilidade para os espalhamentos Rayleigh e Raman são separáveis se a frequência do campo incidente não é próxima das frequências de ressonância. Podemos, então, investigar separadamente as intensidades Rayleigh e Raman.

O primeiro termo da eq. (II-27), D' , é nulo quando $i \neq j$. É, então, responsável pelo espalhamento Rayleigh. O segundo termo, F' , é o responsável pelo espalhamento Raman com transições fundamentais, pois $n_a^j = n_a^i \pm 1$. No desenvolvimento da teoria consideramos somente essas transições, que são as predominantes no efeito Raman. Para o espalhamento Raman com transições "overtone" e "combination" é necessário considerar termos de maior ordem na expansão do hamiltoniano (II-18).

Analisando o termo F' , vemos que uma condição necessária para que esse não se anule é que $n_a^j = n_a^i + 1$. A integral no espaço das coordenadas nucleares em (II-28.b) tem, então, os possíveis valores dados por (II-26.b). Para $n_a^j = n_a^i + 1$, o espalhamento causa uma transição do estado vibracional i , com número quântico n_a^i , para um estado vibracional j com número quântico acrescido de uma unidade. Isso significa que houve uma transição para um estado com energia vibracional maior do que a energia do estado vibracional inicial. Esse caso refere-se à linha Stokes. Para

$n_a^j = n_a^i - 1$, temos a linha Anti-Stokes.

A condição $n_a^j = n_a^i \pm 1$ é necessária, mas não suficiente para F' ser diferente de zero. Em (II-28.b), os termos $(P)_{g,e}^0$ e $(P)_{g,s}^0$ devem ser não nulos. Requer-se, então, que as transições eletrônicas de dipolo elétrico para os estados "e" e "s" sejam permitidas. Com o auxílio da teoria de grupos, pode-se selecionar essas transições permitidas, fazendo o produto direto das representações $\Gamma_g \times \Gamma_\rho \times \Gamma_e$, etc, que deve conter a representação totalmente simétrica.

Outra condição necessária para que F' seja diferente de zero, é que h_{se}^a não seja nulo. Em termos da teoria de grupos isso significa que o produto direto $\Gamma_s \times \Gamma_H' \times \Gamma_e$ deve conter a representação totalmente simétrica. Γ_H' é o símbolo utilizado para designar a representação irreduzível de $(\frac{\partial H^e}{\partial Q_a})_0$. No espaço dos núcleos, Q_a é uma base para a mesma representação que $(\frac{\partial H^e}{\partial Q_a})_0$ é no espaço dos elétrons. Então, se Γ_a é o símbolo que designa a representação irreduzível para o a-ésimo modo normal de vibração, $\Gamma_s \times \Gamma_a \times \Gamma_e$ deve conter a representação totalmente simétrica. Essa condição é satisfeita se Γ_a corresponde a pelo menos uma das representações $\Gamma_x^2, \Gamma_y^2, \Gamma_z^2, \Gamma_{xy}, \Gamma_{xz}, \Gamma_{yz}$. Essas condições formam as regras de seleção para o efeito Raman.

III - INTENSIDADES RAMAN EM COMPLEXOS OCTAEDRAIS ENVOLVENDO LIGAÇÕES π

Vamos, agora, aplicar a teoria apresentada na secção 2 do capítulo II deste trabalho. Até o presente momento nada explícito foi dito sobre as funções de onda envolvidas no tratamento quântico dos espalhamentos considerados. A nossa intenção é utilizar a teoria do orbital molecular, onde os coeficientes de mistura descrevem o grau de covalência na ligação entre os orbitais atômicos. Trabalharemos com os orbitais do tipo π em um complexo octaedral. Na secção 1 apresentamos um resumo da teoria do orbital molecular, escolhendo as funções de onda apropriadas. Nas secções 2 e 3 aplicamos essas funções de onda no tratamento quântico da polarizabilidade.

III.1 Teoria do Orbital Molecular

Um orbital atômico é uma função de onda que descreve a amplitude da densidade de probabilidade espacial para um único elétron ligado ao núcleo de um átomo. Um orbital molecular, analogamente, é uma função de onda que descreve a amplitude da densidade de probabilidade espacial para um único elétron ligado a um conjunto de núcleos que constituem o sistema de referência da molécula.

A diferença entre um orbital molecular e um orbital atômico é que o orbital molecular é policêntrico ,

enquanto o atômico é monocêntrico. Para construir as funções de onda convenientes para um complexo, o método LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals) é usualmente empregado. Os orbitais moleculares são da forma (Ballhausen, 1962):

$$\Psi_{\text{M.O.}} = \Psi(\Gamma) + \sum_i a_i \psi_i \quad (\text{III-1})$$

onde $\Psi(\Gamma)$ é uma função de onda do átomo central que se transforma no grupo de ponto molecular segundo a representação irredutível Γ e $\sum_i a_i \psi_i$ é uma combinação linear das funções de onda ligantes que se transformam segundo a mesma representação irredutível Γ .

Para ilustração, consideremos os orbitais atômicos de dois átomos, A e B, cuja interação causa uma sobreposição das funções de onda ψ_A e ψ_B , formando um orbital molecular (Figgis, 1967):

$$\psi^b = N^b (\psi_A + \lambda \psi_B) \quad (\text{III-2})$$

ψ^b é o orbital molecular ligante, N^b o coeficiente de normalização e λ o coeficiente de mistura, um número positivo menor que a unidade. Sendo os orbitais atômicos normalizados, vem que:

$$N^b = (1 + 2\lambda S + \lambda^2)^{-1/2} \quad (\text{III-3})$$

para a função de onda molecular normalizada. S é a integral de overlap:

$$S = \langle \psi_A | \psi_B \rangle \quad (\text{III-4})$$

O correspondente orbital anti-ligante é:

$$\psi^a = N^a (\psi_B - \lambda \psi_A) \quad (\text{III-5})$$

com

$$N^a = (1 - 2\lambda S + \lambda^2)^{-1/2} \quad (\text{III-6})$$

Sendo H o hamiltoniano que inclui o potencial dos dois núcleos, E_A e E_B as energias dos orbitais atômicos ψ_A e ψ_B , e

$$\beta = \langle \psi_A | H | \psi_B \rangle$$

as energias correspondentes aos orbitais moleculares ψ^b e ψ^a são:

$$E^b = E_A + 2\lambda\beta + \lambda^2 E_B \quad (\text{III-7})$$

$$E^a = E_B - 2\lambda\beta + \lambda^2 E_A$$

De (III-7), vemos que os orbitais moleculares ligante e anti-ligante têm energias aproximadamente com igual separação (acima e abaixo, respectivamente) da média das energias dos orbitais dos átomos separados A e B. Se λ é muito pequeno, os orbitais moleculares ψ^b e ψ^a são as funções de onda quase puras ψ_A e ψ_B respectivamente. Isso

significa que praticamente não há mistura dos orbitais atômicos nos orbitais moleculares. Nesse caso, as energias E^b e E^a são muito próximas às energias E_A e E_B dos átomos separados A e B, o que está associado ao fato de que, para uma sobreposição nula, a energia de covalência é nula.

Consideremos os orbitais moleculares para um complexo octaedral contendo um íon metálico com configuração eletrônica np^1 .

Para achar as propriedades de transformação dos orbitais do átomo central, em simetria octaedral, é necessário aplicar as operações de simetria do grupo O_h . O sistema de coordenadas para um complexo octaedral é mostrado na Fig. 1. Os orbitais que se misturam sob as operações de simetria são os conjuntos: (s) , (p_x, p_y, p_z) , $(dz^2, d_{x^2-y^2})$, (d_{xz}, d_{yz}, d_{xy}) . Comparando os traços das matrizes de transformação desses orbitais com a tabela de caracteres do grupo O_h (Ballhausen & Gray, 1965), os orbitais (s) se transformam segundo a representação irreduzível a_{1g} , (p_x, p_y, p_z) como t_{1u} , $(d_{x^2-y^2}, d_z^2)$ como e_g , (d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}) como t_{2g} .

Uma vez determinadas as propriedades de transformação dos orbitais do átomo central, o próximo passo é achar as combinações lineares dos orbitais ligantes ns e np . Os orbitais σ são ns e np_z e os orbitais π são np_x e np_y (Fig. 1). Consideraremos aqui somente os orbitais π .

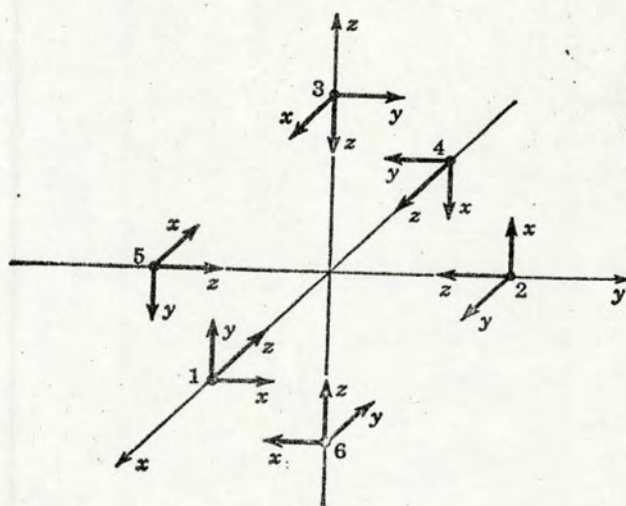


Fig. 1 - Sistema de coordenadas para um complexo octaedral. As ligações σ e π aparecem simbolizadas pelos sistemas de coordenadas dos ligantes. Todas as ligações σ são descritas pelas coordenadas z e as ligações π pelas coordenadas x e y .

Por inspeção e pela condição de que a combinação linear dos orbitais ligantes devem se transformar segundo a mesma representação irredutível Γ dos orbitais do átomo central, os orbitais moleculares π são dados pelas combinações, conforme a tabela 1 (Ballhausen, 1962):

TABELA 1 - Possíveis combinações para orbitais do tipo π , com simetria O_h .

Representação	Átomo Central	Orbitais -Ligantes
t_{1u}	p_x	$\frac{1}{2}(p_{\pi 3x} + p_{\pi 2y} - p_{\pi 5x} - p_{\pi 6y})$
	p_y	$\frac{1}{2}(p_{\pi 1x} + p_{\pi 3y} - p_{\pi 6x} - p_{\pi 4y})$
	p_z	$\frac{1}{2}(p_{\pi 2x} + p_{\pi 1y} - p_{\pi 4x} - p_{\pi 5y})$
t_{2g}	d_{xz}	$\frac{1}{2}(p_{\pi 3x} + p_{\pi 1y} + p_{\pi 4x} + p_{\pi 6y})$
	d_{yz}	$\frac{1}{2}(p_{\pi 2x} + p_{\pi 3y} + p_{\pi 6x} + p_{\pi 5y})$
	d_{xy}	$\frac{1}{2}(p_{\pi 1x} + p_{\pi 2y} + p_{\pi 5x} + p_{\pi 4y})$

O diagrama dos orbitais moleculares para ligações π é dado (Figgis, 1967) pela Fig. 2:

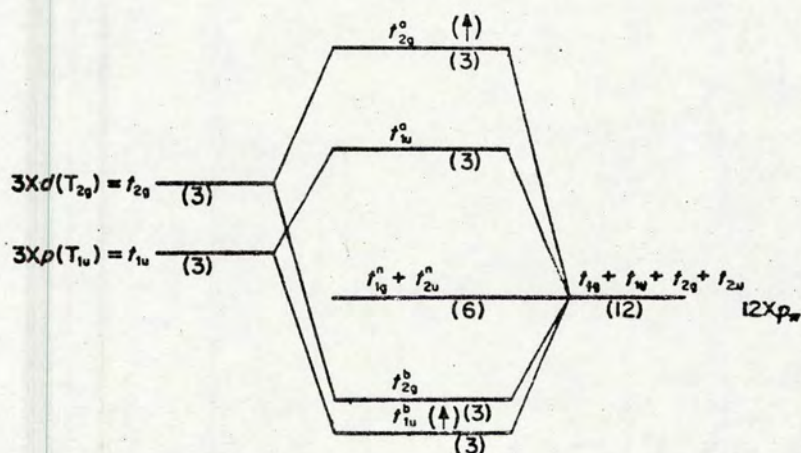


Fig. 2 - Diagrama dos orbitais moleculares em um complexo octaedral. Somente os orbitais envolvidos com ligação π são mostrados.

Não há orbitais, dos metais considerados, com simetria t_{1g} e t_{2u} . Os orbitais t_{1g} e t_{2u} são não-ligantes no complexo. Os orbitais moleculares são representados pelas seguintes funções de onda:

$$t_{1u}^b = N_{T_{1u}}^b \begin{cases} p_x + \lambda 2^{-1} (p_{\pi 3x} + p_{\pi 2y} - p_{\pi 5x} - p_{\pi 6y}) & (1) \quad (\text{III-8.a}) \\ p_y + \lambda 2^{-1} (p_{\pi 1x} + p_{\pi 3y} - p_{\pi 6x} - p_{\pi 4y}) & (2) \\ p_z + \lambda 2^{-1} (p_{\pi 2x} + p_{\pi 1y} - p_{\pi 4x} - p_{\pi 5y}) & (3) \end{cases}$$

$$t_{2g}^b = N_{T_{2g}}^b \begin{cases} d_{xy} + \lambda ' 2^{-1} (p_{\pi 1x} + p_{\pi 2y} + p_{\pi 5x} + p_{\pi 4y}) & (1) \quad (\text{III-8.b}) \\ d_{yz} + \lambda ' 2^{-1} (p_{\pi 2x} + p_{\pi 3y} + p_{\pi 6x} + p_{\pi 5y}) & (2) \\ d_{zx} + \lambda ' 2^{-1} (p_{\pi 3x} + p_{\pi 1y} + p_{\pi 4x} + p_{\pi 6y}) & (3) \end{cases}$$

$$t_{2g}^a = N_{T_{2g}}^a \begin{cases} \lambda ' d_{xy} - 2^{-1} (p_{\pi 1x} + p_{\pi 2y} + p_{\pi 5x} + p_{\pi 4y}) & (1) \quad (\text{III-8.c}) \\ \lambda ' d_{yz} - 2^{-1} (p_{\pi 2x} + p_{\pi 3y} + p_{\pi 6x} + p_{\pi 5y}) & (2) \\ \lambda ' d_{zx} - 2^{-1} (p_{\pi 3x} + p_{\pi 1y} + p_{\pi 4x} + p_{\pi 6y}) & (3) \end{cases}$$

$$t_{1u}^a = N_{T_{1u}}^a \begin{cases} \lambda p_x - 2^{-1} (p_{\pi 3x} + p_{\pi 2y} - p_{\pi 5x} - p_{\pi 6y}) & (1) \quad (\text{III-8.d}) \\ \lambda p_y - 2^{-1} (p_{\pi 1x} + p_{\pi 3y} - p_{\pi 6x} - p_{\pi 4y}) & (2) \\ \lambda p_z - 2^{-1} (p_{\pi 2x} + p_{\pi 1y} - p_{\pi 4x} - p_{\pi 5y}) & (3) \end{cases}$$

onde

$$\begin{aligned} N_{T_{1u}}^b &= (1 + 2\lambda S_1 + \lambda^2)^{-1/2} \\ N_{T_{1u}}^a &= (1 - 2\lambda S_1 + \lambda^2)^{-1/2} \\ N_{T_{2g}}^b &= (1 + 2\lambda ' S_2 + \lambda ' 2)^{-1/2} \\ N_{T_{2g}}^a &= (1 - 2\lambda ' S_2 + \lambda ' 2)^{-1/2} \end{aligned} \quad (\text{III-8.e})$$

$$S_1 = \langle p_{x,y,z} | 2^{-1} (p_{\pi 3,1,2x} + p_{\pi 2,3,1y} - p_{\pi 5,6,4x} - p_{\pi 6,4,3y}) \rangle$$

$$S_2 = \langle d_{xy,yz,zx} | 2^{-1} (p_{\pi 1,2,3x} + p_{\pi 2,3,1y} + p_{\pi 5,6,4x} + p_{\pi 4,5,6y}) \rangle$$

III.2 Momentos de Transição Eletrônica

Com as funções de onda eletrônicas dadas pelas eqs. (III-8), podemos extrair a dependência da polarizabilidade eletrônica com os coeficientes de mistura λ , dos orbitais moleculares envolvidos com ligações do tipo π . Como podemos ver pelas equações (II-28.a) e (II-28.b), os fatores contribuintes nessa dependência com os coeficientes de mistura são os momentos de transição eletrônica, na configuração de equilíbrio nuclear. Para os espalhamentos Raman, outro fator contribuinte é a energia de perturbação por unidade de deslocamento do a -ésimo modo normal devido à mistura dos estados eletrônicos, na configuração de equilíbrio, sob perturbação vibracional ($h_{s,e}^a$).

Procedemos, primeiramente, à análise dos momentos de transição eletrônica, na configuração de equilíbrio nuclear. A regra de seleção para transições de dipolo elétrico permite transições apenas entre estados de paridade oposta, pois o operador momento de dipolo elétrico ($e \vec{r}$) tem paridade ímpar.

Em termos da teoria de grupo, significa que o produto direto das representações dos estados eletrônicos envolvidos, com a representação do operador momento de dipolo elétrico (T_{1u}), ou seja, $\Gamma_s \times T_{1u} \times \Gamma_e$, deve conter

o modo totalmente simétrico A_{1g} . Os índices "s", "e" designam os estados eletrônicos envolvidos. Essa regra de seleção exclui as integrais nulas, por considerações de paridade, mas não significa que as integrais não excluídas sejam necessariamente diferentes de zero.

Para o nosso problema, então, as transições de dipolo permitidas são (ver Fig. 2): $t_{1u}^b \rightarrow t_{2g}^b$; $t_{1u}^b \rightarrow t_{2g}^a$; $t_{2g}^b \rightarrow t_{1u}^a$. Os estados t_{1u} e t_{2g} são três vezes degenerados. Para cada transição temos, em realidade, nove integrais a calcular, sendo elas dos tipos:

$$(P)_{t_{1u}^b, t_{2g}^b}^0 = e \langle t_{1u}^b(i) | \vec{r} | t_{2g}^b(j) \rangle \quad (\text{III-9.a})$$

$$(P)_{t_{1u}^b, t_{2g}^a}^0 = e \langle t_{1u}^b(i) | \vec{r} | t_{2g}^a(j) \rangle \quad (\text{III-9.b})$$

$$(P)_{t_{2g}^b, t_{1u}^a}^0 = e \langle t_{2g}^b(i) | \vec{r} | t_{1u}^a(j) \rangle \quad (\text{III-9.c})$$

onde e é a carga eletrônica e os índices $i = 1, 2, 3$; $j = 1, 2, 3$, com as funções de onda dos estados t_{1u} e t_{2g} dados pelas eqs. (III-8).

Para cada eq. (III-9) há nove momentos de transição eletrônica, considerando todas as permutações de i e j .

As integrais (III-9) são realizadas, obviamente, no espaço das coordenadas dos elétrons.

Ao substituirmos as funções (III-8) nas integrais (III-9), deparamos com integrais de centro-múltiplo,

pois o orbital molecular é composto de funções de onda do átomo central, que se referem ao sistema de coordenadas fixo ao átomo central, e de funções de onda dos ligantes, centradas em sistemas de referências próprios dos ligantes (ver Fig. 1). Assim, na eq. (III-9.a), p.e., temos integrais do tipo:

$$\langle p_x + 2^{-1}\lambda (p_{\pi 3x} + p_{\pi 2y} - p_{\pi 5x} - p_{\pi 6y}) | \hat{r} | d_{xy} + 2^{-1}\lambda (p_{\pi 1x} + p_{\pi 2y} + p_{\pi 5x} + p_{\pi 4y}) \rangle$$

(III-10)

As funções p_x , d_{xy} referem-se ao sistema de coordenadas do átomo central e as funções $p_{\pi B}$ são funções de onda dos ligantes B, com referência aos sistemas de coordenadas B. Assim, a eq. (III-10) contém uma integral de um centro (referente ao sistema de coordenadas do átomo central) e várias integrais de centro-múltiplo.

No cálculo das integrais de centro-múltiplo, fizemos transferências de centros utilizando a técnica da função α , de Löwdin. Essa técnica consiste, essencialmente, na expansão dos orbitais atômicos centrados em B em termos de harmônicos esféricos medidos em outro centro A. Esse assunto está tratado em detalhes no Apêndice.

As funções p e d , utilizadas no nosso problema, são:

$$\begin{aligned}
 p_x &= -\frac{1}{\sqrt{2}} f_{n1}(r) \left[Y_1^1(\theta, \phi) - Y_1^{-1}(\theta, \phi) \right] \\
 p_y &= \frac{i}{\sqrt{2}} f_{n1}(r) \left[Y_1^1(\theta, \phi) + Y_1^{-1}(\theta, \phi) \right] \\
 p_z &= f_{n1}(r) Y_1^0(\theta, \phi) \\
 & \hspace{20em} \text{(III-11)} \\
 d_{xy} &= -\frac{i}{\sqrt{2}} f_{n2}(r) \left[Y_2^2(\theta, \phi) - Y_2^{-2}(\theta, \phi) \right] \\
 d_{yz} &= \frac{i}{\sqrt{2}} f_{n2}(r) \left[Y_2^1(\theta, \phi) + Y_2^{-1}(\theta, \phi) \right] \\
 d_{zx} &= -\frac{1}{\sqrt{2}} f_{n2}(r) \left[Y_2^1(\theta, \phi) - Y_2^{-1}(\theta, \phi) \right]
 \end{aligned}$$

onde $f_{nl}(r)$ é a parte radial da função de onda e $Y_\ell^m(\theta, \phi)$ são os harmônicos esféricos, n e m são os números quânticos (eletrônico, orbital, magnético). Para a transferência de centro das funções de onda dos ligantes, segundo a técnica da função α , requer-se uma expansão do tipo (ver Apêndice):

$$f_{NL}(R) Y_L^M(\theta_B, \phi_B) = \sum_\ell \left(\frac{1}{R}\right) \alpha_\ell(NLM | d, r) Y_\ell^M(\theta_B, \phi_B) \quad \text{(III-12)}$$

R, θ_B, ϕ_B refere-se ao sistema de coordenadas próprio do ligante B

$N; L; M$: números quânticos da função de onda no sistema de coordenadas B

r, θ_B, ϕ_B refere-se ao sistema de coordenadas centrado em A, com eixo z colinear ao eixo z do sistema de coordenadas do ligante B, conforme a Fig. A.1 do Apêndice.

Como no sistema de coordenadas com as variáveis r, θ_B, ϕ_B os eixos não coincidem com os eixos do sistema de coordenadas ligado ao átomo central, como podemos ver pela Fig. 1, é necessário realizar rotações (Sharma, Das & Orbach, 1967) para cada ligante. Essas rotações são expressas pela equação (Rose, 1957):

$$Y_{\ell}^M(\theta_B, \phi_B) = \sum_m D_{mM}^{\ell}(\alpha_B, \beta_B, \gamma_B) Y_{\ell}^m(\theta, \phi) \quad (\text{III-13})$$

r, θ, ϕ são as coordenadas do átomo central

D_{mM}^{ℓ} são os elementos da matriz de rotação (Tinkham, 1964)

$\alpha_B, \beta_B, \gamma_B$ são os ângulos de Euler da rotação indicada

Substituindo-se (III-13) em (III-12), a fórmula final para a transferência de centro fica:

$$f_{NL}(R) Y_L^M(\theta_B, \phi_B) = \sum_{\ell} \sum_m \left(\frac{1}{r}\right) \alpha_{\ell} (NLM|d, r) D_{mM}^{\ell}(\alpha_B, \beta_B, \gamma_B) Y_{\ell}^m(\theta, \phi) \quad (\text{III-14})$$

Realizamos essa transformação para cada ligante. Sendo as funções de onda dos ligantes funções $p, L=1, M=0, \pm 1$. Cortamos a série da eq. (III-14) em $\ell=2$, baseando essa aproximação no fato de que o complexo AB_6 do presente problema não considera orbitais com $\ell > 2$. A expansão até $\ell=2$ deve, então, descrever em boa aproximação as funções de onda dos ligantes em relação ao sistema central de coordenadas.

Utilizando as equações (III-11) e (III-14), com os valores convenientes de $\alpha_B, \beta_B, \gamma_B$ para cada ligante, obtivemos as funções de onda dos ligantes como "são vistas"

do sistema central de coordenadas. Esses resultados são mostrados na Tabela 2.

TABELA 2 - Funções de onda dos ligantes de um complexo octaédrico, no sistema de referência do átomo central.

Ligante	Função de onda, em função das coordenadas do átomo central
1	$P_{\pi 1x} = -\frac{i}{\sqrt{2} r} \left[-\alpha_1 (N_{11} d, r) \left(Y_1^1(\theta, \phi) + Y_1^{-1}(\theta, \phi) \right) + \alpha_2 (N_{11} d, r) \left(Y_2^2(\theta, \phi) - Y_2^{-2}(\theta, \phi) \right) \right]$
	$P_{\pi 1y} = -\frac{1}{\sqrt{2} r} \left[-\alpha_1 (N_{11} d, r) \sqrt{2} Y_1^0(\theta, \phi) + \alpha_2 (N_{11} d, r) \left(Y_2^1(\theta, \phi) - Y_2^{-1}(\theta, \phi) \right) \right]$
2	$P_{\pi 2x} = \frac{1}{\sqrt{2} r} \left[\alpha_1 (N_{11} d, r) \sqrt{2} Y_1^0(\theta, \phi) + \alpha_2 (N_{11} d, r) i \left(Y_2^1(\theta, \phi) + Y_2^{-1}(\theta, \phi) \right) \right]$
	$P_{\pi 2y} = \frac{i}{\sqrt{2} r} \left[\alpha_1 (N_{11} d, r) i \left(Y_1^1(\theta, \phi) - Y_1^{-1}(\theta, \phi) \right) - \alpha_2 (N_{11} d, r) \left(Y_2^2(\theta, \phi) - Y_2^{-2}(\theta, \phi) \right) \right]$

Ligante	Função de onda, em função das coordenadas do átomo central
3	$P_{\pi 3x} = \frac{-1}{\sqrt{2} r} \left[\alpha_1 (N11 d,r) \left(Y_1^1(\theta, \phi) - Y_1^{-1}(\theta, \phi) \right) + \alpha_2 (N11 d,r) \left(Y_2^1(\theta, \phi) - Y_2^{-1}(\theta, \phi) \right) \right]$
	$P_{\pi 3y} = \frac{i}{\sqrt{2} r} \left[\alpha_1 (N11 d,r) \left(Y_1^1(\theta, \phi) + Y_1^{-1}(\theta, \phi) \right) + \alpha_2 (N11 d,r) \left(Y_2^1(\theta, \phi) + Y_2^{-1}(\theta, \phi) \right) \right]$
4	$P_{\pi 4x} = \frac{-1}{\sqrt{2} r} \left[\alpha_1 (N11 d,r) \sqrt{2} Y_1^0(\theta, \phi) + \alpha_2 (N11 d,r) \left(Y_2^1(\theta, \phi) - Y_2^{-1}(\theta, \phi) \right) \right]$
	$P_{\pi 4y} = \frac{-i}{\sqrt{2} r} \left[\alpha_1 (N11 d,r) \left(Y_1^1(\theta, \phi) + Y_1^{-1}(\theta, \phi) \right) + \alpha_2 (N11 d,r) \left(Y_2^2(\theta, \phi) - Y_2^{-2}(\theta, \phi) \right) \right]$
5	$P_{\pi 5x} = \frac{-1}{\sqrt{2} r} \left[-\alpha_1 (N11 d,r) \left(Y_1^1(\theta, \phi) - Y_1^{-1}(\theta, \phi) \right) + \alpha_2 (N11 d,r) i \left(Y_2^2(\theta, \phi) - Y_2^{-2}(\theta, \phi) \right) \right]$
	$P_{\pi 5y} = \frac{i}{\sqrt{2} r} \left[\alpha_1 (N11 d,r) i \sqrt{2} Y_1^0(\theta, \phi) + \alpha_2 (N11 d,r) \left(Y_2^1(\theta, \phi) + Y_2^{-1}(\theta, \phi) \right) \right]$

Ligante	Função de onda, em função das coordenadas do átomo central
	$p_{\pi 6x} = -\frac{i}{\sqrt{2} r} \left[\alpha_1(N11 d,r) \left(Y_1^1(\theta, \phi) + Y_1^{-1}(\theta, \phi) \right) - \right. \\ \left. - \alpha_2(N11 d,r) \left(Y_2^1(\theta, \phi) + Y_2^{-1}(\theta, \phi) \right) \right]$
6	$p_{\pi 6y} = \frac{-1}{\sqrt{2} r} \left[-\alpha_1(N11 d,r) \left(Y_1^1(\theta, \phi) - Y_1^{-1}(\theta, \phi) \right) + \right. \\ \left. + \alpha_2(N11 d,r) \left(Y_2^1(\theta, \phi) - Y_2^{-1}(\theta, \phi) \right) \right]$

onde as funções $\alpha_\rho(NLM|d,r)$ que aparecem são dadas no Apêndice.

Tendo, assim, as funções de onda dos ligantes como funções das variáveis do sistema de coordenadas do átomo central, as integrais do tipo da eq. (III-10) reduzem-se a somas de integrais de um centro. Procedemos, então, ao cálculo dos momentos de transição eletrônica conforme as eqs. (III-9), com as funções t_{1u} e t_{2g} correspondentes, eqs. (III-8), e com as funções de onda dos ligantes dadas na Tabela 2. Os resultados obtidos são:

i) Para a transição de dipolo elétrico

$$t_{1u}^b \rightarrow t_{2g}^b:$$

$$\left. \begin{array}{l} \langle t_{1u}^b(1) | \vec{r} | t_{2g}^b(1) \rangle = (A + \lambda'B + \lambda C) \hat{j} \\ \langle t_{1u}^b(1) | \vec{r} | t_{2g}^b(2) \rangle = 0 \\ \langle t_{1u}^b(1) | \vec{r} | t_{2g}^b(3) \rangle = (A + \lambda'B + \lambda C) \hat{k} \end{array} \right\} \text{"g"} \rightarrow \text{"e"}$$

$$\left. \begin{aligned}
 \langle t_{1u}^b(2) | \vec{r} | t_{2g}^b(1) \rangle &= (A + \lambda'B + \lambda C) \hat{i} \\
 \langle t_{1u}^b(2) | \vec{r} | t_{2g}^b(2) \rangle &= (A + \lambda'B + \lambda C) \hat{k} \\
 \langle t_{1u}^b(2) | \vec{r} | t_{2g}^b(3) \rangle &= 0 \\
 \\
 \langle t_{1u}^b(3) | \vec{r} | t_{2g}^b(1) \rangle &= 0 \\
 \langle t_{1u}^b(3) | \vec{r} | t_{2g}^b(2) \rangle &= (A + \lambda'B + \lambda C) \hat{j} \\
 \langle t_{1u}^b(3) | \vec{r} | t_{2g}^b(3) \rangle &= (A + \lambda'B + \lambda C) \hat{i}
 \end{aligned} \right\} \quad \text{(III-15.a)}$$

ii) Para a transição de dipolo elétrico

$$t_{1u}^b \rightarrow t_{2g}^a$$

$$\left. \begin{aligned}
 \langle t_{1u}^b(1) | \vec{r} | t_{2g}^a(1) \rangle &= (A''\lambda' - B'' + C''\lambda\lambda') \hat{j} \\
 \langle t_{1u}^b(1) | \vec{r} | t_{2g}^a(2) \rangle &= 0 \\
 \langle t_{1u}^b(1) | \vec{r} | t_{2g}^a(3) \rangle &= (A''\lambda' - B'' + C''\lambda\lambda') \hat{k} \\
 \\
 \langle t_{1u}^b(2) | \vec{r} | t_{2g}^a(1) \rangle &= (A''\lambda' - B'' + C''\lambda\lambda') \hat{i} \\
 \langle t_{1u}^b(2) | \vec{r} | t_{2g}^a(2) \rangle &= (A''\lambda' - B'' + C''\lambda\lambda') \hat{k} \\
 \langle t_{1u}^b(2) | \vec{r} | t_{2g}^a(3) \rangle &= 0 \\
 \\
 \langle t_{1u}^b(3) | \vec{r} | t_{2g}^a(1) \rangle &= 0 \\
 \langle t_{1u}^b(3) | \vec{r} | t_{2g}^a(2) \rangle &= (A''\lambda' - B'' + C''\lambda\lambda') \hat{j} \\
 \langle t_{1u}^b(3) | \vec{r} | t_{2g}^a(3) \rangle &= (A''\lambda' - B'' + C''\lambda\lambda') \hat{i}
 \end{aligned} \right\} \quad \begin{array}{l} \text{"g"} \rightarrow \text{"s"} \\ \\ \\ \text{(III-15.b)} \end{array}$$

iii) Para a transição de dipolo elétrico

$$t_{2g}^b \rightarrow t_{1u}^a$$

$$\left. \begin{aligned}
 \langle t_{2g}^b(1) | \vec{r} | t_{1u}^a(1) \rangle &= (A'\lambda - B' + C'\lambda\lambda') \hat{j} \\
 \langle t_{2g}^b(1) | \vec{r} | t_{1u}^a(2) \rangle &= (A'\lambda - B' + C'\lambda\lambda') \hat{i} \\
 \langle t_{2g}^b(1) | \vec{r} | t_{1u}^a(3) \rangle &= 0 \\
 \\
 \langle t_{2g}^b(2) | \vec{r} | t_{1u}^a(1) \rangle &= 0 \\
 \langle t_{2g}^b(2) | \vec{r} | t_{1u}^a(2) \rangle &= (A'\lambda - B' + C'\lambda\lambda') \hat{k} \\
 \langle t_{2g}^b(2) | \vec{r} | t_{1u}^a(3) \rangle &= (A'\lambda - B' + C'\lambda\lambda') \hat{j} \\
 \\
 \langle t_{2g}^b(3) | \vec{r} | t_{1u}^a(1) \rangle &= (A'\lambda - B' + C'\lambda\lambda') \hat{k} \\
 \langle t_{2g}^b(3) | \vec{r} | t_{1u}^a(2) \rangle &= 0 \\
 \langle t_{2g}^b(3) | \vec{r} | t_{1u}^a(3) \rangle &= (A'\lambda - B' + C'\lambda\lambda') \hat{i}
 \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} \text{"e" } \rightarrow \text{"s"} \\ \\ \\ \\ \\ \\ \text{(III-15.c)} \end{array}$$

onde

$$\left. \begin{aligned}
 A &= N_{T1u}^b N_{T2g}^b \langle p_x | y | d_{xy} \rangle \\
 B &= \frac{2}{\sqrt{5}} N_{T1u}^b N_{T2g}^b \int f_{n1}(r) \alpha_2(N11|d,r) r^2 dr \\
 C &= \frac{2}{\sqrt{5}} N_{T1u}^b N_{T2g}^b \int \alpha_1(N11|d,r) f_{n2}(r) r^2 dr \\
 \\
 A'' &= N_{T1u}^b N_{T2g}^a \langle p_x | y | d_{xy} \rangle \\
 B'' &= N_{T1u}^b N_{T2g}^a \frac{2}{\sqrt{5}} \int f_{n1}(r) \alpha_2(N11|d,r) r^2 dr \\
 C'' &= \frac{2}{\sqrt{5}} N_{T1u}^b N_{T2g}^a \int \alpha_1(N11|d,r) f_{n2}(r) r^2 dr
 \end{aligned} \right\} \text{(III-15.d)}$$

$$\begin{aligned}
 A' &= N_{T_{2g}}^b N_{T_{1u}}^a \langle p_x | y | d_{xy} \rangle \\
 B' &= \frac{2}{\sqrt{5}} N_{T_{2g}}^b N_{T_{1u}}^a \int f_{n_2}(r) \alpha_1(N_{11}|d,r) r^2 dr \\
 C' &= \frac{2}{\sqrt{5}} N_{T_{2g}}^b N_{T_{1u}}^a \int \alpha_2(N_{11}|d,r) f_{n_2}(r) r^2 dr
 \end{aligned}$$

\hat{i} , \hat{j} , \hat{k} são os vetores unitários apontando na direção dos eixos x , y , z , respectivamente, do sistema central de coordenadas. Transições entre orbitais de ligantes puros não foram considerados. As indicações "g" \rightarrow "e" referem-se a transições do estado fundamental eletrônico "g" para o estado eletrônico excitado "e". O estado "s" indica um estado eletrônico mais excitado que o estado "e".

Voltando à polarizabilidade eletrônica, podemos agora substituir as componentes dos momentos de transição eletrônica, eqs. (III-15), para obter as respectivas componentes do tensor polarizabilidade. Como foi suposto que o estado vibrônico inicial das moléculas de encontra no estado fundamental eletrônico, a transição do estado eletrônico excitado "e" para um estado eletrônico mais alto em energia "s" não é considerada (eq. (III-15.c)). Além disso, como temos estados três vezes degenerados, para cada estado fundamental eletrônico "g" há três estados excitados "e" e para cada estado "e" há três estados mais altos em energia "s" (ver Fig. 2 e eqs. (III-15)). É indispensável o cuidado de considerar isso em ordem correta, pois o somatório que aparece na eq. (II-23.b) é sobre os

estados "e" e sobre os estados "s".

O termo da polarizabilidade eletrônica responsável pelo espalhamento Rayleigh não depende dos modos normais de vibração dos núcleos. Já podemos, então, de (II-28.a) e (III-15) encontrar o tensor polarizabilidade para o espalhamento Rayleigh. Em (II-28.a) os estados "e" são t_{2g}^b e t_{2g}^a . Fazendo as substituições indicadas acima, encontramos:

$$\overleftrightarrow{\alpha} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{xx} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{xx} \end{pmatrix} \quad (\text{III-16.a})$$

onde

$$\alpha_{xx} = \frac{4}{\hbar} \left[\frac{\omega_{T2g}^b}{\omega_{T2g}^b - \omega_0^2} (A + \lambda'B + \lambda'C)^2 + \frac{\omega_{T2g}^a}{\omega_{T2g}^a - \omega_0^2} (A''\lambda' - B'' + C''\lambda\lambda')^2 \right] \quad (\text{III-16.b})$$

com A, B, C, A'', B'', C'' dadas pela eq. (III-15.d).

Obtivemos, assim, a dependência da polarizabilidade com os coeficientes de mistura, para o espalhamento Rayleigh.

Para o espalhamento Raman, é necessário considerar o fator $h_{s,e}^a$. Veremos isso a seguir.

III.3 Modos Normais de Vibração Raman Ativos

Como vimos na teoria, uma das regras de seleção para o efeito Raman nos diz que a representação da coordenada do a-ésimo modo normal de vibração deve corres-

ponder a pelo menos uma das representações $\Gamma_x^2, \Gamma_y^2, \Gamma_z^2, \Gamma_{xy}, \Gamma_{xz}, \Gamma_{yz}$. Em simetria cúbica, as representações das coordenadas dos modos normais de vibração Raman ativos são A_{1g} , que se transforma como $x^2 + y^2 + z^2$, E_g , que se transforma como z^2 e $x^2 - y^2$, e T_{2g} , que se transforma como xy, yz, zx (Figgis, 1967). Desde que o hamiltoniano é invariante sob as operações de simetria da molécula, $(\frac{\partial H^e}{\partial Q_a})_0$ tem as mesmas propriedades de simetria no espaço dos elétrons que Q_a tem no espaço nuclear (Albrecht, 1961). Podemos, então, por considerações de simetria, investigar o parâmetro $h_{s,e}^a$. Sabemos, ainda, que $h_{s,e}^a = h_{e,s}^a$, para funções de onda reais. Pela eq. (II-28.a) e pela Fig. 2, temos a correspondência: $e \equiv t_{2g}^b, s \equiv t_{2g}^a$. Como esses estados são degenerados, devemos ter o cuidado na ordem correta dos índices do parâmetro $h_{s,e}^a$. Aqui, usaremos a notação explicitando qual "s" e qual "e" nos referimos pelos números entre parênteses nas equações (III-8). Por exemplo, para $h_{s,e}^a = h_{t_{2g}^a(1), t_{2g}^b(1)}^a = h_{1,1}^a$.

Substituindo-se nas componentes do tensor polarizabilidade, em (II-28.b), as correspondentes eqs. (III-15) obtemos:

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

$$\left. \begin{aligned} \alpha_{xy} &= M \sum_a W_a h_{3,2}^a \\ \alpha_{xz} &= M \sum_a W_a h_{2,1}^a \end{aligned} \right\}$$

$$\left. \begin{aligned}
 \alpha_{yz} &= M \sum_a W_a h_{3,1}^a \\
 \alpha_{xx} &= M \sum_a W_a (h_{1,1}^a + h_{3,3}^a) \\
 \alpha_{yy} &= M \sum_a W_a (h_{1,1}^a + h_{2,2}^a) \\
 \alpha_{zz} &= M \sum_a W_a (h_{3,3}^a + h_{2,2}^a)
 \end{aligned} \right\} \quad \text{(III-17.a)}$$

onde

$$M = (A + \lambda'B + \lambda C) (A''\lambda' - B'' + C''\lambda\lambda')$$

$$W_a = \frac{-4}{\hbar^2} \cdot \frac{(\omega_0^2 + \omega_{T2g}^b \cdot \omega_{T2g}^a)}{(\omega_{T2g}^a - \omega_0^2) \cdot (\omega_{T2g}^b - \omega_0^2)} \langle g_i | Q_a | g_j \rangle \quad \text{(III-17.b)}$$

com $\langle g_i | Q_a | g_j \rangle$ dada pela eq. (II-26.b).

Analisando os parâmetros $h_{s,e}^a$ que aparecem na eq. (III-17.a), chegamos à expressão explícita do tensor polarizabilidade para o efeito Raman ordinário.

Em primeiro lugar, devemos substituir as funções de onda dos estados "s" (t_{2g}^a) e "e" (t_{2g}^b), em $h_{s,e}^a$, dadas pelas eqs. (III-8.b) e (III-8.c). Como as funções de onda dos ligantes estão em centros diferentes do centro de coordenadas do átomo central, utilizamos a Tabela 2. Assim procedendo, temos as funções de onda moleculares dos estados "s" e "e", referentes ao centro de coordenadas do átomo central:

$$\begin{array}{l}
 \text{"e": } t_{2g}^b = N_{T_{2g}}^b \left\{ \begin{array}{l}
 d_{xy} + \lambda \frac{2\alpha_2 (N_{11}|d,r)}{r f_{n2}(r)} d_{xy} \quad (1) \\
 d_{yz} + \lambda \frac{2\alpha_2 (N_{11}|d,r)}{r f_{n2}(r)} d_{yx} \quad (2) \\
 d_{zx} + \lambda \frac{2\alpha_2 (N_{11}|d,r)}{r f_{n2}(r)} d_{zx} \quad (3)
 \end{array} \right.
 \end{array}$$

(III-18)

$$\begin{array}{l}
 \text{"s": } t_{2g}^a = N_{T_{2g}}^a \left\{ \begin{array}{l}
 \lambda' d_{xy} - \frac{2\alpha_2 (N_{11}|d,r)}{r f_{n2}(r)} d_{xy} \quad (1) \\
 \lambda' d_{yz} - \frac{2\alpha_2 (N_{11}|d,r)}{r f_{n2}(r)} d_{yz} \quad (2) \\
 \lambda' d_{zx} - \frac{2\alpha_2 (N_{11}|d,r)}{r f_{n2}(r)} d_{zx} \quad (3)
 \end{array} \right.
 \end{array}$$

Consideraremos, a seguir, cada modo vibracional separadamente.

III.3.a Modo A_{1g}

Para o modo A_{1g} , H' se transforma como $(x^2 + y^2 + z^2)$. Temos, pela eq. (III-18):

$$h_{1,2}^{A_{1g}} = \langle t_{2g}^b(1) | H'_{A_{1g}} | t_{2g}^a(2) \rangle = 0$$

$$h_{1,3}^{A_{1g}} = \langle t_{2g}^b(1) | H'_{A_{1g}} | t_{2g}^a(3) \rangle = 0 \quad (\text{III-19.a})$$

$$h_{2,3}^{A_{1g}} = \langle t_{2g}^b(2) | H'_{A_{1g}} | t_{2g}^a(3) \rangle = 0$$

$$h_{1,1}^{A_{1g}} = h_{2,2}^{A_{1g}} = h_{3,3}^{A_{1g}} = N_{T_{2g}}^b N_{T_{2g}}^a \left[(a_1 - c_1) \lambda' + b_1 (\lambda'^2 - 1) \right] \quad (\text{III-19.b})$$

onde

$$a_1 = \langle \psi_M | H_{A_{1g}}' | \psi_M \rangle \propto \left\langle \begin{pmatrix} d_{xy} \\ d_{yz} \\ d_{zx} \end{pmatrix} \middle| x^2 + y^2 + z^2 \middle| \begin{pmatrix} d_{xy} \\ d_{yz} \\ d_{zx} \end{pmatrix} \right\rangle \quad (\text{III-19.c})$$

$$c_1 = \langle \psi_L | H_{A_{1g}}' | \psi_L \rangle \propto 4 \left\langle \frac{\alpha_2 (N_{11} | d, r)}{r f_{n_2}(r)} \begin{pmatrix} d_{xy} \\ d_{yz} \\ d_{zx} \end{pmatrix} \middle| x^2 + y^2 + z^2 \middle| \frac{\alpha_2 (N_{11} | d, r)}{r f_{n_2}(r)} \begin{pmatrix} d_{xy} \\ d_{yz} \\ d_{zx} \end{pmatrix} \right\rangle \quad (\text{III-19.d})$$

$$b_1 = \langle \psi_M | H_{A_{1g}}' | \psi_L \rangle \propto 2 \left\langle \begin{pmatrix} d_{xy} \\ d_{yz} \\ d_{zx} \end{pmatrix} \middle| x^2 + y^2 + z^2 \middle| \frac{\alpha_2 (N_{11} | d, r)}{r f_{n_2}(r)} \begin{pmatrix} d_{xy} \\ d_{yz} \\ d_{zx} \end{pmatrix} \right\rangle \quad (\text{III-19.e})$$

sendo ψ_M a função de onda do átomo central e ψ_L a combinação linear das funções de onda dos ligantes.

Substituindo as eqs. (III-19) em (III-17.a), formamos o tensor polarizabilidade:

$$\overleftrightarrow{\alpha} = \begin{pmatrix} \alpha & 0 & 0 \\ 0 & \alpha & 0 \\ 0 & 0 & \alpha \end{pmatrix} \quad (\text{III-20.a})$$

onde $\alpha = 2M W_{A_{1g}} h_{1,1}^{A_{1g}}$

com $h_{1,1}^{A_{1g}}$ dado por (III-19.b), M e $W_{A_{1g}}$ por (III-17.b).

III.3.b Modo E_g

Para o modo E_g, $\Gamma_{H'} = \Gamma_z^2$, $\Gamma_z^2 - y^2$. A cada uma dessas representações corresponde um tensor polarizabilidade. Pelo mesmo processo que se obteve $h_{s,e}^{A_{1g}}$, obtemos $h_{s,e}^{E_g}$, substituindo as funções de onda moleculares indicadas em $h_{s,e}^{A_{1g}}$ pelas correspondentes funções de onda dadas pelas equações (III-18). Fazendo essas substituições, temos:

$$h_{1,2}^{E_g} = h_{1,3}^{E_g} = h_{2,3}^{E_g} = 0 \quad (\text{III-21.a})$$

$$h_{1,1}^{E_g} = h_{2,2}^{E_g} = h_{3,3}^{E_g} = N_{T_{2g}}^b N_{T_{2g}}^a \left| (a_1' - c_1') \lambda' + b_1' (\lambda'^2 - 1) \right| \quad (\text{III-21.b})$$

onde

$$a_1' = \langle \psi_M | H_{E_g}' | \psi_M \rangle \propto \left\langle \begin{pmatrix} dxy \\ dyz \\ dzx \end{pmatrix} \middle| \begin{bmatrix} z^2 \\ x^2 - y^2 \end{bmatrix} \middle| \begin{pmatrix} dxy \\ dyz \\ dzx \end{pmatrix} \right\rangle \quad (\text{III-21.c})$$

$$c_1' = \langle \psi_L | H_{E_g}' | \psi_L \rangle \propto 4 \left\langle \frac{\alpha_2(N_{11}|d,r)}{r f_{n_2}(r)} \begin{pmatrix} dxy \\ dyz \\ dzx \end{pmatrix} \middle| \begin{bmatrix} z^2 \\ x^2 - y^2 \end{bmatrix} \middle| \frac{\alpha_2(N_{11}|d,r)}{r f_{n_2}(r)} \begin{pmatrix} dxy \\ dyz \\ dzx \end{pmatrix} \right\rangle \quad (\text{III-21.d})$$

$$b_1' = \langle \psi_M | H_{E_g}' | \psi_L \rangle \propto 2 \left\langle \begin{pmatrix} dxy \\ dyz \\ dzx \end{pmatrix} \middle| \begin{bmatrix} z^2 \\ x^2 - y^2 \end{bmatrix} \middle| \frac{\alpha_2(N_{11}|d,r)}{r f_{n_2}(r)} \begin{pmatrix} dxy \\ dyz \\ dzx \end{pmatrix} \right\rangle \quad (\text{III-21.e})$$

Substituindo as eqs. (III-21) em (III-17.a), temos os tensores polarizabilidade para o modo E_g:

$$\overleftrightarrow{\alpha}_1 = \begin{pmatrix} \beta & 0 & 0 \\ 0 & \beta & 0 \\ 0 & 0 & \beta \end{pmatrix} ; \quad \overleftrightarrow{\alpha}_2 = \begin{pmatrix} \beta & 0 & 0 \\ 0 & \beta & 0 \\ 0 & 0 & \beta \end{pmatrix} \quad (\text{III-22.a})$$

onde

$$\beta = 2M W_{E_g} h_{1,1}^{E_g} \quad (\text{III-22.b})$$

com $h_{1,1}^{E_g}$ dado por (III-21.b), M e W_{E_g} por (III-17.b).

III.3.c Modo T_{2g}

Para esse modo de vibração, $\Gamma_{H'} = \Gamma_{xy}, \Gamma_{yz}, \Gamma_{xz}$. Para os três tensores polarizabilidade, correspondentes a $\Gamma_{xy}, \Gamma_{yz}, \Gamma_{xz}$, as componentes diagonais são nulas, pois

$$\left. \begin{array}{l} h_{1,1}^{T_{2g}} \\ h_{2,2}^{T_{2g}} \\ h_{3,3}^{T_{2g}} \end{array} \right\} \propto \left\langle \begin{pmatrix} dxy \\ dyz \\ dzx \end{pmatrix} \middle| H'_{T_{2g}} \middle| \begin{pmatrix} dxy \\ dyz \\ dzx \end{pmatrix} \right\rangle = 0$$

uma vez que H' se transforma como xy, yz, xz .

Para as componentes fora da diagonal, temos os parâmetros $h_{s,e}^{T_{2g}}$:

$$i) h_{1,2}^{T_{2g}} = \langle t_{2g}^b(1) | H'_{T_{2g}} | t_{2g}^a(2) \rangle = 0 \quad \text{para } \Gamma_{H'_{T_{2g}}} = \Gamma_{xy}$$

$$ii) h_{1,2}^{T_{2g}} = \langle t_{2g}^b(1) | H'_{T_{2g}} | t_{2g}^a(2) \rangle = 0 \quad \text{para } \Gamma_{H'_{T_{2g}}} = \Gamma_{yz}$$

$$iii) h_{1,2}^{T_{2g}} = \langle t_{2g}^b(1) | H'_{T_{2g}} | t_{2g}^a(2) \rangle = N_{T_{2g}}^b N_{T_{2g}}^a \left[(a_1'' - c_1'') \lambda' + b_1'' (\lambda'^2 - 1) \right] \quad \text{para } \Gamma_{H'_{T_{2g}}} = \Gamma_{xz} \quad (\text{III-23.a})$$

$$i') h_{1,3}^{T_{2g}} = \langle t_{2g}^b(1) | H'_{T_{2g}} | t_{2g}^a(3) \rangle = 0 \quad \text{para } \Gamma_{H'_{T_{2g}}} = \Gamma_{xy}$$

$$i'i') h_{1,3}^{T_{2g}} = \langle t_{2g}^b(1) | H'_{T_{2g}} | t_{2g}^a(3) \rangle = 0 \quad \text{para } \Gamma_{H'_{T_{2g}}} = \Gamma_{xz}$$

$$i'i'i') h_{1,3}^{T_{2g}} = \langle t_{2g}^b(1) | H'_{T_{2g}} | t_{2g}^a(3) \rangle = N_{T_{2g}}^b N_{T_{2g}}^a \left[(a_1'' - c_1'') \lambda' + b_1'' (\lambda'^2 - 1) \right] \quad \text{para } \Gamma_{H'_{T_{2g}}} = \Gamma_{yz} \quad (\text{III-23.b})$$

$$i'') h_{2,3}^{T_{2g}} = \langle t_{2g}^b(2) | H'_{T_{2g}} | t_{2g}^a(3) \rangle = 0 \quad \text{para } \Gamma_{H'} = \Gamma_{xz}$$

$$i''i'') h_{2,3}^{T_{2g}} = \langle t_{2g}^b(2) | H'_{T_{2g}} | t_{2g}^a(3) \rangle = 0 \quad \text{para } \Gamma_{H'} = \Gamma_{yz}$$

$$i''i'i'') h_{2,3}^{T_{2g}} = \langle t_{2g}^b(2) | H'_{T_{2g}} | t_{2g}^a(3) \rangle = N_{T_{2g}}^b N_{T_{2g}}^a \left[(a_1'' - c_1'') \lambda' + b_1'' (\lambda'^2 - 1) \right] \quad \text{para } \Gamma_{H'_{T_{2g}}} = \Gamma_{xy} \quad (\text{III-23.c})$$

$$a_1'' = \langle \psi_M | H'_{T_{2g}} | \psi_{M'} \rangle \propto \left\langle \begin{pmatrix} dxy \\ dxy \\ dyz \end{pmatrix} \middle| \begin{pmatrix} xz \\ yz \\ xy \end{pmatrix} \middle| \begin{pmatrix} dyz \\ dzx \\ dzx \end{pmatrix} \right\rangle$$

$$c_1'' = \langle \psi_L | H'_{T_{2g}} | \psi_{L'} \rangle \propto 4 \left\langle \frac{\alpha_2 (N_{11} | d, r)}{r f_{n_2}(r)} \begin{pmatrix} dxy \\ dxy \\ dyz \end{pmatrix} \middle| \begin{pmatrix} xz \\ yz \\ xy \end{pmatrix} \middle| \frac{\alpha_2 (N_{11} | d, r)}{r f_{n_2}(r)} \begin{pmatrix} dxy \\ dxy \\ dyz \end{pmatrix} \right\rangle \quad (\text{III-23.d})$$

$$b_1'' = \langle \psi_M | H'_{T_{2g}} | \psi_{L'} \rangle \propto 2 \left\langle \begin{pmatrix} dxy \\ dxy \\ dyz \end{pmatrix} \middle| \begin{pmatrix} xz \\ yz \\ xy \end{pmatrix} \middle| \frac{\alpha_2 (N_{11} | d, r)}{r f_{n_2}(r)} \begin{pmatrix} dxy \\ dxy \\ dyz \end{pmatrix} \right\rangle$$

Substituindo esses valores de $h_{e,s}^{T_{2g}}$ em (III-17.a), formamos os tensores polarizabilidade.

$$\overleftrightarrow{\alpha}_1 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & \gamma \\ 0 & 0 & 0 \\ \gamma & 0 & 0 \end{pmatrix}; \quad \alpha_2 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \gamma \\ 0 & \gamma & 0 \end{pmatrix}; \quad \overleftrightarrow{\alpha}_3 = \begin{pmatrix} 0 & \gamma & 0 \\ \gamma & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{III-24.a})$$

onde

$$\gamma = M W_{T_{2g}} \left[(a_1'' - c_1'') \lambda' + b_1'' (\lambda'^2 - 1) \right] N_{T_{2g}}^b N_{T_{2g}}^a \quad (\text{III-24.b})$$

com M e $W_{T_{2g}}$ dados por (III-17.b).

IV - APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS

Os tensores polarizabilidade obtidos para os modos normais das vibrações nucleares Raman ativos

$$i) A_{1g}: \quad \overleftrightarrow{\alpha} = \begin{pmatrix} \alpha & 0 & 0 \\ 0 & \alpha & 0 \\ 0 & 0 & \alpha \end{pmatrix}$$

$$ii) E_g: \quad \overleftrightarrow{\alpha}_1 = \begin{pmatrix} \beta & 0 & 0 \\ 0 & \beta & 0 \\ 0 & 0 & \beta \end{pmatrix}; \quad \overleftrightarrow{\alpha}_2 = \begin{pmatrix} \beta & 0 & 0 \\ 0 & \beta & 0 \\ 0 & 0 & \beta \end{pmatrix}$$

$$iii) T_{2g}: \quad \overleftrightarrow{\alpha}_1 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & \gamma \\ 0 & 0 & 0 \\ \gamma & 0 & 0 \end{pmatrix}; \quad \overleftrightarrow{\alpha}_2 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \gamma \\ 0 & \gamma & 0 \end{pmatrix}; \quad \overleftrightarrow{\alpha}_3 = \begin{pmatrix} 0 & \gamma & 0 \\ \gamma & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

estão simetricamente corretos (Loudon, 1964). Isto indica que a simetria dos orbitais moleculares formados por LCAO está correta.

Para reescrever os resultados obtidos em função explícita dos coeficientes de mistura, temos que considerar a dependência de A, B, C, A'', B'', C'' com λ , nas equações (III-16.b), (III-20.b), (III-22.b) e (III-24.b). Pelas equações (III-15.d) e (III-8.e), reescrevemos:

$$A = N_{T_{1u}}^b N_{T_{2g}}^b A(0); \quad B = N_{T_{1u}}^b N_{T_{2g}}^b B(0);$$

$$C = N_{T_{1u}}^b N_{T_{2g}}^b C(0)$$

$$A'' = N_{T_{1u}}^b N_{T_{2g}}^a A(0); \quad B'' = N_{T_{1u}}^b N_{T_{2g}}^a B(0);$$

$$C'' = N_{T_{1u}}^b N_{T_{2g}}^a C(0).$$

$$N_{T_{1u}}^{ba} = \frac{1}{\sqrt{1 \pm 2\lambda S_1 + \lambda^2}}; \quad N_{T_{2g}}^{ba} = \frac{1}{\sqrt{1 \pm 2\lambda' S_2 + \lambda'^2}}$$

onde $A(0)$, $C(0)$ são constantes, isto é, não dependem de λ :

$$A(0) = \langle p_x | y | d_{xy} \rangle; \quad B(0) = \frac{2}{\sqrt{5}} \int f_{n_1}(r) \alpha_2(N_{11}|d,r) r^2 dr$$

(IV-1)

$$C(0) = \frac{2}{\sqrt{5}} \int \alpha_1(N_{11}|d,r) f_{n_2}(r) r^2 dr$$

sendo $A(0) > C(0) \geq B(0)$, pois $A(0)$ se origina de transições de dipolo entre estados do átomo central e $B(0)$ e $C(0)$ de transições entre estados do átomo central e ligantes. As funções $\alpha_2(N_{11}|d,r)$ são coeficientes da expansão dos orbitais atômicos dos ligantes no sistema de coordenadas do átomo central e como $\alpha_2(N_{11}|d,r)$ é coeficiente na expansão de maior ordem que $\alpha_1(N_{11}|d,r)$, então $\alpha_2(N_{11}|d,r) \leq \alpha_1(N_{11}|d,r)$ se a série converge.

Para o espalhamento Rayleigh:

$$\overset{\leftrightarrow}{\alpha} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{xx} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{xx} \end{pmatrix}$$

com

$$\alpha_{xx} = F_1(\omega) \frac{(A(0) + \lambda'B(0) + \lambda C(0))^2}{(1 + 2\lambda S_1 + \lambda^2)(1 + 2\lambda'S_2 + \lambda'^2)} +$$

$$+ F_2(\omega) \frac{(A(0)\lambda' - B(0) + C(0)\lambda\lambda')^2}{(1 + 2\lambda S_1 + \lambda^2)(1 - 2\lambda'S_2 + \lambda'^2)}$$

onde

$$F_1(\omega) = \frac{4}{\hbar} \left(\frac{\omega_{T2g}^b}{\omega_{T2g}^b - \omega_0^2} \right), \quad F_2(\omega) = \frac{4}{\hbar} \left(\frac{\omega_{T2g}^a}{\omega_{T2g}^a - \omega_0^2} \right)$$

A polarizabilidade, responsável pelo espalhamento Rayleigh, depende explicitamente dos coeficientes de mistura. Essa dependência, com origem puramente eletrônica, devido aos momentos eletrônicos de transição de dipolo, é fraca em comparação à dependência que a polarizabilidade responsável pelo espalhamento Raman tem com λ . Antes de apresentar os resultados referentes ao espalhamento Raman, queremos fazer notar que, para um modelo puramente iônico, onde $\lambda = \lambda' = 0$, a contribuição da polarizabilidade ao espalhamento Rayleigh é dada por:

$$\alpha_{xx} = F_1(\omega) A^2(0) + F_2(\omega) B^2(0) \quad (\text{IV-2})$$

No caso extremamente oposto, $\lambda = \lambda' = 1$, a contribuição é

$$\alpha_{xx} = (F_1(\omega) + F_2(\omega)) \frac{(A(0) + C(0))^2}{4} + (F_1(\omega) - F_2(\omega)) \frac{(A(0) + C(0))B(0)}{2}$$

(IV-3)

Para o espalhamento Raman:

MODO A_{1g}

$$\alpha = \left[\frac{(A(0) + \lambda' B(0) + \lambda C(0)) (A(0) \lambda' - B(0) + C(0) \lambda \lambda')}{(1 + 2\lambda S_1 + \lambda'^2) \sqrt{1 + 2\lambda' S_2 + \lambda'^2} \sqrt{1 - 2\lambda' S_2 + \lambda'^2}} \right] \times$$

$$\times \left[\frac{(a_1 - c_1) \lambda' + b_1 (\lambda'^2 - 1)}{\sqrt{1 + 2\lambda' S_2 + \lambda'^2} \sqrt{1 - 2\lambda' S_2 + \lambda'^2}} \right] F(\omega) \quad (IV-4.a)$$

com

$$a_1 = \langle \psi_M | H'_{A_{1g}} | \psi_M \rangle \propto \left\langle \begin{pmatrix} dxy \\ dyz \\ dzx \end{pmatrix} \middle| x^2 + y^2 + z^2 \right\rangle \left\langle \begin{pmatrix} dxy \\ dyz \\ dzx \end{pmatrix} \right\rangle \quad (IV-4.b)$$

$$c_1 = \langle \psi_L | H'_{A_{1g}} | \psi_L \rangle \propto 4 \left\langle \frac{\alpha_2 (N_{11} | d, r)}{r f_{n2}(r)} \begin{pmatrix} dxy \\ dyz \\ dzx \end{pmatrix} \middle| x^2 + y^2 + z^2 \right\rangle$$

$$\left| \frac{\alpha_2 (N_{11} | d, r)}{r f_{n2}(r)} \begin{pmatrix} dxy \\ dyz \\ dzx \end{pmatrix} \right\rangle \quad (IV-4.c)$$

$$b_1 = \langle \psi_M | H'_{A_{1g}} | \psi_L \rangle \propto 2 \left\langle \begin{pmatrix} dxy \\ dyz \\ dzx \end{pmatrix} \middle| x^2 + y^2 + z^2 \right\rangle \frac{\alpha_2 (N_{11} | d, r)}{r f_{n2}(r)} \left\langle \begin{pmatrix} dxy \\ dyz \\ dzx \end{pmatrix} \right\rangle \quad (IV-4.d)$$

e

$$F(\omega) = \frac{-8}{\mathcal{N}^2} \cdot \frac{(\omega_0^2 + \omega_{T2g}^a \omega_{T2g}^a)}{(\omega_{T2g}^a - \omega_0^2) (\omega_{T2g}^b - \omega_0^2)} \cdot \begin{cases} \sqrt{\frac{(\eta_{A_{1g}}^i + 1) \mathcal{N}}{8\pi^2 \omega_{A_{1g}}}} & \text{para o espalhamento Stokes} \\ \sqrt{\frac{\eta_{A_{1g}}^i \mathcal{N}}{8\pi^2 \omega_{A_{1g}}}} & \text{para o espalhamento anti-Stokes} \end{cases}$$

O primeiro termo entre colchetes em (IV-4.a) é a contribui

ção puramente eletrônica à polarizabilidade. Esse fator tem como origem os momentos de transição eletrônica. Considerando um modelo puramente iônico, $\lambda = \lambda' = 0$, este termo contribui com:

$$\alpha_m = -A(0) B(0) \quad (\text{IV-5})$$

No caso extremo, de covalência pura, $\lambda = \lambda' = 1$, a contribuição é:

$$\alpha_m = \frac{(A(0) + C(0))^2 - B^2(0)}{4} \quad (\text{IV-6})$$

De (IV-5) e (IV-6) observamos, pelos seus valores extremos, que α_m cresce com os coeficientes de mistura, considerando que $A(0) > C(0) \geq B(0)$. A variação detalhada de α_m em função dos coeficientes de mistura, porém, não pode ser descrita diretamente, pois depende da magnitude de $A(0)$, $B(0)$ e $C(0)$, que são características de cada molécula.

O segundo termo entre colchetes em (IV-4.a) é a contribuição à polarizabilidade devido à perturbação vibracional no hamiltoniano eletrônico do sistema, que mistura os estados eletrônicos. É o fator dirigente no efeito Raman, pois tem como origem a perturbação vibracional (H'). Da análise física dos parâmetros envolvidos nesse termo, podemos inferir o comportamento geral, embora não detalhado, das intensidades Raman frente ao parâmetro de covalência.

O elemento de matriz b_1 , eq. (IV-4.d), que

descreve a mistura de estados eletrônicos sob perturbação vibracional, deve ser muito pequeno. A razão sendo que b_1 descreve a mistura de um orbital atômico do íon central em um nível eletrônico $e(t_{2g}^b)$, com os orbitais atômicos dos ligantes que estão em um nível eletrônico $s(t_{2g}^a)$. Além da separação energética entre os orbitais, há a separação espacial. Em comparação a a_1 e c_1 , b_1 torna-se negligenciável.

No modelo puramente iônico, $\lambda = \lambda' = 0$, o segundo termo entre colchetes em (II-27.a) contribui para a polarizabilidade com:

$$h_{es} = -b_1 \quad (\text{IV-7})$$

Para um modelo puramente iônico, então, para o modo A_{1g} Raman ativo, a polarizabilidade assume o valor:

$$\alpha = A(0) B(0) b_1 F(\omega) \quad (\text{IV-8})$$

Esse valor é muito pequeno, lembrando as considerações feitas acima sobre o parâmetro b_1 . Com a variação de λ , a polarizabilidade é uma função crescente do coeficiente de mistura, como podemos ver pela eq. (IV-4.a), atingindo o valor para $\lambda=1$:

$$\alpha = \left\{ \frac{(A(0)+C(0))^2 - B(0)}{4} \right\} \frac{(a_1 - c_1)}{2} \quad (\text{IV-9})$$

O comportamento detalhado da variação da polarizabilidade com os coeficientes de mistura depende de parâmetros que são "detalhes" moleculares.

Levando ao extremo as considerações feitas sobre a magnitude dos coeficientes $B(0)$, $C(0)$ e b_1 , zerando-os, a eq. (IV-4.a) torna-se:

$$\alpha = \left[\frac{A^2(0)\lambda}{(1+2\lambda S_1 + \lambda^2) \sqrt{1+2\lambda' S_2 + \lambda'^2} \sqrt{1-2\lambda' S_2 + \lambda'^2}} \right] \times \left[\frac{(a_1 - c_1)\lambda'}{\sqrt{1+2\lambda' S_2 + \lambda'^2} \sqrt{1-2\lambda' S_2 + \lambda'^2}} \right] F(\omega) \quad (\text{IV-10})$$

Nesse caso extremo, a Fig. 3 mostra a variação da polarizabilidade com o coeficiente de mistura λ , onde foram desprezados os termos que contêm as integrais de "overlap" e os coeficientes de mistura λ e λ' considerados iguais.

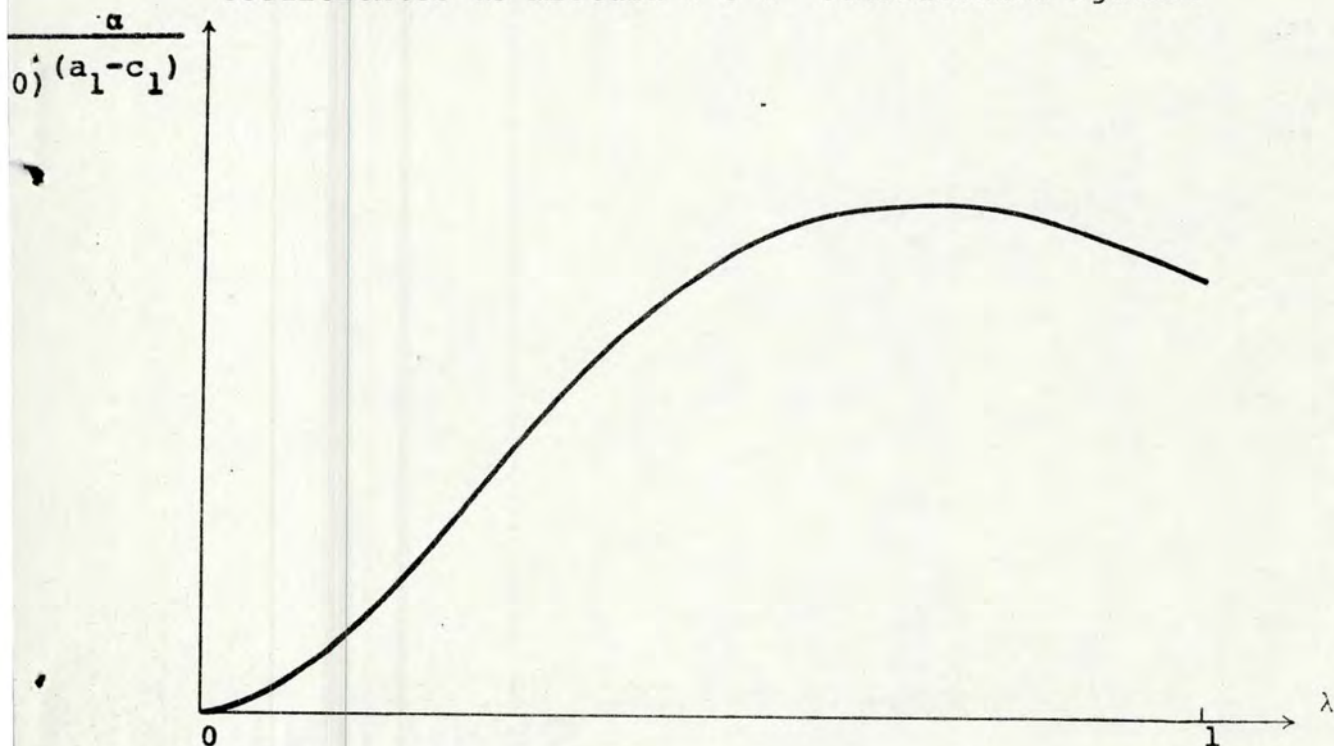


FIG. 3 - Polarizabilidade como função do coeficiente de mistura λ em complexos octaédricos com ligações do tipo π . Mostramos o caso extremo, onde não há transições de dipolo entre o átomo central e os ligantes. Nessa aproximação, os orbitais atômicos do átomo central e dos ligantes não se misturam sob perturbação vibracional.

Nota-se que o máximo da função não ocorre para a covalência máxima ($\lambda = 1$). Entretanto, a curva mostra que, para compostos iônicos (λ pequeno) as intensidades são menores do que para os compostos covalentes.

MODO E_g

$$\beta = \left[\frac{(A(0) + \lambda'B(0) + \lambda C(0)) (A(0)\lambda' - B(0) + C(0)\lambda\lambda')}{(1 + 2\lambda S_1 + \lambda^2) \sqrt{1 + 2\lambda'S_2 + \lambda'^2} \sqrt{1 - 2\lambda'S_2 + \lambda'^2}} \right] \times$$

(IV-11.a)

$$\times \left[\frac{(a'_1 - c'_1)\lambda' + b'_1(\lambda'^2 - 1)}{\sqrt{1 + 2\lambda'S_2 + \lambda'^2} \sqrt{1 - 2\lambda'S_2 + \lambda'^2}} \right] F'(\omega)$$

com

$$a'_1 = \langle \psi_M | H'_{E_g} | \psi_M \rangle \propto \left\langle \begin{pmatrix} dxy \\ dyz \\ dzx \end{pmatrix} \middle| \begin{bmatrix} z^2 \\ x^2 - y^2 \end{bmatrix} \middle| \begin{pmatrix} dxy \\ dyz \\ dzx \end{pmatrix} \right\rangle \quad (\text{IV-11.b})$$

$$c'_1 = \langle \psi_L | H'_{E_g} | \psi_L \rangle \propto 4 \frac{\alpha_2 (N11|d,r)}{r f_{n2}(r)} \left\langle \begin{pmatrix} dxy \\ dyz \\ dzx \end{pmatrix} \middle| \begin{bmatrix} z^2 \\ x^2 - y^2 \end{bmatrix} \right\rangle \times$$

$$\times \frac{\alpha_2 (N11|d,r)}{r f_{n2}(r)} \left\langle \begin{pmatrix} dxy \\ dyz \\ dzx \end{pmatrix} \right\rangle \quad (\text{IV-11.c})$$

$$b'_1 = \langle \psi_M | H'_{E_g} | \psi_L \rangle \propto 2 \left\langle \begin{pmatrix} dxy \\ dyz \\ dzx \end{pmatrix} \middle| \begin{bmatrix} z^2 \\ x^2 - y^2 \end{bmatrix} \middle| \frac{\alpha_2 (N11|d,r)}{r f_{n2}(r)} \begin{pmatrix} dxy \\ dyz \\ dzx \end{pmatrix} \right\rangle$$

(IV-11.d)

e

$$F'(\omega) = \frac{-8}{\hbar^2} \frac{(\omega_0^2 + \omega_{T_{2g}} \omega_{T_{2g}}^a)}{(\omega_{T_{2g}}^2 - \omega_0^2)(\omega_{T_{2g}}^2 - \omega_0^2)} \left\{ \begin{array}{l} \sqrt{\frac{(\eta_{E_g}^i + 1) \hbar}{8\pi^2 \omega_{E_g}}} \text{ para o espalhamento Stokes} \\ \sqrt{\frac{\eta_{E_g}^i \hbar}{8\pi^2 \omega_{E_g}}} \text{ para o espalhamento anti-Stokes} \end{array} \right.$$

Para o modo E_g , a dependência da polarizabilidade com os coeficientes de mistura é a mesma que para o modo A_{1g} . As considerações feitas para o modo A_{1g} permanecem válidas para o modo E_g .

MODO T_{2g}

$$\gamma = \left[\frac{(A(0) + \lambda B(0) + \lambda C(0)) (A(0)\lambda' - B(0) + C(0)\lambda\lambda')}{(1 + 2\lambda S_1 + \lambda^2) \sqrt{1 + 2\lambda' S_2 + \lambda'^2} \sqrt{1 - 2\lambda' S_2 + \lambda'^2}} \right] \times \quad (IV-12.a)$$

$$\times \left[\frac{(a_1'' - c_1'')\lambda' + b_1''(\lambda'^2 - 1)}{\sqrt{1 + 2\lambda' S_2 + \lambda'^2} \sqrt{1 - 2\lambda' S_2 + \lambda'^2}} \right] F''(\omega)$$

com

$$a_1'' = \langle \psi_M | H'_{T_{2g}} | \psi_{M'} \rangle \propto \langle dxy | xz | dyz \rangle \quad (IV-12.b)$$

$$c_1'' = \langle \psi_L | H'_{T_{2g}} | \psi_{L'} \rangle \propto 4 \frac{\alpha_2(N11|d,r)}{r f_{n_2}(r)} \langle dxy | xz | \frac{\alpha_2(N11|d,r)}{r f_{n_2}(r)} dyz \rangle \quad (IV-12.c)$$

$$b_1'' = \langle \psi_M | H'_{T_{2g}} | \psi_{L'} \rangle \propto 2 \langle dxy | xz | \frac{\alpha_2(N11|d,r)}{r f_{n_2}(r)} dyz \rangle \quad (IV-12.d)$$

e

$$F''(\omega) = \frac{-4}{\hbar^2} \frac{(\omega_0^2 + \omega_{T_{2g}^b} \omega_{T_{2g}^a})}{(\omega_{T_{2g}^a}^2 - \omega_0^2)(\omega_{T_{2g}^b}^2 - \omega_0^2)} \left\{ \begin{array}{l} \sqrt{\frac{(\eta_{T_{2g}^i}^i + 1) \hbar}{8\pi^2 \omega_{T_{2g}^i}}} \text{ para o espalha-} \\ \text{mento Stokes} \\ \sqrt{\frac{\eta_{T_{2g}^i}^i \hbar}{8\pi^2 \omega_{T_{2g}^i}}} \text{ para o espalha-} \\ \text{mento anti-} \\ \text{Stokes} \end{array} \right.$$

Para o modo T_{2g} , a dependência da polarizabilidade com os coeficientes de mistura é a mesma que para os modos A_{1g} e E_g .

Andrade & Holz (1973) relacionaram intensidades Raman, para o modo vibracional A_{1g} , com o coeficiente de mistura (λ) de um complexo octaedral que contém um íon metálico com configuração eletrônica nd^1 , para ligação do tipo σ . Seus resultados evidenciam a dependência das intensidades com a quarta potência de λ . Não levaram em conta, porém, a dependência explícita dos coeficientes de normalização das funções de onda com λ . Levando-se em conta esse fato, as intensidades são expressas como razões de polinômios em λ . A função é crescente com o aumento de covaleância, o que concorda com a previsão de Placzek (Pantell & Puthoff, 1969).

Nossos resultados são consistentes com o resultado de Andrade & Holz (1973) e com Placzek (Pantell & Puthoff, 1969).

V - CONCLUSÕES

Usando MO-LCAO para descrever os estados moleculares de um complexo octaedral envolvido com ligações do tipo π , expressamos a polarizabilidade eletrônica em uma função explícita dos coeficientes de mistura. Todos os modos vibracionais Raman ativos foram considerados.

Mostramos que a polarizabilidade pode ser expressa como um produto de dois fatores dependentes dos coeficientes de mistura (λ). Um fator é a contribuição puramente eletrônica, tendo como origem os momentos de transição eletrônica. O outro fator é o termo dirigente no efeito Raman, pois tem como origem a perturbação vibracional no hamiltoniano eletrônico do sistema molecular.

A polarizabilidade, portanto as intensidades Raman, têm a mesma dependência com os coeficientes de mistura para todos os modos normais de vibração, A_{1g} , E_g , T_{2g} . A dependência explícita é dada por razões de polinômios em λ . Os coeficientes desses polinômios são dados por integrais que dependem de parâmetros característicos da molécula em consideração, tais como funções de onda e distâncias inter-atômicas.

Por considerações físicas sobre a ordem de grandeza relativa dos coeficientes dos polinômios em λ , chega-se à conclusão que, no modelo utilizado, as intensidades Raman são mais fortes para complexos covalentes do que para complexos iônicos. Esse comportamento está de acordo com a previsão de Placzek, segundo a qual as intensidades

Raman dependem do tipo de ligação química (Pantell & Puthoff, 1969). O resultado obtido para o modo A_{1g} é, também, consistente com Andrade & Holz (1973). Entretanto, o comportamento detalhado das intensidades Raman como função de λ depende de parâmetros característicos da molécula e não somente dos coeficientes de mistura. Isto indica que intensidade Raman não é necessariamente uma medida direta de covalência, se não for levado em consideração os detalhes da molécula.

APÊNDICE

TÉCNICA DA FUNÇÃO α EM INTEGRAIS DE CENTRO MÚLTIPLO

Geralmente, integrais de centro múltiplo aparecem nos cálculos quando se trabalha com a estrutura e as propriedades de sistemas de átomos, moléculas e complexos. Como exemplo, temos os cálculos de energia eletrônica, momentos de dipolo e quadrupolo molecular, gradiente de campo elétrico e outros. No nosso problema, a avaliação dos momentos de dipolo elétrico envolveu um grande número de integrais de centro múltiplo, conforme foi visto na secção 2 do Capítulo III. Essas integrais, contendo orbitais moleculares formados de orbitais atômicos com origem em centros diferentes, podem ser calculadas com o método da função α , de Löwdin (1956).

A técnica da função α consiste na expansão dos orbitais atômicos $\phi_{NLM}(R, \theta, \phi)$ centrados em B, em termos de harmônicos esféricos medidos no centro A (ver Fig. A.1). A expansão da função de onda, ao redor de um centro, em termos de funções de onda ao redor de outro centro leva a uma soma de produtos de uma parte radial, designada por uma função $\alpha_{\ell}(NLM|d, r)$, e uma angular $Y_{\ell}^M(\theta, \phi)$. Seguindo a definição de Sharma (1968) para a função $\alpha_{\ell}(NLM|d, r)$, escrevemos:

$$\phi(NLM|R, \theta, \phi) = \sum_{\ell} \left(\frac{1}{r}\right) \alpha_{\ell}(NLM|d, r) Y_{\ell}^M(\theta, \phi) \quad (A-1)$$

Isto significa que uma função de onda envolvendo um momento angular definido L , ao redor de um centro, é equivalente a uma combinação linear de vários momentos angulares no outro centro. $\phi(NLM|R, \theta, \phi)$ é a função de onda de um elétron no átomo B, a ser expandida no centro A, que está a uma distância d do centro B, conforme a Fig. A.1.

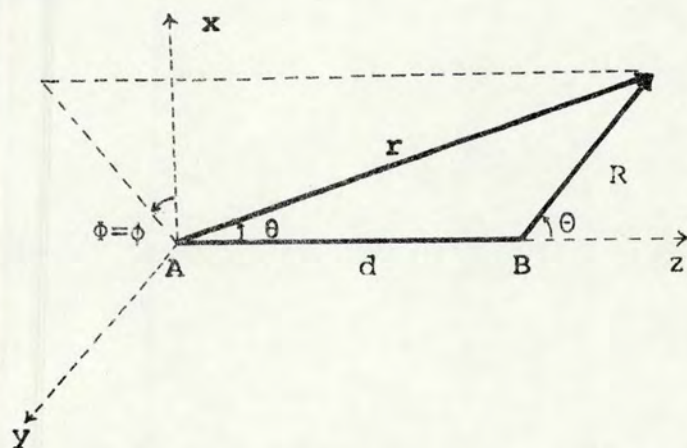


Fig. A.1 - Sistemas de eixos usados para a expansão de uma função de onda, centrada em B, em termos de um conjunto de funções radiais $\alpha_{\rho}(NLM|dr,)$ e harmônicos esféricos centrados em A que está a uma distância d ao longo do eixo z comum aos dois sistemas.

Como a função de onda em B pode ser escrita da seguinte forma:

$$\phi(NLM|R, \theta, \phi) = \frac{f_{NL}(R)}{R} Y_L^M(\theta, \phi) \quad (A-2)$$

vem que (Sharma, 1968):

$$\alpha_{\ell}(\text{NLM}|\text{d},\text{r}) = \frac{(2\pi)}{\epsilon_M} k_{\ell M}^2 K_{\ell LM} r \int_0^{\pi} \frac{f_{\text{NL}}(R)}{R} P_L^M(\cos \theta) P_{\ell}^M(\cos \theta) \sin \theta d\theta \quad (\text{A-3})$$

onde

$$k_{LM} = \left(\epsilon_M \frac{2L+1}{4\pi} \frac{(L-M)!}{(L+M)!} \right)^{1/2}$$

$$K_{\ell LM} = \left(\frac{(2L+1)(L-M)!(\ell+M)!}{(2\ell+1)(\ell-M)!(L+M)!} \right)^{1/2}$$

Da Fig. A.1, as relações geométricas são usadas para obter

$$\cos \theta = \frac{r^2 - R^2 - d^2}{2 dR}, \quad \cos \theta = \frac{r^2 + d^2 - R^2}{2 dr} \quad (\text{A-4})$$

que, substituídas em (A-3), fornecem a função α na seguinte forma:

$$\alpha_{\ell}(\text{NLM}|\text{d},\text{r}) = \frac{(2\pi)}{\epsilon_M} \left(\frac{k_{\ell M}^2}{dr} \right) K_{\ell LM} r \int_{|d-r|}^{(d+r)} \frac{f_{\text{NL}}(R)}{R} P_L^M \left(\frac{r^2 - R^2 - d^2}{2 dR} \right) \times$$

$$\times P_{\ell}^M \left(\frac{r^2 + d^2 - R^2}{2 dr} \right) dR \quad (\text{A-5})$$

A partir de (A-5), Sharma (1968) derivou uma forma fechada para a função α . Recentemente, Duff (1971) considerou uma indeterminação na fórmula desenvolvida por Sharma, para o caso $M = -\ell$, e simplificou consideravelmente a fórmula da função α , chegando à expressão:

$$\alpha_1(NLM | a, r) = r \frac{K_{iLM}}{a^2} \sum_{p=0}^{\frac{L-M-\delta(L,M)}{2}} r^{2p+\delta(L,M)} \sum_{q=0}^{2p+\delta(L,M)} \beta(L, M; p, q)$$

$$\left(1 - \frac{r^2}{a^2}\right)^{2p+\delta(L,M)-q} \sum_{p'=0}^{\frac{L+M-\delta(L,M)}{2}} \left(\frac{r}{a}\right)^{M-1-2p'-\delta(L,M)}$$

$$\sum_{q'=0}^{2p'+\delta(L,M)} \beta(L, -M; p', q') \left(1 + \frac{r^2}{a^2}\right)^{2p'+\delta(L,M)-q'}$$

$$(-1)^{q'} \int_{|a-r|}^{a+r} dR f_{NL}(R) \left(\frac{R}{a}\right)^{2(\alpha+q'-p)-M-\delta(L,M)}$$

$$\delta(x, y) = 0 \quad x + y \text{ even} \tag{A-6}$$

$$= 1 \quad x + y \text{ odd}$$

$$\beta(L, M; p, q) = (-1)^p (L + M + \delta(L, M) + 2p)! \left[2^{2p+\delta(L,M)} \right.$$

$$\times \left. \left(\frac{L + M + \delta(L, M) + 2p}{2}\right)! \left(\frac{L - M - \delta(L, M) - 2p}{2}\right)! \right.$$

$$\times \left. (2p + \delta(L, M) - q)! q! \right]$$

$$K_{iLM} = (-1)^{[L+M+\delta(L,M)+L+M-\delta(L,M)]/2-(L+1)}$$

$$\times \left(\frac{(2L+1)(2l+1)(L-M)!(l+M)!}{(l-M)!(L+M)!}\right)^{1/2}$$

Usando a propriedade dos harmônicos esféricos $Y_L^{-M} = (-1)^M Y_L^{M*}$, derivamos uma propriedade da função α que achamos ser muito útil na simplificação dos cálculos envolvidos em integrais de centro múltiplo. Essa propriedade refere-se à função α com o número quântico M negativo. Designando por $-M$ o número quântico magnético quando esse é negativo, temos, por (A-1) e (A-2):

$$F_{NL}(R) Y_L^M(\theta, \phi) = \sum_{\ell} \left(\frac{1}{r}\right) \alpha_{\ell}(NLM | d, r) Y_{\ell}^M(\theta, \phi) \tag{A-7}$$

$$F_{NL}(R) Y_L^{-M}(\theta, \phi) = \sum_{\ell} \left(\frac{1}{r}\right) \alpha_{\ell}(NL-M | d, r) Y_{\ell}^{-M}(\theta, \phi) \tag{A-8}$$

Substituindo $Y_L^{-M}(\theta, \phi)$ por $(-1)^M Y_L^{M*}(\theta, \phi)$ em (A-8):

$$F_{NL}(R) (-1)^M Y_L^{M*}(\theta, \phi) = \sum_{\ell} \left(\frac{1}{r}\right) \alpha_{\ell}(NL-M|d, r) (-1)^M Y_{\ell}^{M*}(\theta, \phi) \quad (A-9)$$

Tomando o complexo conjugado de (A-7):

$$F_{NL}(R) Y_L^{M*}(\theta, \phi) = \sum_{\ell} \left(\frac{1}{r}\right) \alpha_{\ell}^*(NLM|d, r) Y_{\ell}^{M*}(\theta, \phi) \quad (A-10)$$

Comparando as equações (A-9) e (A-10), vem que

$$\alpha_{\ell}(NL-M|d, r) = \alpha_{\ell}^*(NLM|d, r) \quad (A-11)$$

Mas, a função α é uma função real. Temos, então, que

$$\alpha_{\ell}(NL-M|d, r) = \alpha_{\ell}(NLM|d, r) \quad (A-12)$$

Com a fórmula desenvolvida por Duff, (A-6), calculamos a função α para alguns valores de ℓ , L , M , tendo, assim, a oportunidade de verificar a propriedade (A-12). Os resultados obtidos foram os seguintes:

Para $L = 1, M = 0$:

$$\alpha_0(N10|d, r) = \frac{-\sqrt{3}}{4d} \left[\left(1 - \frac{r^2}{d^2}\right) \int_{|d-r|}^{(d+r)} f_{N1}(R) \left(\frac{d}{R}\right) dR + \int_{|d-r|}^{(d+r)} f_{N1}(R) \left(\frac{R}{d}\right) dR \right]$$

$$\alpha_1(N10|d,r) = \frac{-3}{8r} \left[\left(1 - \frac{r^4}{d^4}\right) \int_{|d-r|}^{(d+r)} f_{N1}(R) \left(\frac{d}{R}\right) dR + \frac{2r^2}{d^2} \int_{|d-r|}^{(d+r)} f_{N1}(R) \left(\frac{R}{d}\right) dR - \int_{|d-r|}^{(d+r)} f_{N1}(R) \left(\frac{R}{d}\right)^3 dR \right]$$

$$\alpha_2(N10|d,r) = \frac{\sqrt{15}}{16d} \left[\left(\frac{3r^4}{d^4} - \frac{3d^2}{r^2} + \frac{r^2}{d^2} - 1\right) \int_{|d-r|}^{(d+r)} f_{N1}(R) \left(\frac{d}{R}\right) dR - \left(\frac{6r^2}{d^2} + 4\right) \int_{|d-r|}^{(d+r)} f_{N1}(R) \left(\frac{R}{d}\right) dR + \frac{3}{2} \left(\frac{d^2}{r^2} + 3\right) \int_{|d-r|}^{(d+r)} f_{N1}(R) \left(\frac{R}{d}\right)^3 dR - \frac{3}{2} \frac{d^2}{r^2} \int_{|d-r|}^{(d+r)} f_{N1}(R) \left(\frac{R}{d}\right)^5 dR \right]$$

Para $L = 1, M = 1$

$$\alpha_1(N11|d,r) = \frac{-3}{8r} \left[\left(\frac{1}{2} - \frac{r^2}{d^2} + \frac{r^4}{2d^4}\right) \int_{|d-r|}^{(d+r)} f_{N1}(R) \left(\frac{d}{R}\right) dR - \left(1 + \frac{r^2}{d^2}\right) \int_{|d-r|}^{(d+r)} f_{N1}(R) \left(\frac{R}{d}\right) dR + \frac{1}{2} \int_{|d-r|}^{(d+r)} f_{N1}(R) \left(\frac{R}{d}\right)^3 dR \right]$$

$$\alpha_2(N11|d,r) = \frac{3\sqrt{5}}{8} \left\{ \left[\frac{1}{d} \left(1 + \frac{r^2}{d^2}\right) - \frac{d}{4r^2} \left(1 + \frac{r^2}{d^2}\right)^3 \right] \int_{|d-r|}^{(d+r)} f_{N1}(R) \left(\frac{d}{R}\right) dR + \left[\frac{3d}{4r^2} \left(1 + \frac{r^2}{d^2}\right)^2 - \frac{1}{d} \right] \int_{|d-r|}^{(d+r)} f_{N1}(R) \left(\frac{R}{d}\right) dR - \frac{3}{4} \frac{d}{r^2} \left(1 + \frac{r^2}{d^2}\right) \int_{|d-r|}^{(d+r)} f_{N1}(R) \left(\frac{R}{d}\right)^3 dR + \frac{d}{4r^2} \int_{|d-r|}^{(d+r)} f_{N1}(R) \left(\frac{R}{d}\right)^5 dR \right\}$$

Para $L = 1$, $M = -1$, verificamos que

$$\alpha_1(nl-1|d,r) = \alpha_1(N11|d,r)$$

$$\alpha_2(N1-1|d,r) = \alpha_2(N11|d,r)$$

Com os resultados publicados que pudemos comparar, $\alpha_0(N10|d,r)$ concorda com o resultado obtido por Löwdin (1956), $\alpha_1(N10|d,r)$ e $\alpha_1(N11|d,r)$ concordam com os resultados obtidos por Sharma (1963).

Essa propriedade, $\alpha_\ell(NLM|d,r) = \alpha_\ell(NL-M|d,r)$ é útil para todos os casos de interesse físico, simplificando consideravelmente os cálculos envolvidos. Para cálculos em computador, Duff (1971) indica um procedimento rápido. Sabemos, agora, que é necessário somente o cálculo de $\alpha_\ell(NLM|d,r)$.

REFERÊNCIAS

1. A.C.Albrecht, J.Chem.Phys., 33, 156 (1960).
2. A.C.Albrecht, J.Chem.Phys., 34, 1476 (1961).
3. A.C.Albrecht & M.C.Hutley, J.Chem.Phys., 55, 4438 (1971).
4. P.R.Andrade & A.Holz, Int.J.Quantum Chem., VII, 407(1973).
5. C.J.Ballhausen, Introduction to Ligand Field Theory (McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, 1962).
6. C.J.Ballhausen & H.B.Gray, Molecular Orbital Theory, An Introductory Note and Reprint Volume (W.A.Benjamin, Inc., New York, Amsterdam, 1965).
7. N.Bloembergen, Nonlinear Optics-Frontiers in Physics, A Lecture Note & Reprint Series (W.A.Benjamin, Inc., New York, Amsterdam, 1965).
8. M.Born & K.Huang, Dynamical Theory of Crystal Lattices (Oxford University Press, Oxford, 1954).
9. K.F.Duff, Int.J.Quantum Chem., 5,111(1971).
10. B.N.Figgis, Introduction to Ligand Fields (Interscience Publisher, a Division of John Wiley & Sons, New York,1967).
11. G.Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure- π . Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules (D.Van Nostrand Company, Inc., New York, 1966).
12. R.S.Krishnan, The Raman Effect, Vol. 1: Principles, edited by A.Anderson (Marcell Dekker, Inc., New York, 1971).
13. D.A.Long, Proc.Roy.Soc. A, 217, 203 (1953).
14. R.Loudon, Adv.Phys., 13, 440 (1964).
15. P.O.Löwdin, Adv.Phys., 5, 17 (1956).

16. R.H.Pantell & H.E.Puthoff, Fundamentals of Quantum Electronics (John Wiley & Sons, Inc., New York, London, Sydney, Toronto, 1969).
17. C.V.Raman & K.S.Krishnan, Indian J.Phys., 2, 387 (1928).
18. M.E.Rose, Elementary Theory of Angular Momentum (New York, John Wiley & Sons, Inc., 1957).
19. R.R.Sharma, T.P.Das & R.Orbach, Phys.Rev., 155, 338(1967).
20. R.R.Sharma, J.Math.Phys., 9,505(1968).
21. M.Tinkham, Group Theory and Quantum Mechanics (McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, 1964).
22. E.B.Wilson, Jr., J.C.Decius & P.C.Cross, Molecular Vibrations (McGraw.Hill Book Company, Inc., New York, 1969).
23. L.A.Woodward & D.A.Long, Trans.Faraday Soc., 45, 1131 (1949).