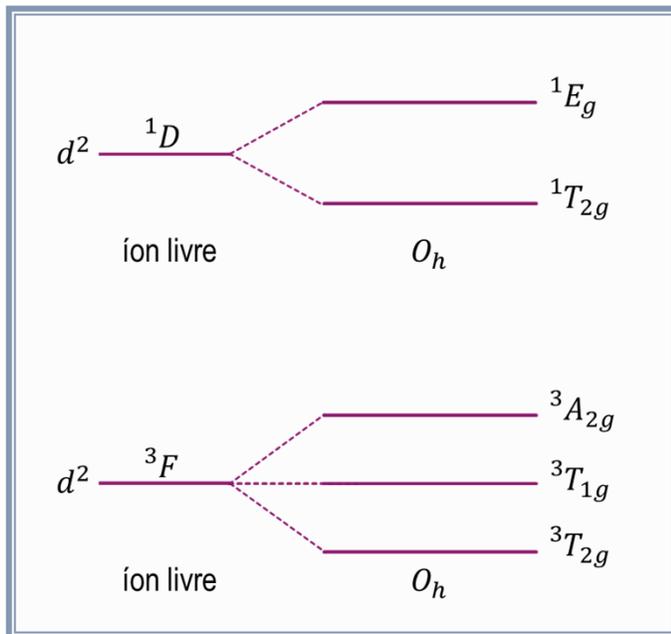




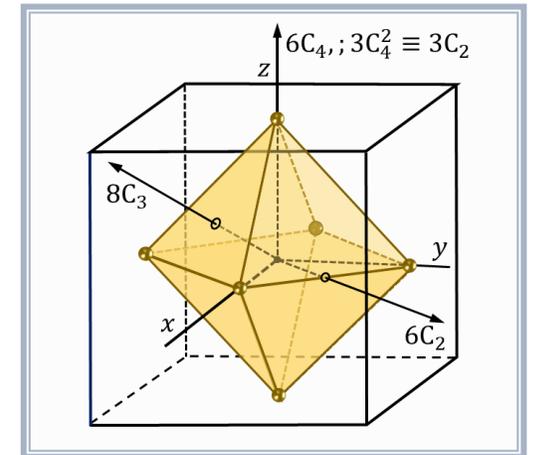
Teoria de grupos aplicada a moléculas e sólidos - PGF5261

Grupos e tensores aplicados à ciência dos materiais - 4300409



Lucy V. C. Assafí

Instituto de Física
Universidade de São Paulo





Perturbação

Desdobramento dos níveis eletrônicos de um átomo em um campo cristalino \Rightarrow as representações irredutíveis do grupo de simetria da equação de Schrödinger rotulam os estados e especificam suas degenerescências.

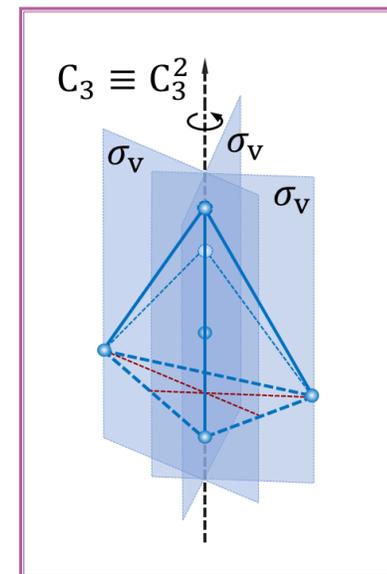
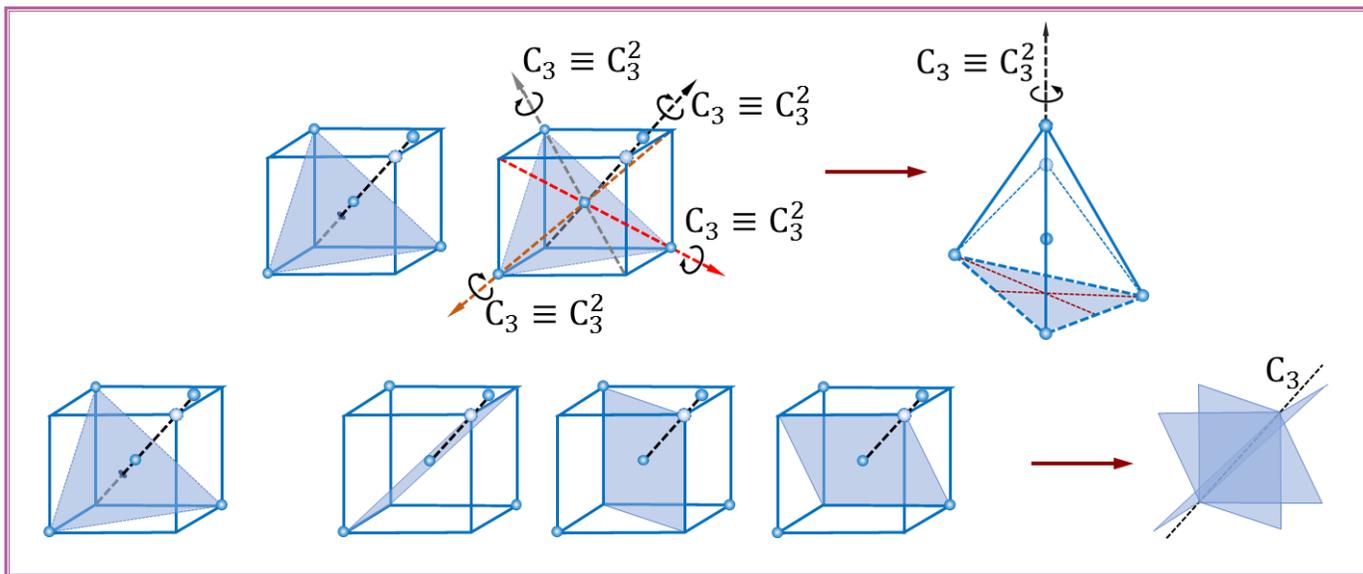
A teoria de grupos também é útil para fornecer informações sobre as modificações nas degenerescências dos níveis de energia quando a simetria é reduzida \Rightarrow p.e., um hamiltoniano $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}'$, onde \hat{H}_0 tem alta simetria (ordem alta), correspondente ao grupo \mathbb{G} , e \hat{H}' é uma perturbação, com simetria mais baixa e corresponde a um grupo \mathbb{G}' de ordem inferior (menos elementos de simetria).

Geralmente, o grupo \mathbb{G}' é um subgrupo do grupo \mathbb{G} \Rightarrow primeiro encontramos quais operações de simetria de \mathbb{G} estão contidas em \mathbb{G}' ; as representações irredutíveis de \mathbb{G}' rotulam exatamente os estados da situação de simetria mais baixa. Ao ir para a simetria inferior, queremos saber o que acontece com a degenerescência dos vários estados na situação de simetria inicial mais alta. Dizemos que, em geral, a representação irredutível do grupo de simetria superior forma representações redutíveis para o grupo de simetria inferior.

O efeito do abaixamento de simetria, em geral, resulta em uma redução da degenerescência dos estados degenerados de energia.



Desdobramento de níveis atômicos: campo cristalino



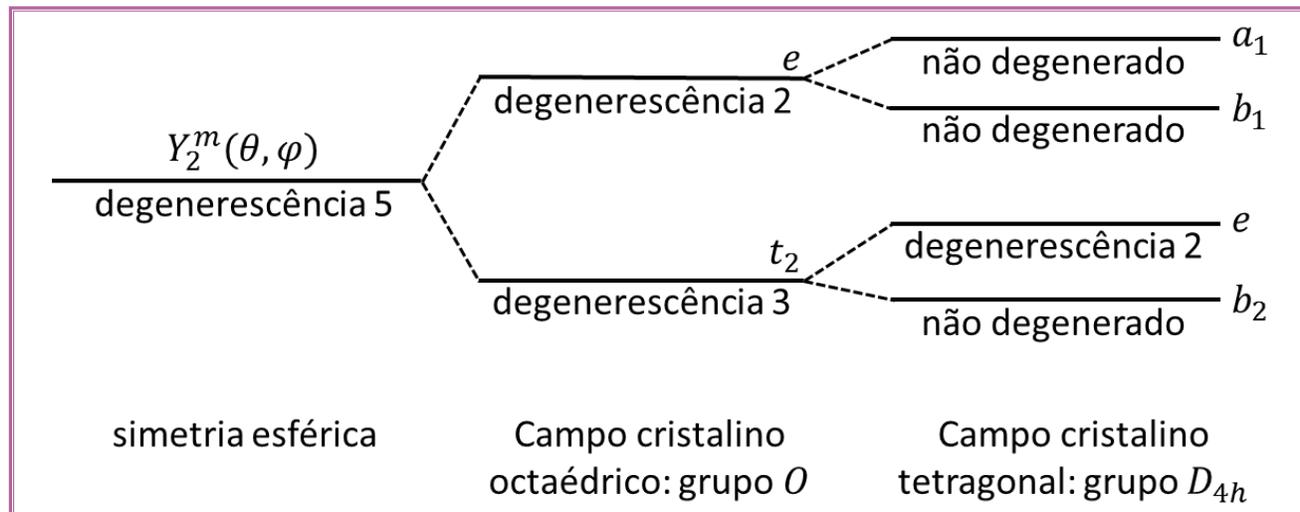
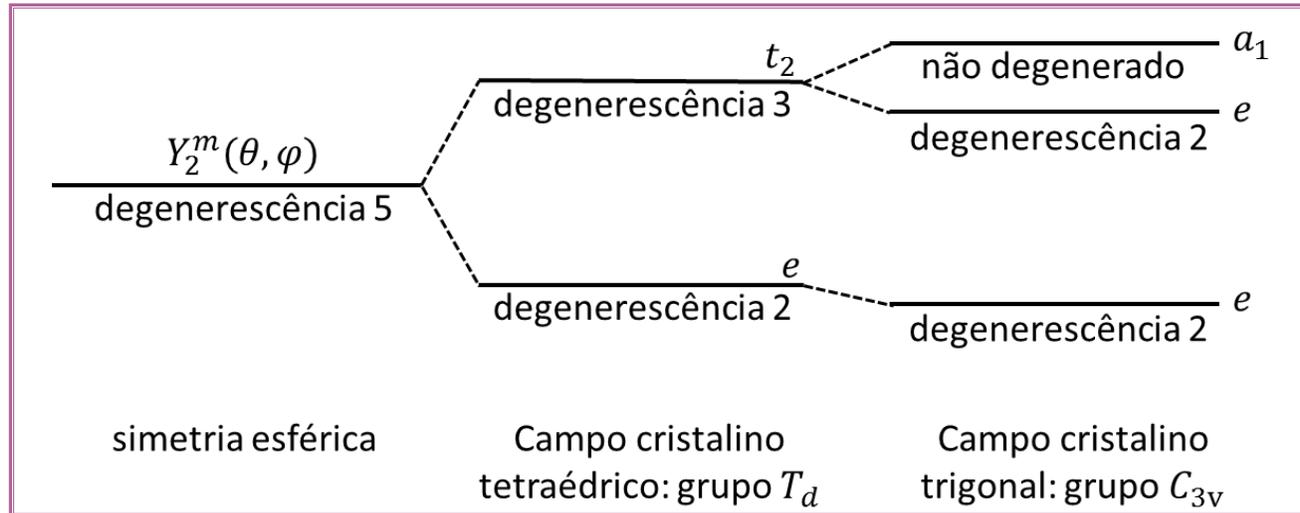
T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	-1	-1
E	2	-1	2	0	0
T_1	3	0	-1	1	-1
T_2	3	0	-1	-1	1

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
A_1	1	1	1
A_2	1	1	-1
E	2	-1	0
T_1	3	0	-1
T_2	3	0	1

$A_1 \Leftrightarrow A_1$
 $A_2 \Leftrightarrow A_2$
 $E \Leftrightarrow E$
 $T_1 \Rightarrow E \oplus A_2$
 $T_2 \Rightarrow E \oplus A_1$



Desdobramento de níveis eletrônicos: campo cristalino





Desdobramento de níveis eletrônicos: campo cristalino

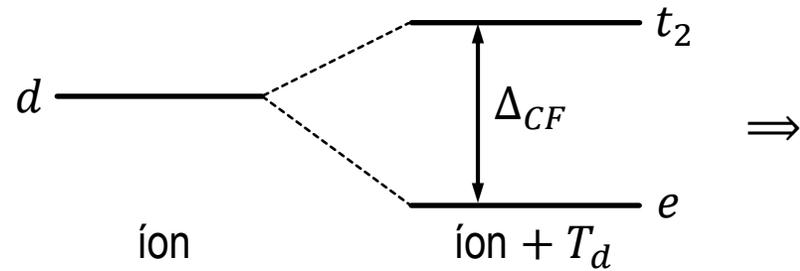


Correlação entre as representações irredutíveis de vários grupos

O_h	O	T_d	D_{4h}	D_{2d}	C_{4v}	C_{2v}	D_{3d}	D_3	C_{2h}
A_{1g}	A_1	A_1	A_{1g}	A_1	A_1	A_1	A_{1g}	A_1	A_g
A_{2g}	A_2	A_2	B_{1g}	B_1	B_1	A_2	A_{2g}	A_2	B_g
E_g	E	E	$A_{1g} \oplus B_{1g}$	$A_1 \oplus B_1$	$A_1 \oplus B_1$	$A_1 \oplus A_2$	E_g	E	$A_g \oplus B_g$
T_{1g}	T_1	T_1	$A_{2g} \oplus E_g$	$A_2 \oplus E$	$A_2 \oplus E$	$A_2 \oplus B_1 \oplus B_2$	$A_{2g} \oplus E_g$	$A_2 \oplus E$	$A_g \oplus 2 B_g$
T_{2g}	T_2	T_2	$B_{2g} \oplus E_g$	$B_2 \oplus E$	$B_2 \oplus E$	$A_1 \oplus B_1 \oplus B_2$	$A_{1g} \oplus E_g$	$A_1 \oplus E$	$2 A_g \oplus B_g$
A_{1u}	A_1	A_2	A_{1u}	B_1	A_2	A_2	A_{1u}	A_1	A_u
A_{2u}	A_2	A_1	B_{1u}	A_1	B_2	A_1	A_{2u}	A_2	B_u
E_u	E	E	$A_{1u} \oplus B_{1u}$	$A_1 \oplus B_1$	$A_2 \oplus B_2$	$A_1 \oplus A_2$	E_u	E	$A_u \oplus B_u$
T_{1u}	T_1	T_2	$A_{2u} \oplus E_u$	$B_2 \oplus E$	$A_1 \oplus E$	$A_1 \oplus B_1 \oplus B_2$	$A_{2u} \oplus E_u$	$A_2 \oplus E$	$A_u \oplus 2 B_u$
T_{2u}	T_2	T_1	$B_{2u} \oplus E_u$	$A_2 \oplus E$	$B_1 \oplus E$	$A_2 \oplus B_1 \oplus B_2$	$A_{1u} \oplus E_u$	$A_1 \oplus E$	$2 A_u \oplus B_u$

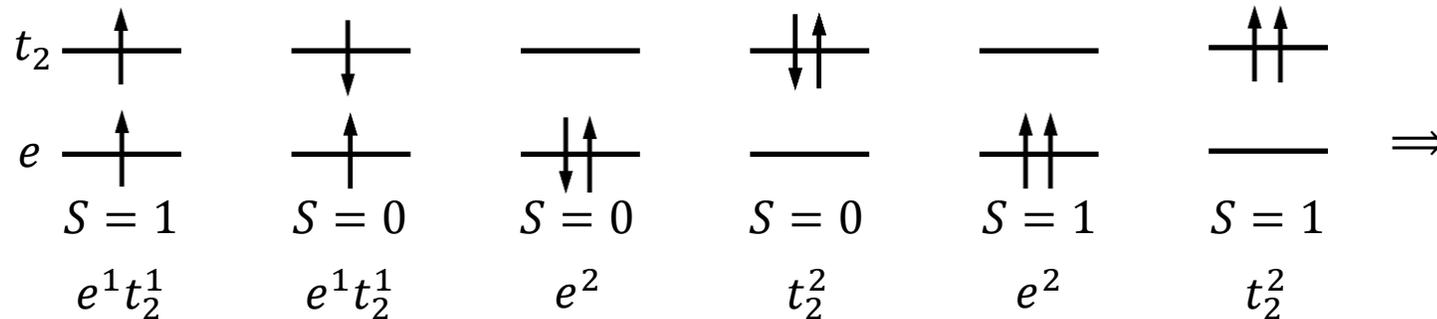


Estados Multieletrônicos



Desdobramento do orbital atômico d de um íon em um campo cristalino tetraédrico (T_d), sem considerar a ocupação eletrônica $\Rightarrow \Delta_{CF}$ é a magnitude do desdobramento devido ao campo cristalino ($CF =$ crystal field). Isto é o que se espera quando estamos resolvendo a estrutura eletrônica dentro da aproximação de campo médio, onde os elétrons são considerados como partículas não interagentes.

Por exemplo, para o caso de uma configuração d^2 , as possibilidades de ocupação são:



Energias sem polarização de spin:

$$E(e^2) = E_0$$

$$E(e^1 t_2^1) = E_0 + \Delta_{CF}$$

$$E(t_2^2) = E_0 + 2\Delta_{CF}$$



Estados Multieletrônicos



Estados monoelétrônicos de átomos \Rightarrow caracterizados pelos números quânticos n, ℓ, m, s e m_s .

- $n \Rightarrow$ número quântico principal: energia eletrônica
- $\ell \Rightarrow$ número quântico secundário: momento angular orbital dos elétrons em unidades de \hbar
- $m \Rightarrow$ número quântico azimutal: projeção do momento angular orbital na direção z
- $s \Rightarrow$ spin dos elétrons em unidades de \hbar
- $m_s \Rightarrow$ projeção do spin na direção z

Estados multieletrônicos de átomos \Rightarrow inclusão das interações intereletrônicas \Rightarrow estado total é descrito por novos números quânticos: L, M_L, S e M_S , construídos a partir de n, ℓ, m, s e m_s seguindo a regra de *Russel-Saunders* ou *acoplamento LS*.

- ✓ Momento angular orbital total \mathbf{L} : $\mathbf{L} = \sum_i \vec{\ell}_i \Rightarrow \vec{\ell}_i$ é o momento angular de cada elétron.

$2L + 1$ projeções na direção z : $M_L = L, L - 1, \dots, -L + 1, -L$

- ✓ Spin total \mathbf{S} : $\mathbf{S} = \sum_i \vec{s}_i \Rightarrow \vec{s}_i$ é o spin de cada elétron.

$2S + 1$ projeções na direção z : $M_S = S, S - 1, \dots, -S + 1, -S$

- ✓ Momento angular total \mathbf{J} : $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S} \Rightarrow J = L + S, L + S - 1, \dots, |L - S|$

Notação do estado de multipletto

$$2S+1 \overset{\nearrow S, P, D, \dots}{L} J$$

representa a multiplicidade de spin

$2S + 1 = 1 \Rightarrow$ singletto

$2S + 1 = 2 \Rightarrow$ dupletto

$2S + 1 = 3 \Rightarrow$ tripletto

\vdots

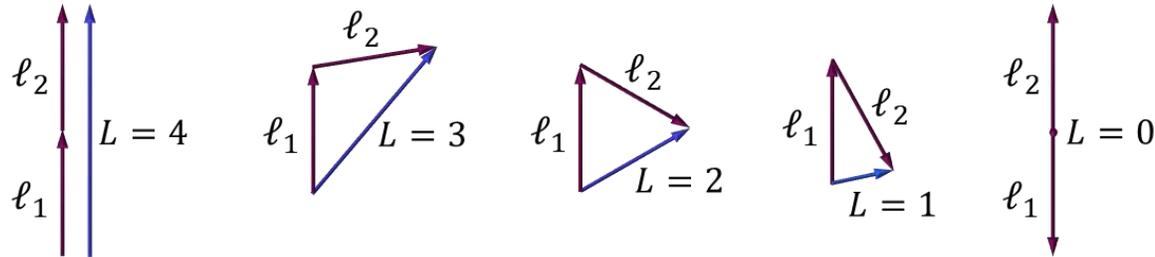


Estados Multieletrônicos



Átomo com 2 elétrons: $\mathbf{L} = \vec{\ell}_1 + \vec{\ell}_2 \Rightarrow L = \ell_1 + \ell_2, \dots, |\ell_1 - \ell_2|$.

2 elétrons d ($\ell_1 = 2$ e $\ell_2 = 2$): $L = 4, 3, 2, 1, 0$ e $M_L = m_1 + m_2$,
 $M_L = -4, -3, \dots, 3, 4$



Configuração d^2 :

$$M_L = -4 \Rightarrow m_1 = -2 \text{ e } m_2 = -2$$

$$M_L = -3 \Rightarrow m_1 = -2 \text{ e } m_2 = -1 \text{ ou } m_1 = -1 \text{ e } m_2 = -2$$

$$M_L = -2 \Rightarrow m_1 = -2 \text{ e } m_2 = 0 \text{ ou } m_1 = 0 \text{ e } m_2 = -2 \text{ ou } m_1 = -1 \text{ e } m_2 = -1$$

$$M_L = -1 \Rightarrow m_1 = -2 \text{ e } m_2 = 1 \text{ ou } m_1 = 1 \text{ e } m_2 = -2 \text{ ou } m_1 = -1 \text{ e } m_2 = 0 \text{ ou } m_1 = 0 \text{ e } m_2 = -1$$

$$M_L = 0 \Rightarrow m_1 = -2 \text{ e } m_2 = 2 \text{ ou } m_1 = 2 \text{ e } m_2 = -2 \text{ ou } m_1 = -1 \text{ e } m_2 = 1 \text{ ou } m_1 = 1 \text{ e } m_2 = -1 \text{ ou } m_1 = m_2 = 0$$

$$M_L = 1 \Rightarrow m_1 = 2 \text{ e } m_2 = -1 \text{ ou } m_1 = -1 \text{ e } m_2 = 2 \text{ ou } m_1 = 1 \text{ e } m_2 = 0 \text{ ou } m_1 = 0 \text{ e } m_2 = 1$$

$$M_L = 2 \Rightarrow m_1 = 2 \text{ e } m_2 = 0 \text{ ou } m_1 = 0 \text{ e } m_2 = 2 \text{ ou } m_1 = 1 \text{ e } m_2 = 1$$

$$M_L = 3 \Rightarrow m_1 = 2 \text{ e } m_2 = 1 \text{ ou } m_1 = 1 \text{ e } m_2 = 2$$

$$M_L = 4 \Rightarrow m_1 = 2 \text{ e } m_2 = 2$$



Estados Multieletrônicos



Átomo com 2 elétrons d: $\mathbf{S} = \vec{s}_1 + \vec{s}_2 \Rightarrow S = s_1 + s_2, \dots, |s_1 - s_2|$.

Como $s_1 = 1/2$ e $s_2 = 1/2 \Rightarrow S = 0$ (singleto) ou 1 (triplete)

Possíveis momentos angulares totais J : $J = L + S, L + S - 1, \dots, |L - S|$.

Se $L = 4$ e $S = 0$: $J = 4 \Rightarrow$ possíveis estados de multiplete: 1G_4 .

Se $L = 3$ e $S = 1$: $J = 4, 3$ e $2 \Rightarrow$ possíveis estados de multiplete: 3F_4 ; 3F_3 ; 3F_2 .

Se $L = 1$ e $S = 1$: $J = 2, 1$ e $0 \Rightarrow$ possíveis estados de multiplete: 3P_2 ; 3P_1 ; 3P_0 .

Os estados monoelétrônicos que compõem os possíveis estados multieletrônicos devem obedecer ao *princípio de exclusão de Pauli*, podendo ser camadas fechadas ou abertas.



Estados Multieletrônicos



Exemplo: configuração $p^1d^1 \Rightarrow \ell$'s diferentes \Rightarrow não há necessidade de se preocupar com o princípio de exclusão de Pauli: os elétrons podem ser paralelos ou antiparalelos.

$$\ell_1 = 1 \text{ e } \ell_2 = 2 \Rightarrow L = 3, 2, 1 \text{ e } S = 0, 1$$

Possíveis termos de multipletos:

$$\textit{Singletos} (S = 0): 2S + 1 = 1 \Rightarrow \begin{cases} L = 3 \Rightarrow J = 3 \Rightarrow {}^1F_3 \\ L = 2 \Rightarrow J = 2 \Rightarrow {}^1D_2 \\ L = 1 \Rightarrow J = 1 \Rightarrow {}^1P_1 \end{cases}$$

$$\textit{Tripletos} (S = 1): 2S + 1 = 3 \Rightarrow \begin{cases} L = 3 \Rightarrow J = 4, 3, 2 \Rightarrow {}^3F_{2,3,4} \\ L = 2 \Rightarrow J = 3, 2, 1 \Rightarrow {}^3D_{1,2,3} \\ L = 1 \Rightarrow J = 2, 1, 0 \Rightarrow {}^3P_{0,1,2} \end{cases}$$



Estados Multieletrônicos



Exemplo: configuração $p^2 \Rightarrow \ell$'s iguais \Rightarrow princípio de exclusão de Pauli \Rightarrow reduz o número possível de estados de multipletos:

- 2 elétrons ocupando o mesmo estado m : spins antiparalelos
- 2 elétrons ocupando estados com m 's diferentes: spins antiparalelos e paralelos

Número de configurações possíveis, sem violar o princípio de Pauli $\Rightarrow C_6^2 = \frac{6!}{(6-2)!2!} = 15$

$$\ell_1 = 1 (m_1 = -1, 0, 1) \text{ e } \ell_2 = 1 (m_2 = -1, 0, 1) \Rightarrow L = 2, 1, 0 \text{ e } S = 0, 1$$

$$M_L = -2, -1, 0, 1, 2$$

$$M_S = -1, 0, 1$$

Configurações 1 e 3:

$$\left. \begin{array}{l} M_L = -2 \Rightarrow m_1 = m_2 = -1 \\ M_L = 2 \Rightarrow m_1 = m_2 = 1 \end{array} \right\} \Rightarrow L = 2 \therefore \text{estado total } D$$

$$\left. \begin{array}{l} M_L = 0 \Rightarrow m_1 = m_2 = 0 \\ M_L = 1 \Rightarrow m_1 = 0, m_2 = 1 \\ M_L = -1 \Rightarrow m_1 = 1, m_2 = 0 \end{array} \right\} \Rightarrow S = 0 \therefore \text{estado singlete (Pauli)}$$

$$(2L + 1)(2S + 1) = (5)(1) = 5 \Rightarrow \text{número de estados: } M_L = -2, -1, 0, 1, 2$$

$$\checkmark M_L = -1 \text{ e } M_S = 0 \Rightarrow \text{configuração 4}$$

$$\checkmark M_L = 0 \text{ e } M_S = 0 \Rightarrow \text{configuração 6}$$

$$\checkmark M_L = 1 \text{ e } M_S = 0 \Rightarrow \text{configuração 8}$$

configuração	m			M_L	M_S
	-1	0	1		
1	↑↓			-2	0
2		↑↓		0	0
3			↑↓	2	0
4	↑	↓		-1	0
5	↓	↑		-1	0
6	↑		↓	0	0
7	↓		↑	0	0
8		↑	↓	1	0
9		↓	↑	1	0
10	↑	↑		-1	1
11	↓	↓		-1	-1
12	↑		↑	0	1
13	↓		↓	0	-1
14		↑	↑	1	1
15		↓	↓	1	-1



Estados Multieletrônicos



Entre os diversos multipletos provenientes de uma configuração eletrônica de um átomo, aquele de energia mais baixa é obtido seguindo as regras de Hund (acoplamento de Russel-Saunders ou acoplamento $L-S$):

1. Dentre os multipletos encontrados decorrentes da configuração eletrônica, o termo com máxima multiplicidade de spin, $2S + 1$, é o de mais baixa energia.
2. Dentre os termos de mesma multiplicidade de spin, aquele com o momento angular de maior valor, M_L , (consistente com o princípio de exclusão de Pauli), possui a menor energia.
3. Se a camada for *aberta*, e dados S e L , o multipletto de mais baixa energia é aquele que tem:
 - i. o menor valor de J , se a subcamada externa estiver com menos da metade dos estados, ou metade deles, ocupados.
 - ii. o maior valor de J , se a subcamada externa estiver com mais da metade dos estados ocupados.

No exemplo dos elétrons na configuração p^2 obtivemos os termos de multipletto: 1S_0 ; $^3P_{0,1,2}$; 1D_2 .

O estado de mais baixa energia é o $^3P_0 \Rightarrow$ é o que tem o maior valor de S (máxima multiplicidade) e o menor valor de J (p^2 tem menos da metade dos estados preenchidos).

Nota: Essas regras se aplicam apenas ao estado fundamental e assumem que a repulsão entre os elétrons é muito maior que a interação spin-órbita.



Estados Multieletrônicos



Para se acoplar mais de dois momentos angulares aplica-se a regra $L = \ell_1 + \ell_2, \dots, |\ell_1 - \ell_2|$ repetidas vezes.

Exemplo: para se acoplar três momentos angulares ℓ_1, ℓ_2 e ℓ_3 , acopla-se primeiro ℓ_1 com ℓ_2 resultando em L' , cujos intervalos de valores permitidos são: $\ell_1 + \ell_2, \ell_1 + \ell_2 - 1, \dots, |\ell_1 - \ell_2|$. Para cada um desses valores de L' , aplica-se de novo a mesma regra até esgotá-los, obtendo-se:

$$\begin{array}{cccc}
 \ell_1 + \ell_2 + \ell_3 & \ell_1 + \ell_2 + \ell_3 - 1 & \dots & |\ell_1 + \ell_2 - \ell_3| \\
 \ell_1 + \ell_2 - 1 + \ell_3 & \ell_1 + \ell_2 - 1 + \ell_3 - 1 & \dots & |\ell_1 + \ell_2 - 1 - \ell_3| \\
 \ell_1 + \ell_2 - 2 + \ell_3 & \ell_1 + \ell_2 - 2 + \ell_3 - 1 & \dots & |\ell_1 + \ell_2 - 2 - \ell_3| \\
 \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\
 |\ell_1 - \ell_2| + \ell_3 & |\ell_1 - \ell_2| + \ell_3 - 1 & \dots & ||\ell_1 - \ell_2| + \ell_3|
 \end{array}$$

Termos de multipletos das diversas configurações de 2 elétrons não equivalentes



configuração	Termos de Multipletos					
<i>ss</i>	1S	3S				
<i>sp</i>	1P	3P				
<i>sd</i>	1D	3D				
<i>pp</i>	1S	3S	1P	3P	1D	3D
<i>pd</i>	1P	3P	1D	3D	1F	3F



Estados Multieletrônicos: Teoria do Campo Ligante



Termos de multipletto (estados multieletrônicos) para os orbitais d utilizando as regras de Russell-Saunders



configuração	# de estados	Termos de Multipletto					
		singleto	dupletto	tripletto	quartetto	quintetto	sextetto
d^1, d^9	10		2D				
d^2, d^8	45	$^1(S, D, G)$		$^3(P, F)$			
d^3, d^7	120		2D $^2(P, D, F, G, H)$		$^4(P, F)$		
d^4, d^6	210	$^1(S, D, G)$ $^1(S, D, F, G, I)$		$^3(P, F)$ $^3(P, D, F, G, H)$		5D	
d^5	252		2D $^2(P, D, F, G, H)$ $^2(S, D, F, G, I)$		$^4(P, F)$ $^4(D, G)$		6S
d^{10}	1	1S					

Simetria dos estados desdobrados por um campo fraco:

A partir dos estados de multipletto, dos átomos livres, podemos obter a simetria dos estados desdobrados por um campo cristalino fraco (interação multieletrônica é mais importante), usando os mesmos procedimentos seguidos para obter o desdobramento dos orbitais atômicos no limite de campo forte (campo cristalino é mais importante). A **multiplicidade do spin** do estado do átomo ou do íon livre **é mantida** nos níveis eletrônicos desdobrados pelo campo, que não interage com os momentos de spin dos elétrons.



Teoria do Campo Ligante



Exemplo: Desdobramento do estado de multiplete das configurações d^2 ou d^8 ($S = 1$) de um íon livre em um campo fraco O_h :

$$d^2, d^8 \Rightarrow {}^1(S, D, G); {}^3(P, F)$$

$$L + S = \text{inteiro par}$$

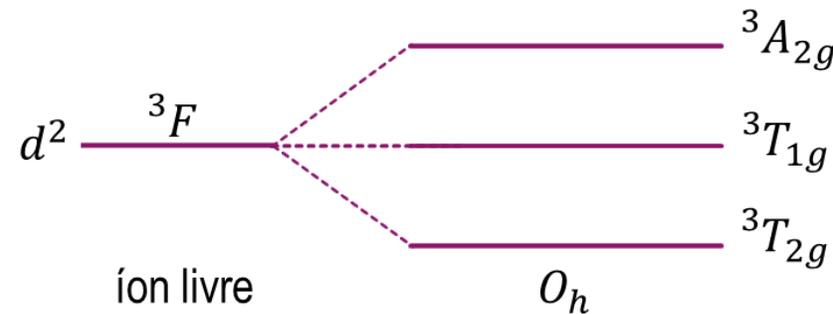
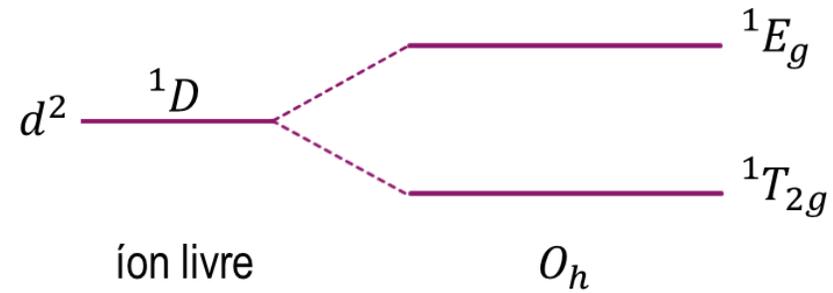
O_h	E	$6C_4$	$3C_4^2$	$8C_3$	$6C_2$	i	$6S_4$	$3\sigma_h$	$8S_6$	$6\sigma_d$
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
A_{2g}	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1
E_g	2	0	2	-1	0	2	0	2	-1	0
T_{1g}	3	1	-1	0	-1	3	1	-1	0	-1
T_{2g}	3	-1	-1	0	1	3	-1	-1	0	1
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1
A_{2u}	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1
E_u	2	0	2	-1	0	-2	0	-2	1	0
T_{1u}	3	1	-1	0	-1	-3	-1	1	0	1
T_{2u}	3	-1	-1	0	1	-3	1	1	0	-1

íon livre	}	$L = 0 \Rightarrow {}^1S$	1	1	1	1	1	1	1	1	$\Rightarrow {}^1A_{1g}$		
		$L = 1 \Rightarrow {}^3P$	3	1	-1	0	-1	3	1	-1	0	-1	$\Rightarrow {}^3T_{1g}$
		$L = 2 \Rightarrow {}^1D$	5	-1	1	-1	1	5	-1	1	-1	1	$\Rightarrow {}^1E_g \oplus {}^1T_{2g}$
		$L = 3 \Rightarrow {}^3F$	7	-1	-1	1	-1	7	-1	-1	1	-1	$\Rightarrow {}^3A_{2g} \oplus {}^3T_{1g} \oplus {}^3T_{2g}$
		$L = 4 \Rightarrow {}^1G$	9	1	1	0	1	9	1	1	0	1	$\Rightarrow {}^1A_{1g} \oplus {}^1E_g \oplus {}^1T_{1g} \oplus {}^1T_{2g}$



Teoria do Campo Ligante

Desdobramento dos estados de multiplete 1D e 3F de íon livre em um campo cristalino de simetria O_h





Teoria do Campo Ligante



⇒ Desdobramento do estado d^2 (d^8) de um íon livre em um campo fraco com simetria O_h e com perturbação com simetria mais baixa ⇒ T_d

íon livre	O_h	T_d
$L = 0 \Rightarrow {}^1S$	$\Rightarrow {}^1A_{1g}$	$\Rightarrow {}^1A_1$
$L = 1 \Rightarrow {}^3P$	$\Rightarrow {}^3T_{1g}$	$\Rightarrow {}^3T_2$
$L = 2 \Rightarrow {}^1D$	$\Rightarrow {}^1E_g \oplus {}^1T_{2g}$	$\Rightarrow {}^1E \oplus {}^1T_2$
$L = 3 \Rightarrow {}^3F$	$\Rightarrow {}^3A_{2g} \oplus {}^3T_{1g} \oplus {}^3T_{2g}$	$\Rightarrow {}^3A_1 \oplus {}^3T_1 \oplus {}^3T_2$
$L = 4 \Rightarrow {}^1G$	$\Rightarrow {}^1A_{1g} \oplus {}^1E_g \oplus {}^1T_{1g} \oplus {}^1T_{2g}$	$\Rightarrow {}^1A_1 \oplus {}^1E \oplus {}^1T_1 \oplus {}^1T_2$

⇒ Desdobramento do estado d^2 (d^8) de um íon livre em um campo fraco com simetria O_h e com perturbação com simetria mais baixa ⇒ D_{4h}

íon livre	O_h	D_{4h}
$L = 0 \Rightarrow {}^1S$	$\Rightarrow {}^1A_{1g}$	$\Rightarrow {}^1A_{1g}$
$L = 1 \Rightarrow {}^3P$	$\Rightarrow {}^3T_{1g}$	$\Rightarrow {}^3A_{2g} \oplus {}^3E_g$
$L = 2 \Rightarrow {}^1D$	$\Rightarrow {}^1E_g \oplus {}^1T_{2g}$	$\Rightarrow ({}^1A_{1g} \oplus {}^1B_{1g}) \oplus ({}^1B_{2g} \oplus {}^1E_g)$
$L = 3 \Rightarrow {}^3F$	$\Rightarrow {}^3A_{2g} \oplus {}^3T_{1g} \oplus {}^3T_{2g}$	$\Rightarrow {}^3B_{1g} \oplus ({}^3A_{2g} \oplus {}^3E_g) \oplus ({}^3B_{2g} \oplus {}^3E_g)$
$L = 4 \Rightarrow {}^1G$	$\Rightarrow {}^1A_{1g} \oplus {}^1E_g \oplus {}^1T_{1g} \oplus {}^1T_{2g}$	$\Rightarrow {}^1A_{1g} \oplus ({}^1A_{1g} \oplus {}^1B_{1g}) \oplus ({}^1A_{2g} \oplus {}^1E_g) \oplus ({}^1B_{2g} \oplus {}^1E_g)$



Desdobramento de níveis eletrônicos: campo cristalino



Correlação entre as representações irredutíveis de vários grupos

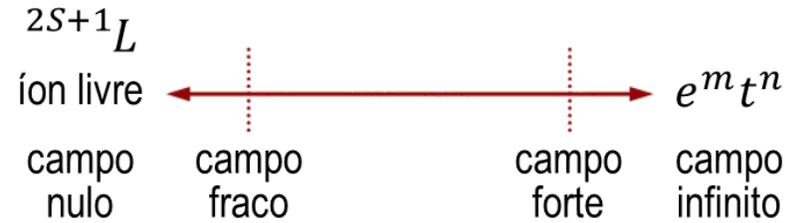
O_h	O	T_d	D_{4h}	D_{2d}	C_{4v}	C_{2v}	D_{3d}	D_3	C_{2h}
A_{1g}	A_1	A_1	A_{1g}	A_1	A_1	A_1	A_{1g}	A_1	A_g
A_{2g}	A_2	A_2	B_{1g}	B_1	B_1	A_2	A_{2g}	A_2	B_g
E_g	E	E	$A_{1g} \oplus B_{1g}$	$A_1 \oplus B_1$	$A_1 \oplus B_1$	$A_1 \oplus A_2$	E_g	E	$A_g \oplus B_g$
T_{1g}	T_1	T_1	$A_{2g} \oplus E_g$	$A_2 \oplus E$	$A_2 \oplus E$	$A_2 \oplus B_1 \oplus B_2$	$A_{2g} \oplus E_g$	$A_2 \oplus E$	$A_g \oplus 2 B_g$
T_{2g}	T_2	T_2	$B_{2g} \oplus E_g$	$B_2 \oplus E$	$B_2 \oplus E$	$A_1 \oplus B_1 \oplus B_2$	$A_{1g} \oplus E_g$	$A_1 \oplus E$	$2 A_g \oplus B_g$
A_{1u}	A_1	A_2	A_{1u}	B_1	A_2	A_2	A_{1u}	A_1	A_u
A_{2u}	A_2	A_1	B_{1u}	A_1	B_2	A_1	A_{2u}	A_2	B_u
E_u	E	E	$A_{1u} \oplus B_{1u}$	$A_1 \oplus B_1$	$A_2 \oplus B_2$	$A_1 \oplus A_2$	E_u	E	$A_u \oplus B_u$
T_{1u}	T_1	T_2	$A_{2u} \oplus E_u$	$B_2 \oplus E$	$A_1 \oplus E$	$A_1 \oplus B_1 \oplus B_2$	$A_{2u} \oplus E_u$	$A_2 \oplus E$	$A_u \oplus 2 B_u$
T_{2u}	T_2	T_1	$B_{2u} \oplus E_u$	$A_2 \oplus E$	$B_1 \oplus E$	$A_2 \oplus B_1 \oplus B_2$	$A_{1u} \oplus E_u$	$A_1 \oplus E$	$2 A_u \oplus B_u$



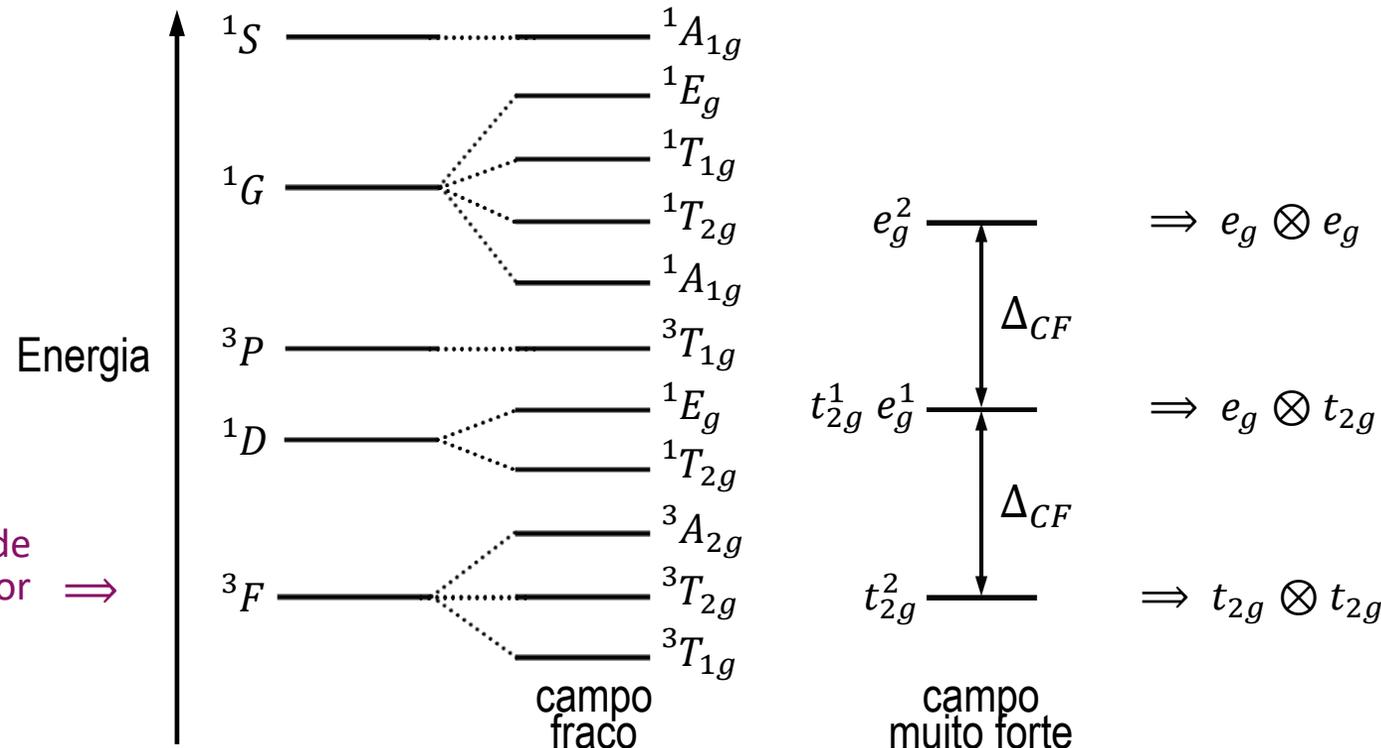
Teoria do Campo Ligante



Como os estados eletrônicos de partícula única estão relacionados com os estados multieletrônicos?



Continuando com o exemplo do estado d^2 (ou d^8) de um íon livre em um campo cristalino (CF) fraco com simetria O_h :



termo com máxima multiplicidade de spin e momento angular de maior valor \Rightarrow é o de mais baixa energia



Teoria do Campo Ligante



O_h	E	$6C_4$	$3C_4^2$	$8C_3$	$6C_2$	i	$6S_4$	$3\sigma_h$	$8S_6$	$6\sigma_d$	
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
A_{2g}	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1	
E_g	2	0	2	-1	0	2	0	2	-1	0	
T_{1g}	3	1	-1	0	-1	3	1	-1	0	-1	
T_{2g}	3	-1	-1	0	1	3	-1	-1	0	1	
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	
A_{2u}	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	
E_u	2	0	2	-1	0	-2	0	-2	1	0	
T_{1u}	3	1	-1	0	-1	-3	-1	1	0	1	
T_{2u}	3	-1	-1	0	1	-3	1	1	0	-1	
$t_{2g} \otimes t_{2g}$	9	1	1	0	1	9	1	1	0	1	$\rightarrow A_{1g} \oplus E_g \oplus T_{1g} \oplus T_{2g}$



Teoria do Campo Ligante



O_h	E	$6 C_4$	$3 C_4^2$	$8 C_3$	$6 C_2$	i	$6 S_4$	$3 \sigma_h$	$8 S_6$	$6 \sigma_d$	
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
A_{2g}	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1	
E_g	2	0	2	-1	0	2	0	2	-1	0	
T_{1g}	3	1	-1	0	-1	3	1	-1	0	-1	
T_{2g}	3	-1	-1	0	1	3	-1	-1	0	1	
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	
A_{2u}	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	
E_u	2	0	2	-1	0	-2	0	-2	1	0	
T_{1u}	3	1	-1	0	-1	-3	-1	1	0	1	
T_{2u}	3	-1	-1	0	1	-3	1	1	0	-1	
$t_{2g} \otimes t_{2g}$	9	1	1	0	1	9	1	1	0	1	$\rightarrow A_{1g} \oplus E_g \oplus T_{1g} \oplus T_{2g}$
$t_{2g} \otimes e_g$	6	0	-2	0	0	6	0	-2	0	0	$\rightarrow T_{1g} \oplus T_{2g}$



Teoria do Campo Ligante

O_h	E	$6C_4$	$3C_4^2$	$8C_3$	$6C_2$	i	$6S_4$	$3\sigma_h$	$8S_6$	$6\sigma_d$	
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
A_{2g}	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1	
E_g	2	0	2	-1	0	2	0	2	-1	0	
T_{1g}	3	1	-1	0	-1	3	1	-1	0	-1	
T_{2g}	3	-1	-1	0	1	3	-1	-1	0	1	
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	
A_{2u}	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	
E_u	2	0	2	-1	0	-2	0	-2	1	0	
T_{1u}	3	1	-1	0	-1	-3	-1	1	0	1	
T_{2u}	3	-1	-1	0	1	-3	1	1	0	-1	
$t_{2g} \otimes t_{2g}$	9	1	1	0	1	9	1	1	0	1	$\rightarrow A_{1g} \oplus E_g \oplus T_{1g} \oplus T_{2g}$
$t_{2g} \otimes e_g$	6	0	-2	0	0	6	0	-2	0	0	$\rightarrow T_{1g} \oplus T_{2g}$
$e_g \otimes e_g$	4	0	4	1	0	4	0	4	1	0	$\rightarrow A_{1g} \oplus A_{2g} \oplus E_g$



Teoria do Campo Ligante



O_h	E	$6 C_4$	$3 C_4^2$	$8 C_3$	$6 C_2$	i	$6 S_4$	$3 \sigma_h$	$8 S_6$	$6 \sigma_d$	
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
A_{2g}	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1	
E_g	2	0	2	-1	0	2	0	2	-1	0	
T_{1g}	3	1	-1	0	-1	3	1	-1	0	-1	
T_{2g}	3	-1	-1	0	1	3	-1	-1	0	1	
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	
A_{2u}	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	
E_u	2	0	2	-1	0	-2	0	-2	1	0	
T_{1u}	3	1	-1	0	-1	-3	-1	1	0	1	
T_{2u}	3	-1	-1	0	1	-3	1	1	0	-1	
$t_{2g} \otimes t_{2g}$	9	1	1	0	1	9	1	1	0	1	$\rightarrow A_{1g} \oplus E_g \oplus T_{1g} \oplus T_{2g}$
$t_{2g} \otimes e_g$	6	0	-2	0	0	6	0	-2	0	0	$\rightarrow T_{1g} \oplus T_{2g}$
$e_g \otimes e_g$	4	0	4	1	0	4	0	4	1	0	$\rightarrow A_{1g} \oplus A_{2g} \oplus E_g$

Multiplicidade?



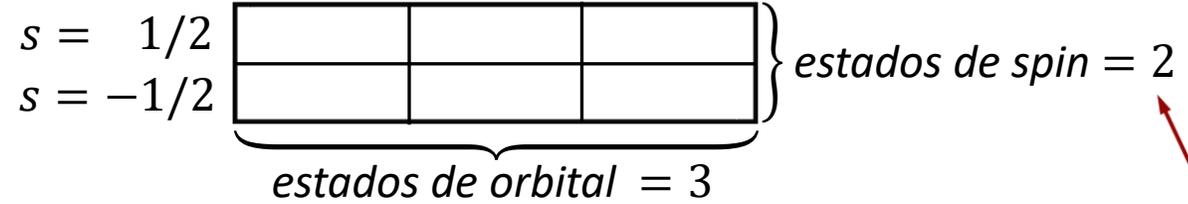


Teoria do Campo Ligante



Multiplicidade:

Configuração t_{2g}^2



Número de modos que os 2 elétrons podem ocupar estes estados:

$$\frac{6!}{(6-2)!2!} = \frac{6 \times 5}{2} = 15$$

$2S + 1$

$$t_{2g} \otimes t_{2g} \rightarrow A_{1g} \oplus E_g \oplus T_{1g} \oplus T_{2g}$$

$${}^a A_{1g}, {}^b E_g, {}^c T_{1g}, {}^d T_{2g} \rightarrow 1 \times a + 2 \times b + 3 \times c + 3 \times d = 15 \rightarrow a, b, c \text{ e } d \text{ devem ser 1 ou 3}$$

3 soluções possíveis

a	b	c	d
1	1	1	3
1	1	3	1
3	3	1	1

$$\rightarrow \left\{ \begin{array}{l} {}^1 A_{1g}, {}^1 E_g, {}^1 T_{1g}, {}^3 T_{2g} \\ {}^1 A_{1g}, {}^1 E_g, {}^3 T_{1g}, {}^1 T_{2g} \\ {}^3 A_{1g}, {}^3 E_g, {}^1 T_{1g}, {}^1 T_{2g} \end{array} \right\}$$

3 possíveis estados totais gerados por t_{2g}^2

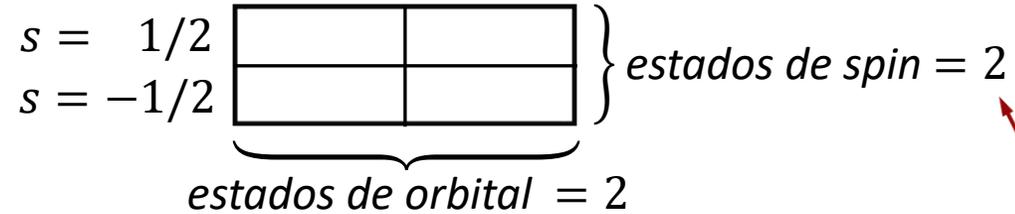
qual dos três conjuntos é o correto?



Teoria do Campo Ligante

Multiplicidade:

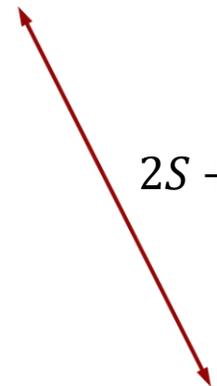
Configuração e_g^2



Número de modos que os 2 elétrons podem ocupar estes estados:

$$\frac{4!}{(4-2)!2!} = \frac{4 \times 3}{2} = 6$$

$$2S + 1$$



${}^a A_{1g}, {}^b A_{2g}, {}^c E_g$



$$1 \times a + 1 \times b + 2 \times c = 6$$



a, b e c devem ser 1 ou 3

2 soluções possíveis



a	b	c
1	3	1
3	1	1



$$\left\{ \begin{array}{l} {}^1A_{1g}, {}^3A_{2g}, {}^1E_g \\ {}^3A_{1g}, {}^1A_{2g}, {}^1E_g \end{array} \right\}$$



2 possíveis estados totais gerados por e_g^2

qual dos dois conjuntos é o correto?



Teoria do Campo Ligante

Multiplicidade:

Configuração $e_g^1 t_{2g}^1$

Número de modos que os 2 elétrons podem ocupar estes estados: $4 \times 6 = 24$

${}^a T_{1g}, {}^b T_{2g} \longrightarrow a \text{ e } b \text{ devem ser } 1 \text{ ou } 3$

${}^1 T_{1g}, {}^3 T_{1g}, {}^1 T_{2g} \text{ e } {}^3 T_{2g} \longrightarrow$ conjunto dos possíveis estados totais gerados por $e_g^1 t_{2g}^1$



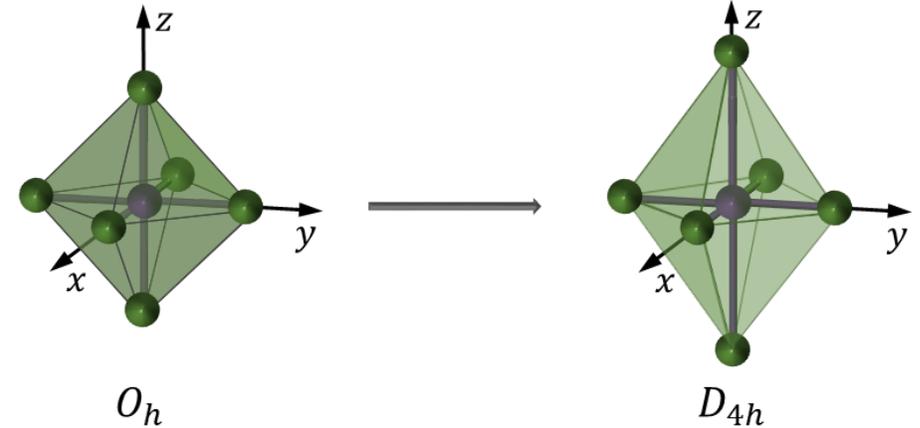
Teoria do Campo Ligante



Multiplicidade:

Questão: qual dos conjuntos é o correto entre as três possibilidades geradas pela configuração t_{2g}^2 ou entre as duas possibilidades geradas pela configuração e_g^2 ?

Resposta: Usar o *método de simetria decrescente* sugerido por Bethe:



Correlação entre as representações irredutíveis de vários grupos

O_h	O	T_d	D_{4h}	D_{2d}	C_{4v}	C_{2v}	D_{3d}	D_3	C_{2h}
A_{1g}	A_1	A_1	A_{1g}	A_1	A_1	A_1	A_{1g}	A_1	A_g
A_{2g}	A_2	A_2	B_{1g}	B_1	B_1	A_2	A_{2g}	A_2	B_g
E_g	E	E	$A_{1g} \oplus B_{1g}$	$A_1 \oplus B_1$	$A_1 \oplus B_1$	$A_1 \oplus A_2$	E_g	E	$A_g \oplus B_g$
T_{1g}	T_1	T_1	$A_{2g} \oplus E_g$	$A_2 \oplus E$	$A_2 \oplus E$	$A_2 \oplus B_1 \oplus B_2$	$A_{2g} \oplus E_g$	$A_2 \oplus E$	$A_g \oplus 2 B_g$
T_{2g}	T_2	T_2	$B_{2g} \oplus E_g$	$B_2 \oplus E$	$B_2 \oplus E$	$A_1 \oplus B_1 \oplus B_2$	$A_{1g} \oplus E_g$	$A_1 \oplus E$	$2 A_g \oplus B_g$
A_{1u}	A_1	A_2	A_{1u}	B_1	A_2	A_2	A_{1u}	A_1	A_u
A_{2u}	A_2	A_1	B_{1u}	A_1	B_2	A_1	A_{2u}	A_2	B_u
E_u	E	E	$A_{1u} \oplus B_{1u}$	$A_1 \oplus B_1$	$A_2 \oplus B_2$	$A_1 \oplus A_2$	E_u	E	$A_u \oplus B_u$
T_{1u}	T_1	T_2	$A_{2u} \oplus E_u$	$B_2 \oplus E$	$A_1 \oplus E$	$A_1 \oplus B_1 \oplus B_2$	$A_{2u} \oplus E_u$	$A_2 \oplus E$	$A_u \oplus 2 B_u$
T_{2u}	T_2	T_1	$B_{2u} \oplus E_u$	$A_2 \oplus E$	$B_1 \oplus E$	$A_2 \oplus B_1 \oplus B_2$	$A_{1u} \oplus E_u$	$A_1 \oplus E$	$2 A_u \oplus B_u$

O_h	E	$6 C_4$	$3 C_4^2$	$8 C_3$	$6 C_2$	i	$6 S_4$	$3 \sigma_h$	$8 S_6$	$6 \sigma_d$
E_g	2	0	2	-1	0	2	0	2	-1	0

Aplicação para a configuração e_g^2 :

D_{4h}	E	$2 C_4$	C_2	$2 C_2'$	$2 C_2''$	i	$2 S_4$	σ_h	$2 \sigma_v$	$2 \sigma_d$
$e_g(O_h)$	2	0	2	2	0	2	0	2	2	0



Teoria do Campo Ligante

Multiplicidade:

O_h	E	$6C_4$	$3C_4^2$	$8C_3$	$6C_2$	i	$6S_4$	$3\sigma_h$	$8S_6$	$6\sigma_d$
E_g	2	0	2	-1	0	2	0	2	-1	0

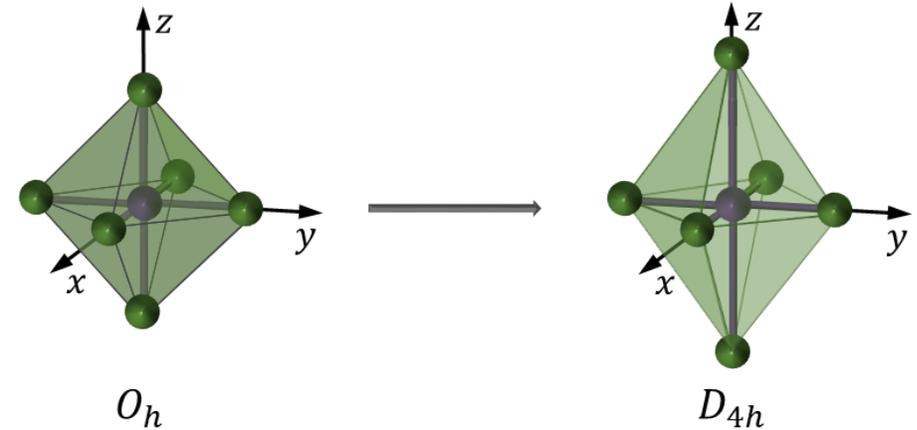
Questão: qual dos conjuntos é o correto entre as três possibilidades geradas pela configuração t_{2g}^2 ou entre as duas possibilidades geradas pela configuração e_g^2 ?

Resposta: Usar o *método de simetria decrescente* sugerido por Bethe:

Aplicação para a configuração e_g^2 :

D_{4h}	E	$2C_4$	C_2	$2C_2'$	$2C_2''$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
A_{2g}	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1
B_{1g}	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1
E_g	2	0	-2	0	0	2	0	-2	0	0
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1
A_{2u}	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1
B_{1u}	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1
B_{2u}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1
E_u	2	0	-2	0	0	-2	0	2	0	0
$e_g(O_h)$	2	0	2	2	0	2	0	2	2	0

$\Rightarrow a_{1g} \oplus b_{1g} (D_{4h})$

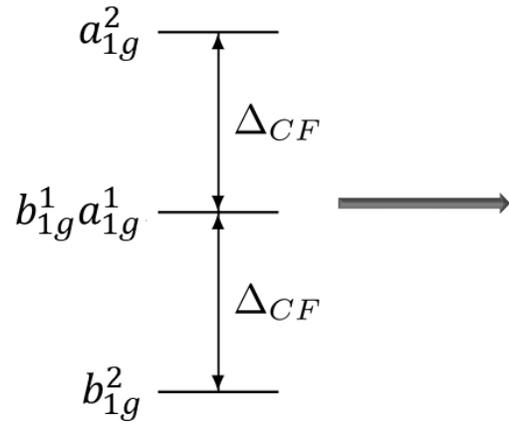


$$e_g \longrightarrow a_{1g} \oplus b_{1g}$$



Teoria do Campo Ligante

Multiplicidade:



	\otimes	$(2S + 1)$ possibilidades
b_{1g}^2	A_{1g}	$^1A_{1g}$
$b_{1g}^1 a_{1g}^1$	B_{1g}	$^1B_{1g}, ^3B_{1g}$
a_{1g}^2	A_{1g}	$^1A_{1g}$

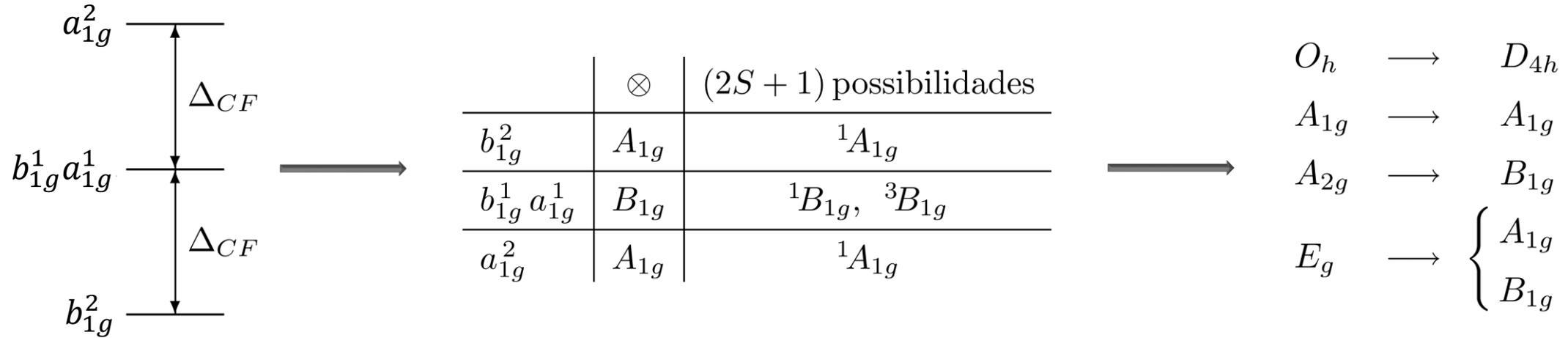
D_{4h}	E	$2C_4$	C_2	$2C_2'$	$2C_2''$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
A_{2g}	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1
B_{1g}	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1
E_g	2	0	-2	0	0	2	0	-2	0	0
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1
A_{2u}	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1
B_{1u}	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1
B_{2u}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1
E_u	2	0	-2	0	0	-2	0	2	0	0



Teoria do Campo Ligante

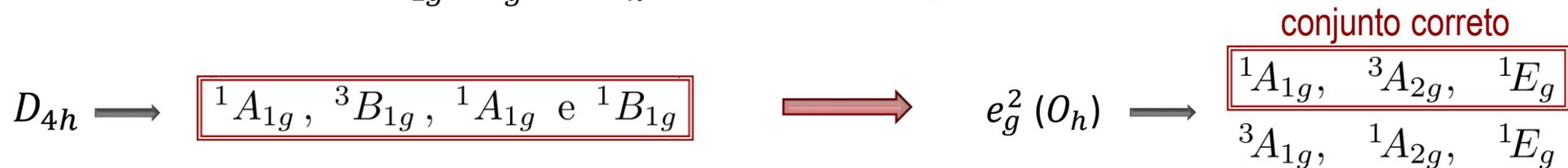


Multiplicidade:



→ tomemos, por exemplo, ${}^3E_g \longrightarrow {}^3A_{1g} \oplus {}^3B_{1g}$

O estado A_{1g} é gerado somente pelas configurações $a_{1g}^2 (a_{1g} \otimes a_{1g})$ e $b_{1g}^2 (b_{1g} \otimes b_{1g})$, gerando estados singletos (princípio de Pauli). Assim, o estado tripleto não é permitido e os dois estados A_{1g} em D_{4h} só podem ser singletos. Devido a este fato, os estados A_{1g} e E_g em O_h só podem ser singletos.





Teoria do Campo Ligante

Diagrama de correlação para configuração d^2

