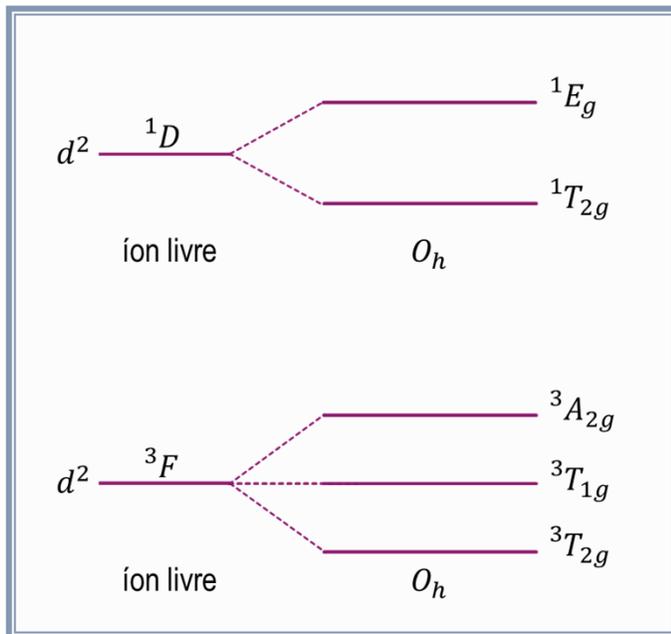




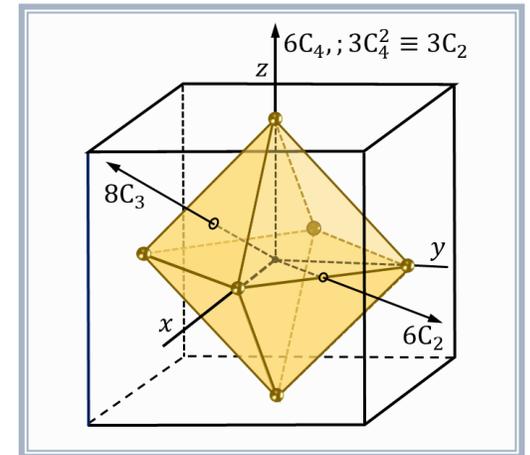
# Teoria de grupos aplicada a moléculas e sólidos - PGF5261

## Grupos e tensores aplicados à ciência dos materiais - 4300409



*Lucy V. C. Assafí*

Instituto de Física  
Universidade de São Paulo





# 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:  $^1S_0$ ;  $^3P_{0,1,2}$ ;  $^1D_2$ .

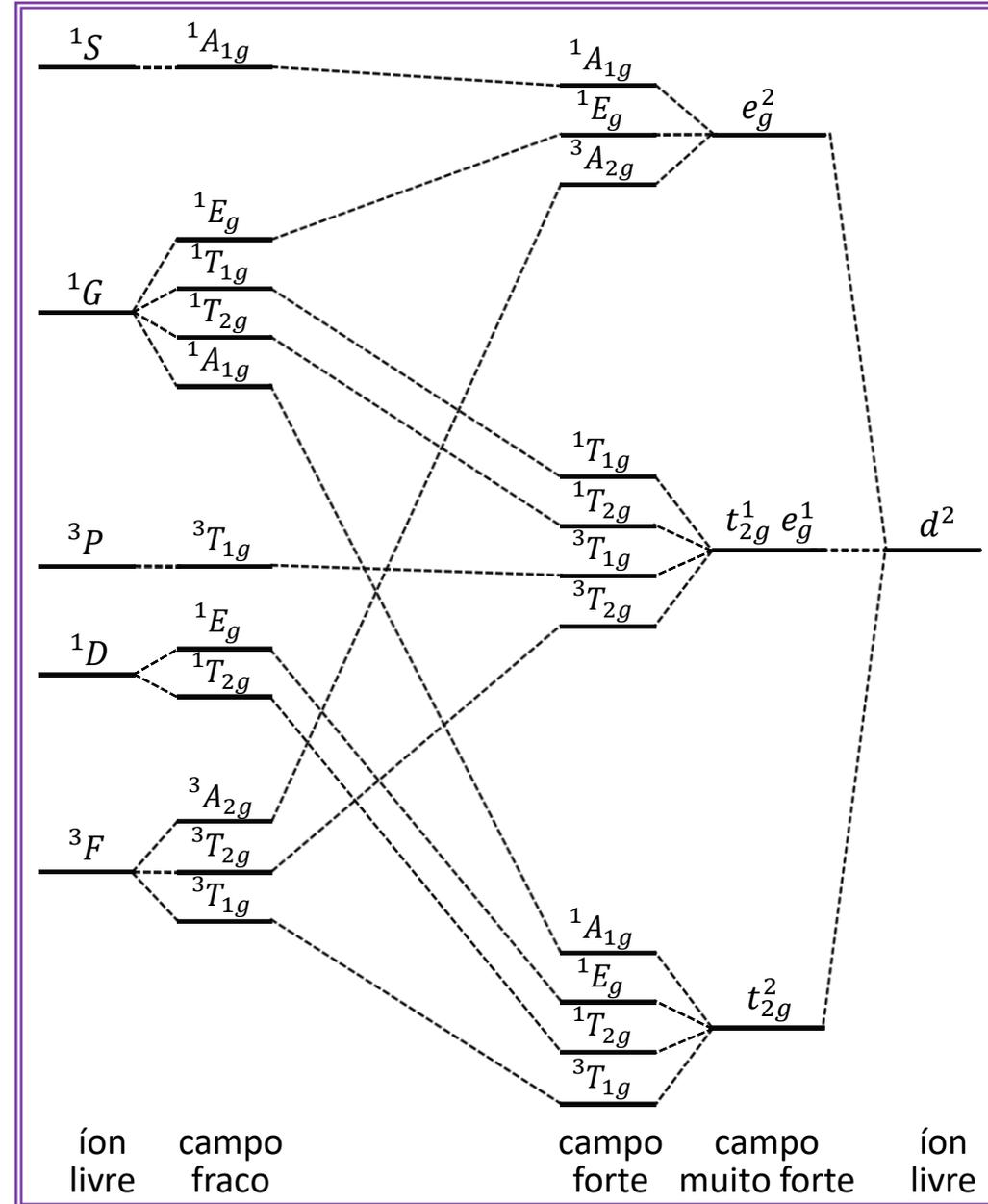
O estado de mais baixa energia é o  $^3P_0 \Rightarrow$  é o que tem o maior valor de  $S$  (máxima multiplicidade) e o menor valor de  $J$  ( $p^2$  tem menos da metade dos estados preenchidos).

**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.



# Teoria do Campo Ligante

Diagrama de correlação  
para configuração  $d^2$





# Efeito Jahn-Teller



H. A. Jahn e E. Teller (1937): deduziram um teorema que limita as possíveis configurações de equilíbrio de sistemas moleculares não lineares.



Edward Teller



Hermann A. Jahn

Eles postularam que "a estabilidade e a degenerescência não são possíveis simultaneamente, a menos que a molécula seja linear", em relação ao seu estado eletrônico.

Isso leva a uma quebra na degenerescência que estabiliza a molécula e, conseqüentemente, reduz sua simetria.

Desde 1937 o teorema foi revisado muitas vezes e podemos dizer que: "qualquer sistema molecular não linear em um estado eletrônico degenerado será instável e sofrerá distorção para formar um sistema de menor simetria e menor energia, removendo assim a degenerescência.

**Teorema para moléculas poliatômicas:** estabelece que quando seu estado eletrônico tem uma degenerescência orbital não acidental (que não se origina do spin), a configuração nuclear é instável devido a forças que persistem, provocando distorções que reduzem a simetria local. Jahn e Teller utilizaram a teoria de perturbação, tratando o efeito sob um ponto de vista energético, estabelecendo que *para um determinado arranjo nuclear ser estável, a energia do sistema não pode apresentar uma dependência linear em deslocamentos nucleares infinitesimais.*

W. L. Clinton e B. Rice (1959): reformularam o teorema em termos de forças generalizadas, baseado no teorema de Hellman-Feynman.

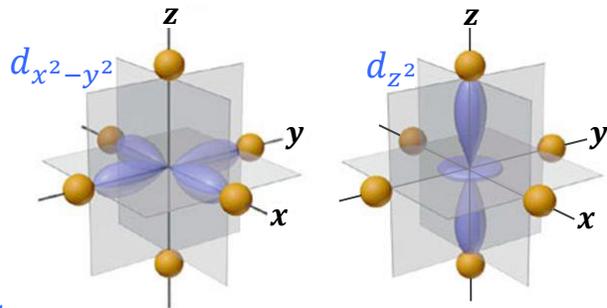


# Efeito Jahn-Teller

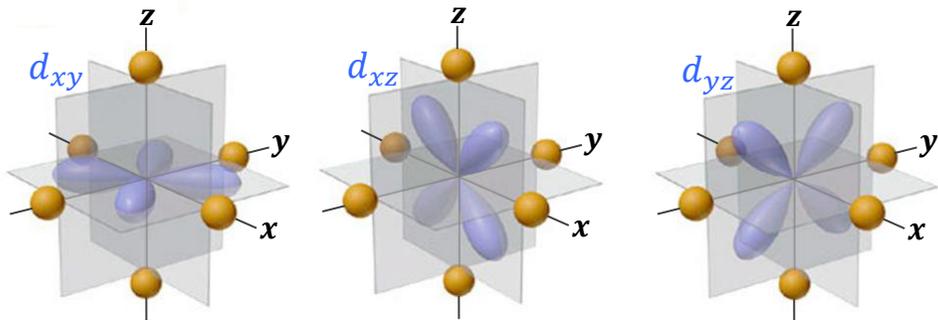


Orbitais  $d$  em um campo  $O_h$

estados  $e_g$



estados  $t_{2g}$



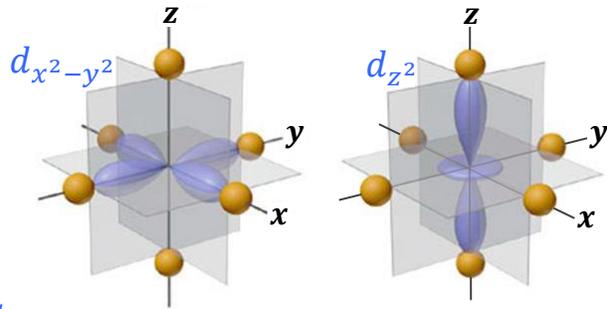
$O_h$	$E$	$6C_4$	$3C_4^2$	$8C_3$	$6C_2$	$i$	$6S_4$	$3\sigma_h$	$8S_6$	$6\sigma_d$	
$A_{1g}$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2 + z^2$
$A_{2g}$	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1	
$E_g$	2	0	2	-1	0	2	0	2	-1	0	$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$
$T_{1g}$	3	1	-1	0	-1	3	1	-1	0	-1	$(R_x, R_y, R_z)$
$T_{2g}$	3	-1	-1	0	1	3	-1	-1	0	1	$(xy, xz, yz)$
$A_{1u}$	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	$(x, y, z)$
$T_{2u}$	3	-1	-1	0	1	-3	1	1	0	-1	



# Efeito Jahn-Teller

Orbitais  $d$  em um campo  $O_h$

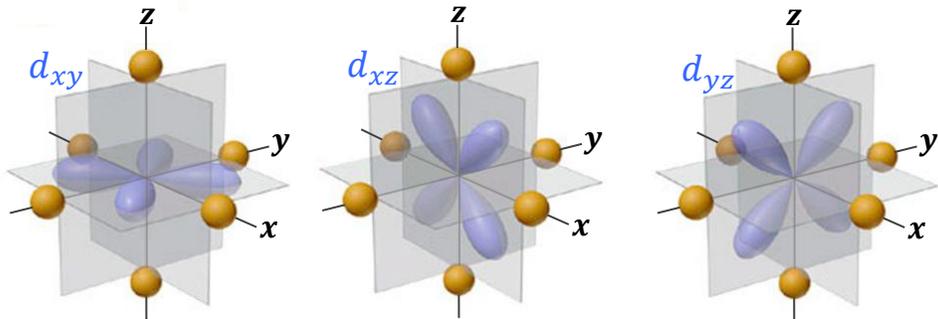
estados  $e_g$



apontam diretamente para os seis ligantes  
maior repulsão eletrônica: energia + alta



estados  $t_{2g}$



estão entre os seis ligantes  
menor repulsão eletrônica:  
energia + baixa



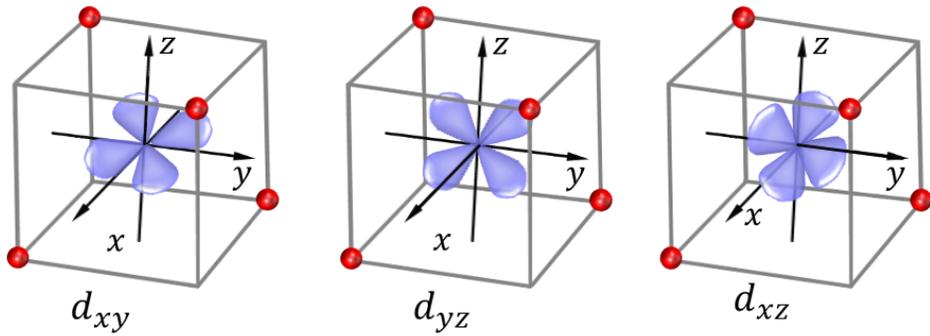
$O_h$   
campo octaédrico



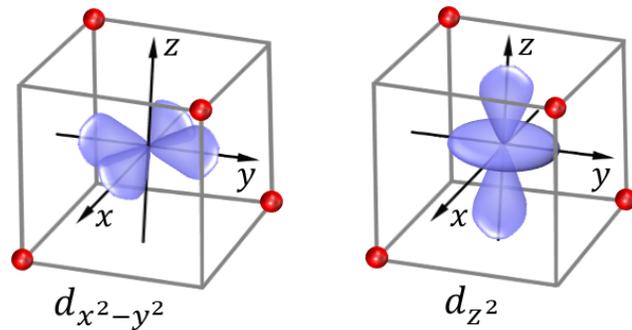
# Efeito Jahn-Teller

Orbitais  $d$  em um campo  $T_d$

estados  $t_2$



estados  $e$



$T_d$	$E$	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$	
$A_1$	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2 + z^2$
$A_2$	1	1	1	-1	-1	
$E$	2	-1	2	0	0	$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$
$T_1$	3	0	-1	1	-1	$(R_x, R_y, R_z)$
$T_2$	3	0	-1	-1	1	$(x, y, z)$ $(xy, xz, yz)$

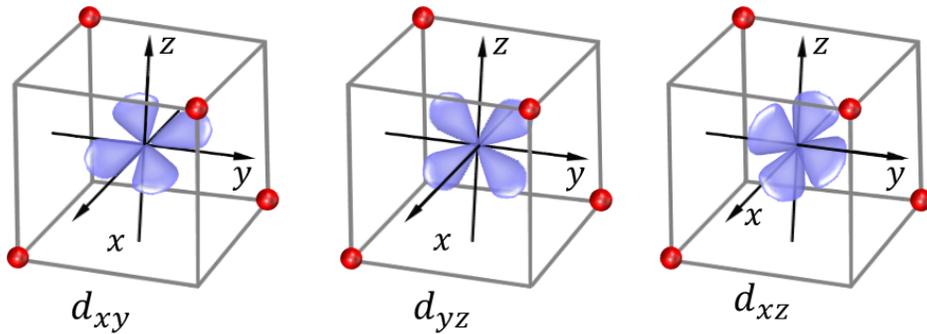


# Efeito Jahn-Teller



Orbitais  $d$  em um campo  $T_d$

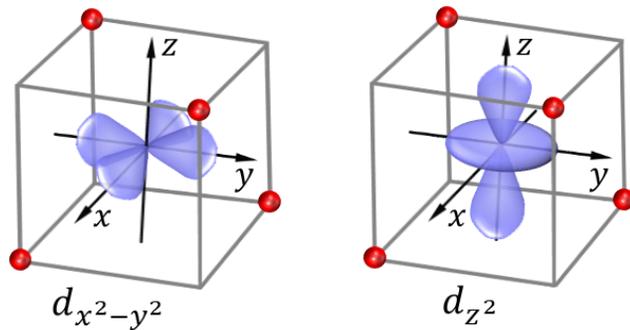
estados  $t_2$



apontam mais diretamente para os 4 ligantes  
maior repulsão eletrônica: energia + alta



estados  $e$



apontam menos diretamente para os 4 ligantes  
menor repulsão eletrônica: energia + baixa



$T_d$   
campo tetraédrico



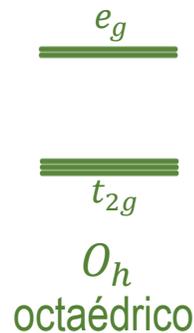
# Efeito Jahn-Teller



**Efeito Jahn-Teller**  $\Rightarrow$  algumas vezes também chamado de distorção Jahn-Teller, descreve a distorção geométrica de moléculas e íons que resultam de certas configurações eletrônicas.

**Teorema Jahn-Teller**  $\Rightarrow$  afirma essencialmente que qualquer molécula não linear com um estado fundamental eletrônico degenerado espacialmente sofrerá uma distorção geométrica que removerá essa degenerescência, porque a distorção diminui a energia total do sistema.

O efeito Jahn-Teller é freqüentemente encontrado em complexos de metais de transição  $3d$  octaédricos. Tais complexos distorcem ao longo de um dos eixos. O teorema Jahn-Teller não prediz a direção da distorção, apenas a presença de uma geometria instável. O centro de inversão é preservado após a distorção.



$O_h$	$E$	$6C_4$	$3C_4^2$	$8C_3$	$6C_2$	$i$	$6S_4$	$3\sigma_h$	$8S_6$	$6\sigma_d$	
$A_{1g}$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2 + z^2$
$A_{2g}$	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1	
$E_g$	2	0	2	-1	0	2	0	2	-1	0	$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$
$T_{1g}$	3	1	-1	0	-1	3	1	-1	0	-1	$(R_x, R_y, R_z)$
$T_{2g}$	3	-1	-1	0	1	3	-1	-1	0	1	$(xy, xz, yz)$
$A_{1u}$	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	$(x, y, z)$
$T_{2u}$	3	-1	-1	0	1	-3	1	1	0	-1	

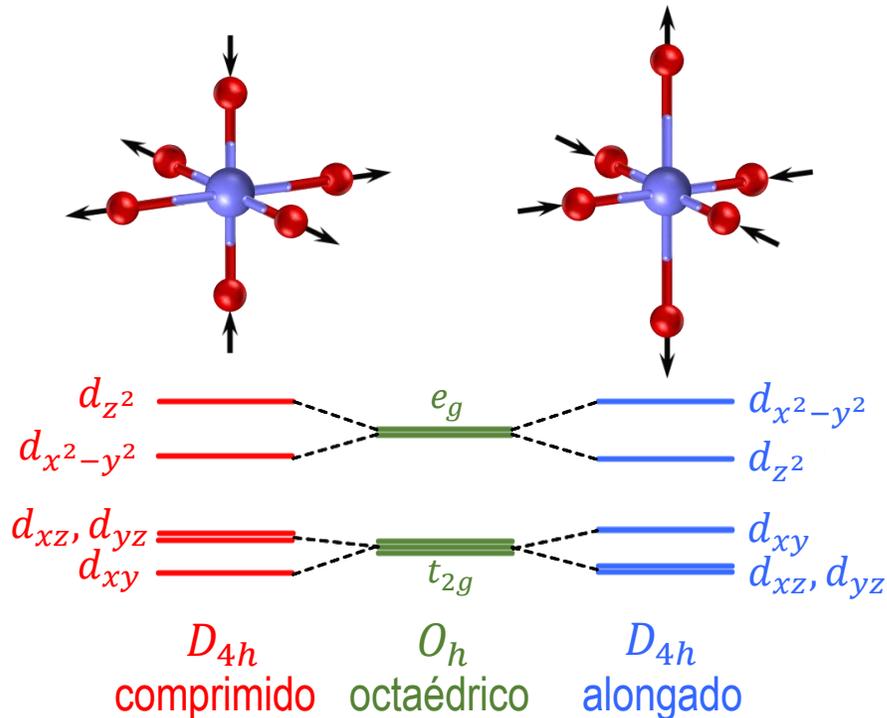


# Efeito Jahn-Teller

**Efeito Jahn-Teller**  $\Rightarrow$  algumas vezes também chamado de distorção Jahn-Teller, descreve a distorção geométrica de moléculas e íons que resultam de certas configurações eletrônicas.

**Teorema Jahn-Teller**  $\Rightarrow$  afirma essencialmente que qualquer molécula não linear com um estado fundamental eletrônico degenerado espacialmente sofrerá uma distorção geométrica que removerá essa degenerescência, porque a distorção diminui a energia total do sistema.

O efeito Jahn-Teller é freqüentemente encontrado em complexos de metais de transição  $3d$  octaédricos. Tais complexos distorcem ao longo de um dos eixos. O teorema Jahn-Teller não prediz a direção da distorção, apenas a presença de uma geometria instável. O centro de inversão é preservado após a distorção.



$D_{4h}$	$E$	$2C_4$	$C_2$	$2C'_2$	$2C''_2$	$i$	$2S_4$	$\sigma_h$	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$		
$A_{1g}$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$R_z$	$x^2 + y^2, z^2$
$A_{2g}$	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1		$x^2 - y^2$
$B_{1g}$	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1		$xy$
$B_{2g}$	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	$(R_x, R_y)$	$(xz, yz)$
$E_g$	2	0	-2	0	0	2	0	-2	0	0		
$A_{1u}$	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	$z$	
$A_{2u}$	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1		
$B_{1u}$	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	$(x, y)$	
$B_{2u}$	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1		
$E_u$	2	0	-2	0	0	-2	0	2	0	0		

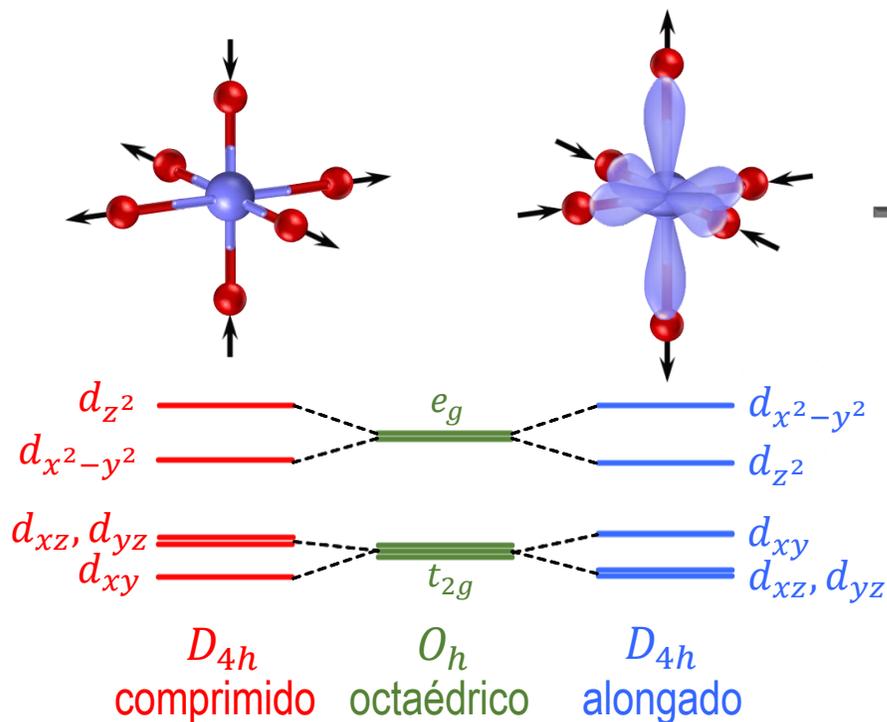


# Efeito Jahn-Teller

**Efeito Jahn-Teller**  $\Rightarrow$  algumas vezes também chamado de distorção Jahn-Teller, descreve a distorção geométrica de moléculas e íons que resultam de certas configurações eletrônicas.

**Teorema Jahn-Teller**  $\Rightarrow$  afirma essencialmente que qualquer molécula não linear com um estado fundamental eletrônico degenerado espacialmente sofrerá uma distorção geométrica que removerá essa degenerescência, porque a distorção diminui a energia total do sistema.

O efeito Jahn-Teller é freqüentemente encontrado em complexos de metais de transição  $3d$  octaédricos. Tais complexos distorcem ao longo de um dos eixos. O teorema Jahn-Teller não prediz a direção da distorção, apenas a presença de uma geometria instável. O centro de inversão é preservado após a distorção.



Quando ocorre alongamento, o efeito é diminuir a repulsão eletrostática entre os elétrons dos ligantes na direção  $z$ , quebrando a simetria, que passa a ser  $D_{4h}$ , diminuindo a energia do sistema, com o orbital  $d_{z^2}$  abaixo do  $d_{x^2-y^2}$



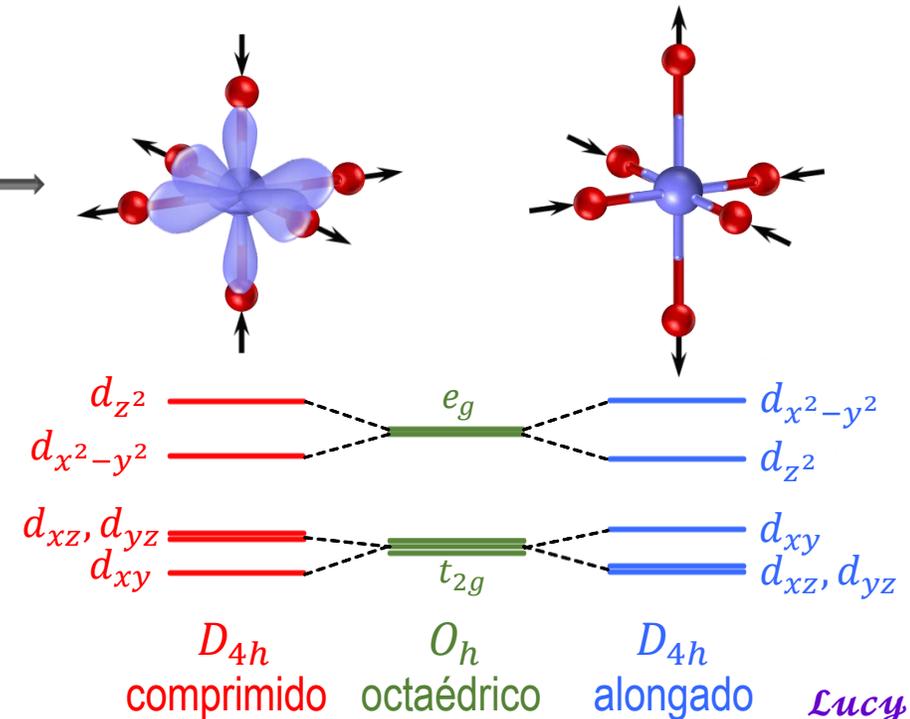
# Efeito Jahn-Teller

**Efeito Jahn-Teller**  $\Rightarrow$  algumas vezes também chamado de distorção Jahn-Teller, descreve a distorção geométrica de moléculas e íons que resultam de certas configurações eletrônicas.

**Teorema Jahn-Teller**  $\Rightarrow$  afirma essencialmente que qualquer molécula não linear com um estado fundamental eletrônico degenerado espacialmente sofrerá uma distorção geométrica que removerá essa degenerescência, porque a distorção diminui a energia total do sistema.

O efeito Jahn-Teller é freqüentemente encontrado em complexos de metais de transição  $3d$  octaédricos. Tais complexos distorcem ao longo de um dos eixos. O teorema Jahn-Teller não prediz a direção da distorção, apenas a presença de uma geometria instável. O centro de inversão é preservado após a distorção.

Quando ocorre compressão, o efeito é diminuir a repulsão eletrostática entre os elétrons dos ligantes no plano  $xy$ , quebrando a simetria, que passa a ser  $D_{4h}$ , diminuindo a energia do sistema, com o orbital  $d_{x^2-y^2}$  abaixo do  $d_{z^2}$ .





# Efeito Jahn-Teller



O Teorema de Jahn-Teller afirma que *“qualquer sistema molecular não-linear em um estado eletrônico degenerado será instável e sofrerá uma distorção para formar um sistema de mais baixa simetria e menor energia, removendo assim a degenerescência”*. A distorção geométrica espontânea em um estado eletronicamente excitado resulta em um abaixamento da simetria e um desdobramento dos níveis de energia. Ambos os efeitos JT estáticos e dinâmicos devem ser considerados.

**JT estático**  $\Rightarrow$  distorção estrutural diminui a simetria do sistema e remove a degenerescência do estado. Para uma banda parcialmente preenchida, ou uma molécula de camada aberta, tal distorção leva a uma diminuição da energia total do sistema à medida que os estados de energia mais baixa do multipletto são ocupados e os estados mais altos permanecem vazios.

**JT dinâmico**  $\Rightarrow$  pode ocorrer quando há mais de uma distorção possível que poderia levar à uma redução da simetria (e conseqüentemente também à diminuição da energia) do sistema. Se os valores mínimos de energia do potencial adiabático são degenerados para alguns estados do sistema com baixa simetria, os elétrons saltarão de um mínimo do potencial para outro, utilizando sua energia vibracional, e se esse salto ocorrer na mesma escala de tempo que a das vibrações, então nenhuma distorção será observada pela maioria das sondas experimentais. Os modos vibracionais que induzem o efeito JT dinâmico contribuem fortemente para o acoplamento elétron-fônon.

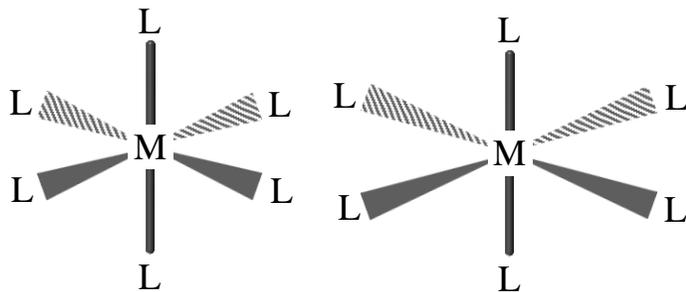
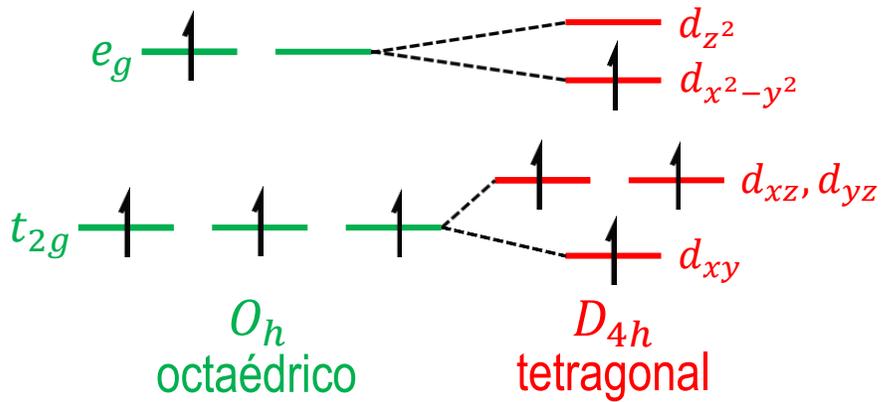
Para sistemas cuja geometria é descrita por um grupo de simetria pontual que possui representações irredutíveis degeneradas, sempre existe pelo menos uma vibração não-simétrica que torna tais estados eletronicamente degenerados instáveis. Sob essa vibração de redução de simetria, os núcleos são deslocados para novas posições de equilíbrio, com simetria mais baixa, causando um desdobramento do estado originalmente degenerado. O efeito Jahn-Teller descreve a distorção geométrica da nuvem de elétrons sob certas situações.



# Efeito Jahn-Teller

Efeito Jahn-Teller:  
compressão tetragonal

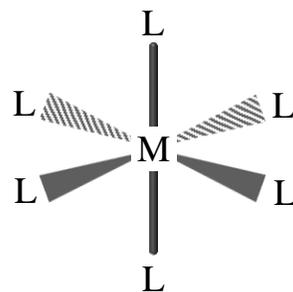
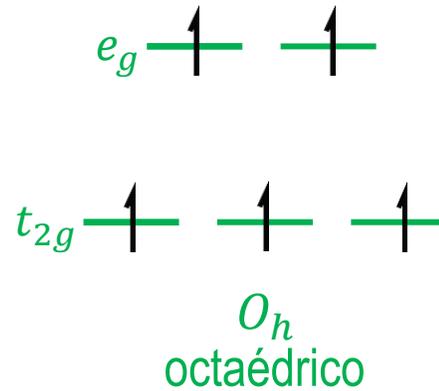
$d^4$  alto spin (HS)



distorção: estabilização  
com ganho de energia

Efeito Jahn-Teller:  
não ativo

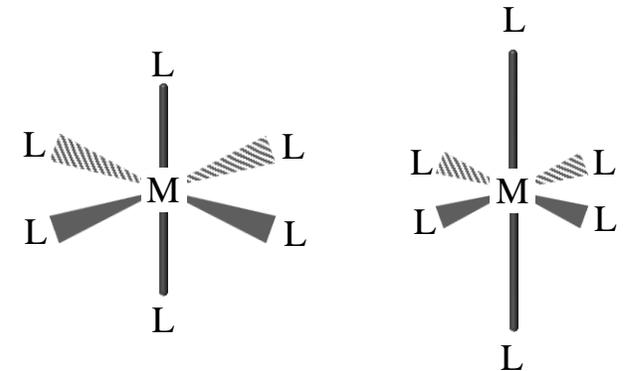
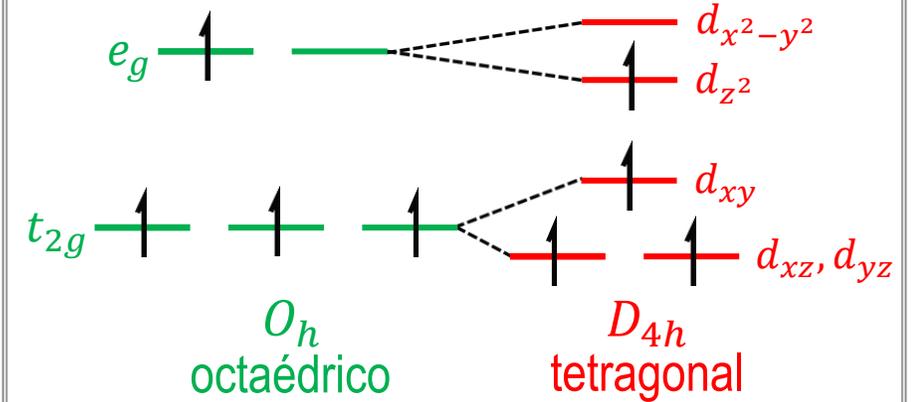
$d^5$  alto spin (HS)



sem distorção

Efeito Jahn-Teller:  
alongação tetragonal

$d^4$  alto spin (HS)



distorção: estabilização  
com ganho de energia



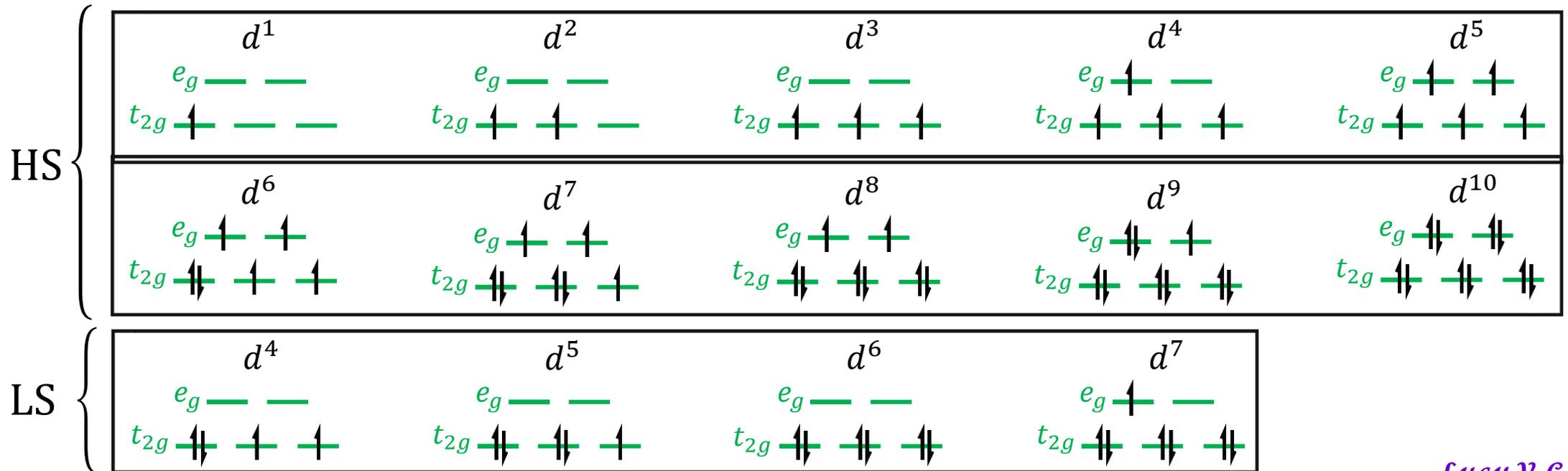
# Efeito Jahn-Teller

Efeito Jahn-Teller														
# elétrons $d$	1	2	3	4		5		6		7		8	9	10
alto(HS)/baixo spin(LS)				HS	LS	HS	LS	HS	LS	HS	LS			
magnitude JT	w	w		s	w		w	w		w	s		s	

w (week): efeito JT fraco (orbitais  $t_{2g}$  parcialmente ocupados)

s (strong): efeito JT forte  $\Rightarrow$  esperado (orbitais  $e_g$  parcialmente ocupados)

branco: nenhum efeito JT esperado.





# Efeito Jahn-Teller



O efeito Jahn-Teller (efeito JT ou JTE) é um importante mecanismo de quebra de simetria espontânea em sistemas moleculares e de estado sólido que tem conseqüências de longo alcance em diferentes campos e é responsável por uma variedade de fenômenos em espectroscopia, estereoquímica, química e física molecular e de estado sólido, ciência dos materiais, etc.

Seja a equação do tipo Schrödinger de um elétron (aproximação de Born-Oppenheimer):

$$\hat{H}_\nu(\mathbf{r}_\nu, \mathbf{R})\psi_\ell(\mathbf{r}_\nu) = \varepsilon_\ell(\mathbf{R})\psi_\ell(\mathbf{r}_\nu) \longrightarrow \text{depende parametricamente de } \mathbf{R}$$

↙                      ↘

posição do elétron  $\nu$       posição dos núcleos

$\mathbf{R}^0 \Rightarrow$  arranjo nuclear onde o hamiltoniano é invariante por transformações do grupo de simetria  $\mathbb{G}$  e que a estrutura eletrônica do sistema resulte na ocupação parcial de um orbital degenerado pertencente à representação irreduzível  $\Gamma^i \Rightarrow \psi_{\ell\rho}(\mathbf{r}_\nu)$  é um conjunto de autofunções ortonormais degeneradas, com autovalor  $\varepsilon_\ell(\mathbf{R}^0)$ , chamadas *parceiras* da representação  $\Gamma^i$ , tal que

$$\hat{H}_\nu(\mathbf{r}_\nu, \mathbf{R}^0)\psi_{\ell\rho}(\mathbf{r}_\nu) = \varepsilon_\ell(\mathbf{R}^0)\psi_{\ell\rho}(\mathbf{r}_\nu)$$



# Efeito Jahn-Teller

Consideremos deslocamentos infinitesimais dos núcleos, a partir da configuração  $\mathbf{R}^0$ , que podem ser escritos em termos das coordenadas normais do sistema

$$\mathbf{Q}_k = \sum_j a_j^k (\mathbf{R}_j^k - \mathbf{R}_j^0)$$

posição do núcleo  $j$  na posição simétrica

Se transformam de acordo com a representação irreduzível  $\Gamma^k$  do grupo  $\mathbb{G}$  e definem os modos normais de vibração do sistema



$$\mathbf{R} = \mathbf{R}^0 + \sum_k \eta_k \mathbf{Q}_k$$

quantidades infinitesimais chamadas *deslocamentos normais*, não totalmente simétricos, da configuração  $\mathbf{R}^0$ , escolhidos de maneira a se transformarem de acordo com as representações irreduzíveis de  $\mathbb{G}$



Considerando os deslocamentos infinitesimais, se as coordenadas nucleares são deslocadas da configuração de alta simetria  $\mathbf{R}^0$  por um modo normal de vibração, então o potencial eletrônico se desvia da sua situação de equilíbrio. O potencial eletrônico  $V_v$  do hamiltoniano  $\hat{H}_v$  pode, portanto, ser expandido em termos das coordenadas de simetria vibracional, em torno das posições iniciais  $\mathbf{R}^0$  dos núcleos:

$$\hat{H}_v(\mathbf{r}_v, \mathbf{R}) = \hat{H}_v(\mathbf{r}_v, \mathbf{R}^0) + \sum_k \eta_k V_k(\mathbf{r}_v) + \frac{1}{2} \sum_k \eta_k \eta_i V_{ki}(\mathbf{r}_v) + \dots$$

Na configuração  $\mathbf{R}$ , ou o autovalor será simplesmente deslocado, isto é, a degenerescência não será removida, ou será desdobrado, total ou parcialmente, em dois ou mais níveis:

$$\varepsilon_{\ell\alpha} = \varepsilon_{\ell}^{(0)} + \varepsilon_{\ell\alpha}^{(1)} + \varepsilon_{\ell\alpha}^{(2)} + \dots$$

$\alpha$  designa os diferentes níveis desdobrados

A correção de primeira ordem,  $\varepsilon_{\ell\alpha}^{(1)}$ , é a  $\alpha$ -ésima raiz da equação secular de perturbação, cujos elementos de matriz são obtidos de

$$W_{\rho\alpha} = \sum_k \eta_k \int \psi_{\ell\rho}^*(\mathbf{r}_v) V_k(\mathbf{r}_v) \psi_{\ell\sigma}(\mathbf{r}_v) dv_v$$

trocamos de sinal se  $\mathbf{Q}_k$  for trocado por  $-\mathbf{Q}_k$

⇒ a não ser que a matriz de perturbação seja identicamente nula, sempre haverá uma dependência linear com o deslocamento infinitesimal da configuração nuclear  $\mathbf{R}^0$  para  $\mathbf{R}$ . No entanto, os  $W_{\rho\alpha}$  podem anular-se por razões de simetria, mas pode-se provar que sempre existe pelo menos um  $\mathbf{Q}_k$  para o qual isto não ocorre, quando se trata de um estado degenerado parcialmente ocupado. Esse é o enfoque energético original do teorema Jahn-Teller.