

CONTRIBUIÇÃO DO EFEITO JAHN-TELLER NO
ESPECTRO RAMAN ELETRÔNICO DO COBALTO
NO ÓXIDO DE MAGNÉSIO

Tese de Doutorado
apresentada ao Instituto de Física "Gleb Wataghin" da Universidade Estadual de Campinas.

Meus agradecimentos ao Prof. Mario E. Foglio, orientador desta tese, de quem espero ter assimilado um pouco da competência e generosidade.

ÍNDICE

INTRODUÇÃO -----	pág.	1
CAPÍTULO I -----	pág.	7
CAPÍTULO II -----	pág.	15
CAPÍTULO III -----	pág.	32
CAPÍTULO IV -----	pág.	47
CAPÍTULO V -----	pág.	64
SUMÁRIO E CONCLUSÕES -----	pág.	83
REFERÊNCIAS -----	pág.	91
TABELAS -----	pág.	92
FIGURAS -----	pág.	98

RESUMO

Desenvolvemos um estudo da contribuição do efeito JT no espectro Raman eletrônico do sistema $\text{Co}^{++}:\text{MgO}$. Na interação elétron-fônon consideramos apenas os deslocamentos dos vizinhos mais próximos e supomos estados vibracionais com no máximo um fônon satisfazendo, de maneira aproximada, a densidade de estados calculada por Peckhan. A intensidade Raman é obtida em termos de funções de Green dependentes da temperatura cujas transformadas de Fourier são calculadas por resolução aproximada da equação de movimento. Mostramos que as transições Raman, devido ao acoplamento JT, ocorrem entre estados vibroeletrônicos do sistema e que por isso cada uma delas apresenta uma forma de linha Lorentziana deformada. Os resultados, ainda mais quando a-crescidos de informações que levantamos com a diagonalização direta da matriz para o operador Hamiltoniano do sistema, se revelam capazes de descrever com boa aproximação os espectros ex-perimentais.

INTRODUÇÃO

O objetivo do nosso trabalho é examinar a influência do chamado efeito Jahn-Teller no espectro Raman eletrônico do Co^{++} colocado como impureza substitucional no sólido MgO .

O estado fundamental do Co^{++} é um termo 4F , e o primeiro estado excitado, com $S=3/2$, é um termo 4P . O campo cristalino de simetria octaédrica desdobra o termo 4F no tripleto fundamental T_{1g} , no tripleto T_{2g} e no singleto A_{2g} (v. Fig. I). O campo cristalino é ainda responsável pela mistura dos estados T_{1g} com os estados 4P , ambos tendo as mesmas propriedades de transformação sob operações de simetria do grupo O_h . O grau de mistura é pequeno, mas não desprezível, e entre os fatores que tem influência apreciável no desdobramento spin-órbita do tripleto T_{1g} é o único cujo cálculo apresenta resultados aceitos por si próprios. Os outros dois fatores - a ligação covalente do Co^{++} com íons vizinhos e o efeito Jahn-Teller - tem tido cada um sua influência estudada em confrontação com a do outro, como aliás é feito no nosso trabalho.

A Fig. I mostra como a interação spin-órbita separa os estados T_{1g} nos dupletos Γ_6 e Γ_7 e nos quadrupletos Γ_8 e Γ'_8 , todos com degenerescência de Kramer. Os cálculos das posições dos sub-níveis de energia, mesmo corrigido quanto à influência da mistura de estados, indicam resultados diferentes dos experimentais. Os primeiros autores a estudar o problema^{(1),(2),(3)} procuravam atribuir tais diferenças unicamente a efeitos de covalência. Como primeiro exemplo mencionamos o estudo do espectro de ressonância paramagnética levantado à temperatura de He líquido tanto na presença quanto na ausência de tensões externas^{(1),(2)}. Valores do fator g para o duplete Γ_6 foram encontrados nas duas situações e comparados com valores calculados por teoria das perturbações em segunda ordem. Um dos autores (Low), tomando por base argumentos desenvolvidos por Stevens⁽³⁾ e Tinkhan⁽⁴⁾, introduziu no cálculo dois parâmetros representando efeitos de covalência e buscou estimativas dos mesmos que refletissem o resultado experimental $g=4.278 \pm 0.001$. A possibilidade de ocorrência do efeito Jahn-Teller foi então negligenciada em virtude do duplete Γ_6 só apresentar degenerescência de Kramer. Outro autor (Tucker), es-

tudando os efeitos de tensões externas aplicadas na amostra sobre o fator g e sobre a constante de interação hiperfina, acabou recorrendo a estimativas de Tinkham feitas para os dois parâmetros de covalência afim de explicar os resultados experimentais.

Só em trabalhos mais recentes o efeito Jahn-Teller passou a merecer maior atenção nas tentativas de explicar resultados referentes ao sistema $\text{Co}^{++}:\text{MgO}$. Este efeito, tal como enunciado originalmente⁽⁵⁾, descreve a situação na qual a degenerescência orbital de níveis eletrônicos de uma molécula não linear ou de um defeito cristalino é instável com respeito a determinados deslocamentos nucleares que justamente levam a degenerescência. No caso em estudo a degenerescência não é orbital, e sim de Kramer, mas o estado eletrônico fundamental - o duplete Γ_6 - e o primeiro estado excitado - o quadrupeto Γ_8 - tem energias tão próximas entre si que uma forma agora conhecida de efeito Jahn-Teller acaba se manifestando para modificar a separação entre eles. Este resultado aparece não mais como consequência de distorções estáticas da rede cristalina, mas pela presença de modos vibracionais cujas configurações instantâneas correspondem a deslocamentos nucleares que quebram a simetria octaédrica. De modo que estaremos envolvidos com o chamado efeito Jahn-Teller dinâmico, o qual, com efeito, só se manifesta quando a energia vibracional é comparável em magnitude com a separação entre níveis eletrônicos. Nesse caso a aproximação de ^{Born}Bohr-Oppenheimer perde validade e as funções de onda para o sistema tornam-se vibroeletrônicas, isto é, formadas por combinações lineares de produtos entre funções eletrônicas e vibracionais.

Muitos esclarecimentos a respeito do efeito JT foram feitos por Ham em artigo de 1968⁽⁶⁾. Pouco depois ele e outros autores⁽⁷⁾ estudaram o efeito JT no Fe^{++} colocado como impureza no sólido MgO . Consideraram o efeito, na forma dinâmica, como correção de segunda ordem no cálculo de g e no das posições dos níveis eletrônicos, comparando os resultados com informações extraídas de espectros de EPR e infravermelho. Eles trabalharam na aproximação de modelo de cluster, isto é, supondo interação dos elétrons da impureza apenas com os seis íons O^{--} vizinhos, e tomando duas únicas frequências em modos distintos para representar o espectro de fônons. A consistência dos resultados e a comparação com estimativas de efeitos de covalência em outros compostos do Fe levaram-nos a concluir pela maior importância do efeito JT sobre estes efeitos. No ca-

so do Co^{++} existe um trabalho de Koloskova e Kochelaev⁽⁸⁾, no qual os autores desenvolvem um cálculo de g por teoria das perturbações em segunda ordem. Novamente foi considerada a aproximação de modelo de cluster, mas com o espectro de fônons tomado na aproximação de Debye e com os fônons ópticos se comportando como se fossem acústicos. Neste cálculo foram ignorados quaisquer efeitos de covalência mas o resultado foi suficiente para permitir concluir pela importância do efeito JT. Ray e Regnard⁽⁹⁾ praticamente repetiram com relação ao Co^{++} o mesmo estudo de Ham, isto é, trabalhando com o modelo de cluster e recorrendo à teoria das perturbações, calcularam correções sobre g e sobre as posições dos níveis eletrônicos, todavia recorrendo à uma única frequência para representar o espectro de fônons. Os dois acrescentaram um estudo do fator g relativo ao estado de energia mais baixa do tripleto T_{2g} e também um estudo das posições dos níveis de energia deste tripleto, assim reunindo novos parâmetros com que melhor pudessem testar a consistência do modelo. Eles incluíram análise dos efeitos de covalência e concluíram que os parâmetros introduzidos para representá-los não deveriam apresentar diferenças superiores a 6% com relação ao valor 1, próprio do íon livre. Como no trabalho de Low estes parâmetros se situam em torno de 0.8, a conclusão é de que os estudos mais recentes parecem indicar que o efeito JT no nosso sistema é mais importante do que os efeitos de covalência.

Mais recentemente Guha⁽¹⁰⁾ concluiu um estudo teórico e experimental do espectro Raman de espalhamento por fônons no mesmo sistema. O modelo tomou por base a teoria de Harley et al⁽¹¹⁾, na qual é calculado o espalhamento Raman para um isolante que obedeça a aproximação de Bohr-Oppenheimer. A presença da impureza quebra a simetria de inversão para todos os sítios menos o da própria impureza, de modo que a polarizabilidade de todos os íons, com exceção daquela da impureza, vão aparecer na probabilidade de criação ou destruição de fônons. As impurezas consideradas no trabalho de Harley et al tem estados eletrônicos excitados muito acima do estado fundamental quando comparados com as energias dos fônons incidentes ou espalhados, de modo que o espalhamento Raman com mudança do estado eletrônico da impureza não precisa ser considerado e o espectro Raman deve refletir somente o espectro vibracional do sólido na presença da impureza: tal condição não se verifica no $\text{Co}^{++}:\text{MgO}$, o que, todavia, foi ignorado por Guha. Por outro lado a interação elétron-fônon é por ele tomada como função dos deslocamentos dos primeiros, segundos, terceiros e quartos vizinhos, com um espectro de fônons calculado dentro do modelo BSM

de Sangster e Peckhan⁽¹²⁾. Levantando o espectro Raman do sistema ele conseguiu detectar uma linha em torno de 280 cm^{-1} , outra em torno de 300 cm^{-1} e uma terceira em torno de 935 cm^{-1} , entretanto concluindo, a partir da análise da variação da intensidade de cada linha com a temperatura, que só aquela em torno de 935 cm^{-1} seria de natureza eletrônica. As linhas observadas em 280 cm^{-1} e 305 cm^{-1} foram interpretadas por Guha como devidas à criação de um fônon com base na dependência da intensidade da luz espalhada com a temperatura, a qual, conforme ele verificou experimentalmente, obedece a uma lei descrita pela função $1-\exp(-\hbar w/kT)$. Todavia não julgamos aceitável tal interpretação, dado que a intensidade integrada para criação de um fônon com frequência w deverá obedecer à lei de distribuição de Bose-Einstein, ou seja, $[1-\exp(-\hbar w/kT)]^{-1}$, portanto crescente com T , ao contrário da observação experimental. Consequentemente não podemos rejeitar a possibilidade de que as duas linhas sejam devidas a uma transição eletrônica da impureza Co^{++} . Estas mesmas duas linhas foram antes detectadas por A. Billat e outros⁽¹³⁾, que entretanto não chegaram a ser muito conclusivos ao afirmar que ambas seriam de natureza vibracional. Eles tomaram por base a observação de que o espectro Raman na região de certa forma reproduzia aproximadamente a densidade de estados de um fônon do cristal MgO . Mais convincentes, por outro lado, nos pareceu Wagner e Koidl⁽¹⁴⁾: eles compararam a intensidade relativa das duas linhas, então observadas em espectro de espalhamento inelástico de neutrons, com a que puderam prever desenvolvendo um cálculo baseado na aproximação de acoplamento JT fraco. Tomando um modelo de cluster com um único fônon acústico, eles concluíram que as duas linhas seriam de natureza eletrônica.

No nosso trabalho consideramos que o estado final do Co^{++} de pois do espalhamento Raman é diferente do estado Γ_6 , e desprezamos o processo de criação de fônons para por em evidência o efeito puro do espalhamento pela estrutura eletrônica da impureza; este efeito não foi considerado em detalhe nas teorias prévias do espalhamento Raman pelo sistema $\text{Co}^{++}:\text{MgO}$. Estudaremos o efeito JT considerando a interação elétron-fônon somente com os vizinhos mais próximos. Trabalharemos com dois espectros de fônons: um em que os acústicos são considerados na aproximação de Debye e os ópticos são incluídos através de uma única frequência, e outro que obedece a uma curva semelhante à calculada por Peckhan⁽¹⁵⁾ onde todavia tivemos o cuidado de distinguir a contribuição dos fônons a-

cústicos da dos fônons ópticos. Dessa forma fomos capazes de avaliar a influência da forma do espectro de fônons na intensidade Raman. No Hamiltoniano JT consideramos tanto o termo de acoplamento com fônons E_g como o de acoplamento com fônons T_{2g} . Depois ignoramos a contribuição dos fônons T_{2g} e com isso buscamos uma avaliação direta da importância destes fônons, testando assim a aproximação que vários autores tem empregado ao desprezar o termo T_{2g} . Efeitos de covalência foram considerados na fixação das posições dos níveis eletrônicos Γ_6 , Γ_7 , Γ_8 e Γ_8' antes do cálculo do efeito JT. A consistência dos nossos resultados diante de dados experimentais, bem como sua comparação com resultados de outros autores, foram usadas na justificativa da magnitude estimada para os efeitos de covalência. As transições Raman aqui consideradas ocorrem entre estados vibroeletrônicos do sistema. As formas de linha são calculadas a partir de funções de correlação no tempo envolvendo os chamados operadores CAOI introduzidos por Foglio^{(16),(17)}: estes operadores possibilitam calcular as funções de correlação através de funções de Green dependentes da temperatura⁽¹⁸⁾.

As posições dos níveis Γ_7 , Γ_8 e Γ_8' com relação à do nível Γ_6 foram aqui determinadas também por diagonalização da matriz Hamiltoniana do sistema. Esta matriz, construída no espaço que resulta do produto direto das funções eletrônicas com as vibracionais, tem ordem infinita quando trabalhamos, como no caso, com um espectro contínuo de fônons. Assim acontece mesmo sendo ignorados estados vibracionais com mais de um fônon, como aliás fazemos no nosso trabalho. Tivemos então que introduzir um procedimento para reduzir a ordem da matriz para uma dimensão finita que possibilitasse sua diagonalização em computador: após tomar uma média adequada sobre as direções dos vetores de onda dos fônons de igual frequência dividimos o intervalo de frequências dos fônons em certo número de sub-intervalos, tomando uma frequência apropriada em cada um deles. Este trabalho foi efetuado com estados de no máximo um fônon em várias frequências e também com estados de no máximo dois fônons em duas frequências. A comparação dos resultados nos dois casos nos permitiu ter uma idéia da qualidade da nossa aproximação além de possibilitar alguns argumentos capazes de reforçar nossas conclusões. Neste cálculo excluimos os fônons T_{2g} , mas mantivemos os fônons ópticos ao lado dos acústicos. Utilizando os autovetores da matriz calculamos as probabilidades de transições Raman eletrônicas desde o estado fundamental Γ_6 para estados Γ_7 , Γ_8 e Γ_8' . Pudemos assim reconstituir o espectro Raman de modo a compará-lo com o obtido pelo método anterior.

No capítulo I do nosso trabalho reestudamos o problema da interação spin-órbita no tripleto T_{1g} e o problema do efeito Zeeman no duplete Γ_6 , em ambos os casos partindo de Hamiltonianos efetivos deduzidos por Kanamori⁽¹⁹⁾. Consideramos a mistura dos orbitais T_{1g} com orbitais 4P e introduzimos parâmetros relacionados com efeitos de covalência. No capítulo II procuramos inicialmente determinar os valores dos coeficientes V_E e V_T que aparecem fenomenologicamente na expressão do Hamiltoniano JT. Para isso examinamos o efeito Zeeman do duplete Γ_6 na presença de tensões uniaxiais externas. Buscamos valores dos dois coeficientes consistentes com os valores dos parâmetros de covalência discutidos no capítulo I. Depois recalculamos o fator g na ausência de tensões externas, incluindo o efeito JT como correção de segunda ordem. O capítulo III é dedicado ao cálculo da expressão da intensidade Raman em termos das funções de Green de Zubarev. No capítulo IV desenvolvemos o cálculo destas funções e chegamos às expressões das formas de linha Raman; em seguida analisamos os resultados obtidos por cálculo numérico destas expressões. O capítulo V é reservado para discussão do método usado na diagonalização direta da matriz Hamiltoniana. Os resultados são comparados com aqueles do capítulo anterior. Finalmente, na última parte, coligimos os diferentes resultados que obtivemos, criticamos sua validade e limitações e tiramos as conclusões finais.

CAPÍTULO I

O íon Co^{++} se apresenta com 7 elétrons na camada 3d. O estado fundamental pertence a um termo 4F e o primeiro termo excitado, com $S=3/2$, é o 4P . Quando colocado como impureza que substitui um íon de magnésio no sólido MgO , cada íon Co^{++} fica submetido a um campo cristalino de simetria cúbica produzido pelos outros íons da rede; por simplicidade consideraremos somente os seis íons O^{--} adjacentes. A FIG. I mostra que este campo desdobra o nível 4F nos tripletos T_{1g} e T_{2g} e no singleto A_{2g} . Na região de energia do tripleto T_{2g} são encontrados ainda níveis orbitais decorrentes do desdobramento de outros termos não mostrados na figura. Como eles são contribuem de maneira desprezível para o desdobramento spin-órbita do tripleto T_{1g} ⁽⁹⁾, serão desde já ignorados. O campo cristalino é ainda responsável pela mistura dos estados 4P com o tripleto fundamental T_{1g} e este fato será levado em consideração logo adiante. Começaremos tomando as interações descritas pelo operador

$$\mathcal{H} = \lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} + \mu_B (g_e \vec{S} + \vec{L}) \cdot \vec{H} \quad (1-1)$$

como perturbação aos estados do tripleto fundamental. Nesta expressão λ é o parâmetro da interação spin-órbita, $\vec{L}$ é o operador momento angular e $\vec{S}$ é o operador de spin; μ_B é o magneton de Bohr e $g_e = 2.0023$. O primeiro termo na expressão descreve a interação spin-órbita e o segundo foi introduzido para descrever o efeito do campo magnético externo $\vec{H}$.

No nosso trabalho precisaremos de combinações de elementos de matriz que aparecem quando consideramos (1-1) como perturbação em um cálculo que vá à segunda ordem. Estas combinações podem ser expressas na forma abaixo indicada

$$\sum_w \langle \psi_i | L_w | \psi_j \rangle A_w = (-3/2) \sum_w (\mathbf{A}_w)_{ij} A_w \quad (1-2a)$$

$$\sum_{kvw} \langle \psi_i | L_v | \psi_k \rangle \langle \psi_k | L_w | \psi_j \rangle A_v B_w = (15/4) \left\{ 2(\mathbf{A}_w^2)_{ij} A_w B_w - [(\vec{A} \cdot \vec{A})(\vec{A} \cdot \vec{B})]_{ij} \right\} \quad (1-2b)$$

onde $\vec{A}$ e $\vec{B}$ substituem o $\vec{S}$ ou o $\vec{H}$ e ψ_i e ψ_j são funções de onda orbitais para os estados T_{1g} . Já as funções ψ_k pertencem ao tripleto T_{2g} , e visto que não existem elementos de matriz de L_w misturando os estados T_{1g} com estados A_{2g} , estaremos desprezando os termos de segunda ordem que envolverem contribuições de estados fora do termo 4F . As matrizes associadas aos operadores L_w no sub-espço dos estados T_{1g} coincidem com as do momento angular de um tripleto p numa base adequada e então, de acordo com (1-2), podemos escrever $\vec{L}=(-3/2)\vec{L}$. Incluiremos os efeitos de hibridização dos estados T_{1g} com os estados 4P se escrevermos, no lugar de ψ_i , as funções

$$\phi_i = \alpha\psi_i + \gamma\psi'_i \quad (1-3)$$

onde, então, as ψ'_i pertencerão ao tripleto 4P . Calcularemos os coeficientes α e γ resolvendo o problema de autovalores

$$\begin{pmatrix} \langle \psi_i | \mathcal{H}_C | \psi_i \rangle - E & \langle \psi_i | \mathcal{H}_C | \psi'_i \rangle \\ \langle \psi'_i | \mathcal{H}_C | \psi_i \rangle & E_P + \langle \psi'_i | \mathcal{H}_C | \psi'_i \rangle - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha \\ \gamma \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (1-4)$$

onde $\mathcal{H}_C$ é o Hamiltoniano do campo cristalino e E_P é a energia do nível 4P do íon livre com relação à energia do nível 4F . Os elementos de matriz do campo cristalino com simetria cúbica válidos entre os estados do nosso problema tem elementos de matriz conhecidos em termos do parâmetro Dq , ou seja⁽²²⁾,

$\langle \psi_i | \mathcal{H}_C | \psi_i \rangle = -6Dq$, $\langle \psi_i | \mathcal{H}_C | \psi'_i \rangle = \langle \psi'_i | \mathcal{H}_C | \psi_i \rangle = 4Dq$ e $\langle \psi'_i | \mathcal{H}_C | \psi'_i \rangle = 0$. De acordo com Low⁽¹⁾, os valores de E_P e Dq consistentes com resultados de espectroscopia óptica são 12225cm^{-1} e 960cm^{-1} , respectivamente, o que nos possibilita encontrar uma separação de 19600cm^{-1} entre o nível T_{1g} e o nível 4P e os valores $\alpha=0.981$ e $\gamma=0.194$. Certamente estes resultados se distinguem dos de Low ($\alpha=0.980$ e $\gamma=0.204$) apenas pela ordem de aproximação nos cálculos. É claro que a separação $\Delta=6800\text{cm}^{-1}$ observada experimentalmente⁽²³⁾ entre os tripletos T_{1g} e T_{2g} do termo 4F na presença do campo cristalino já reflete o efeito de hibridização dos estados T_{1g} com 4P .

Retornando às expressões (1-2), substituindo ψ_i e ψ_j por ϕ_i e ϕ_j e lembrando as propriedades dos operadores L_w na representação de coordenadas, obtemos as relações:

$$\sum_w \langle \phi_i | L_w | \phi_j \rangle A_w = \left(-\frac{3}{2} \alpha^2 + \gamma^2\right) \sum_w (L_w)_{ij} A_w \quad (1-5a)$$

$$\sum_{kvw} \langle \Phi_i | L_v | \Psi_k \rangle \langle \Psi_k | L_w | \Phi_j \rangle A_v B_w = \frac{(\sqrt{15}\alpha + \gamma)^2}{2} \left\{ 2 \sum_w (\ell_w^2)_{ij} A_w B_w - [(\vec{\ell} \cdot \vec{A})(\vec{\ell} \cdot \vec{B})]_{ij} \right\} \quad (1-5b)$$

O tratamento do Hamiltoniano por teoria das perturbações resulta numa série de termos os quais, retendo no máximo aqueles de segunda ordem, tomando (1-5) em consideração e retirando os índices i e j , podem ser agrupados de modo a constituir os Hamiltonianos efetivos:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{S_0} = & \left(-\frac{3\alpha^2 + \gamma^2}{2} \right) \lambda \vec{\ell} \cdot \vec{S} - \frac{(\sqrt{15}\alpha + \gamma)^2 \lambda^2}{2 \Delta} \left[2(\ell_x^2 S_x^2 + \ell_y^2 S_y^2 + \ell_z^2 S_z^2) - (\vec{\ell} \cdot \vec{S})^2 \right] \\ \mathcal{H}_Z = & \mu_B \left[g_e \vec{S} + \left(-\frac{3\alpha^2 + \gamma^2}{2} \right) \vec{\ell} \right] \cdot \vec{H} + \frac{(\sqrt{15}\alpha + \gamma)^2 \lambda \mu_B}{2 \Delta} \left[4(\ell_x^2 S_x H_x + \ell_y^2 S_y H_y + \right. \\ & \left. + \ell_z^2 S_z H_z) - (\vec{\ell} \cdot \vec{S})(\vec{\ell} \cdot \vec{H}) - (\vec{\ell} \cdot \vec{H})(\vec{\ell} \cdot \vec{S}) \right] \end{aligned} \quad (1-7)$$

$$\mathcal{H}_{H_H} = \left(\frac{15\alpha + \gamma}{2} \right) \frac{\mu_B^2}{\Delta} \left[2(\ell_x^2 H_x^2 + \ell_y^2 H_y^2 + \ell_z^2 H_z^2) - (\vec{\ell} \cdot \vec{H})^2 \right] \quad (1-8)$$

Estas expressões, a menos do coeficiente γ que aqui não foi desprezado, coincidem com as encontradas por Kanamori⁽¹⁹⁾. A primeira delas será agora considerada no cálculo da interação spin-órbita do tripleto T_{1g} .

Para efeito do cálculo com o operador $\vec{\ell}$ o tripleto T_{1g} se comporta, conforme já enfatizamos, como se tivesse momento angular 1, e sendo $S=3/2$, os valores do momento angular total efetivo serão $J=1/2$, $J=3/2$ e $J=5/2$. Na TABELA I os auto-estados de J^2 e J_z estão dados, através de coeficientes de Clebsch-Gordan, em termos de auto-estados de S^2 , S_z , ℓ^2 e ℓ_z . Estes estados se caracterizam por propriedades de simetria do grupo R_3 , cujas representações irredutíveis, no entanto, são descrevem apropriadamente estados eletrônicos de íons livres. No interior do sólido a simetria fica reduzida para O_h , de modo que a classificação de estados deve obedecer ao esquema de representações irredutíveis deste grupo. Isto já foi feito quando classificamos os estados resultantes do desdobramento do termo 4F como T_{1g} , T_{2g} e A_{2g} . Agora as representações $J=1/2$ e $J=3/2$ correspondem diretamente às representações Γ_6 e Γ_8 do grupo O_h , enquanto $J=5/2$ contém Γ_7 e outra representação Γ_8 (que aqui representaremos por Γ_8'). O Hamiltoniano $\mathcal{H}_{S_0}$ é diagonal nas representações Γ_6 e Γ_8 , tendo como autovalores as energias:

$$E_6 = -\frac{5}{2} \left(-\frac{3}{2} \alpha^2 + \gamma^2 \right) \lambda - \frac{3}{4} \left(\frac{\sqrt{15} \alpha + \gamma}{2} \right)^2 \frac{\lambda^2}{\Delta} \quad (1-9)$$

$$E_8 = -\left(-\frac{3}{2} \alpha^2 + \gamma^2 \right) \lambda - \frac{12}{5} \left(\frac{\sqrt{15} \alpha + \gamma}{2} \right)^2 \frac{\lambda^2}{\Delta} \quad (1-10)$$

A solução do problema de autovalores para $J=5/2$ nos permitirá encontrar um valor de energia para os estados Γ_7 e outro para os estados Γ_8' :

$$E_7 = \frac{3}{2} \left(-\frac{3}{2} \alpha^2 + \gamma^2 \right) \lambda - \frac{3}{4} \left(\frac{15 \alpha + \gamma}{2} \right)^2 \frac{\lambda^2}{\Delta} \quad (1-11)$$

$$E_8' = \frac{3}{2} \left(-\frac{3}{2} \alpha^2 + \gamma^2 \right) \lambda - \frac{87}{20} \left(\frac{15 \alpha + \gamma}{2} \right)^2 \frac{\lambda^2}{\Delta} \quad (1-12)$$

A TABELA I contém na verdade as representações dos estados Γ_6 ($|1-\alpha\rangle$ e $|1\alpha\rangle$), Γ_7 ($|1-\alpha\rangle$ e $|1\alpha\rangle$), Γ_8 ($|1-3b\rangle$, $|1-b\rangle$, $|1b\rangle$ e $|13b\rangle$) e Γ_8' ($|1-3\beta\rangle$, $|1-\beta\rangle$, $|1\beta\rangle$ e $|13\beta\rangle$) em termos dos auto-estados de ℓ_z e S_z .

Podemos calcular o efeito Zeeman do duplete fundamental Γ_6 por meio do Hamiltoniano efetivo $\mathcal{H}_Z$. Reescrevendo-o com ℓ^+ , S^+ , ℓ^- e S^- em vez de ℓ_x , S_x , ℓ_y e S_y podemos recorrer à TABELA I para encontrar a matriz de $\mathcal{H}_Z$ em Γ_6 através das matrizes destes operadores nesta representação. Verificamos que $\mathcal{H}_Z$ aparece como combinação linear das matrizes

$$\mathcal{Y}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1/2 \\ 1/2 & 0 \end{pmatrix} \quad \mathcal{Y}_y = \begin{pmatrix} 0 & -i/2 \\ i/2 & 0 \end{pmatrix} \quad \mathcal{Y}_z = \begin{pmatrix} 1/2 & 0 \\ 0 & -1/2 \end{pmatrix}$$

que constituem a representação do operador de spin em estados com spin $1/2$. Em outras palavras, podemos definir um operador de spin efetivo $\vec{\mathcal{Y}}$ com relação ao qual os estados Γ_6 se comportam como se tivessem spin $1/2$. Em termos deste operador podemos escrever o Hamiltoniano de Spin:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_Z &= \mu_B \left[\frac{5}{3} g_e - \frac{2}{3} \left(-\frac{3}{2} \alpha^2 + \gamma^2 \right) + 2 \left(\frac{\sqrt{15} \alpha + \gamma}{2} \right)^2 \frac{|\lambda|}{\Delta} \right] (\mathcal{Y}_x H_x + \mathcal{Y}_y H_y + \mathcal{Y}_z H_z) = \\ &= \mu_B \vec{\mathcal{Y}} \cdot \vec{g} \cdot \vec{H} \end{aligned} \quad (1-14)$$

Verificamos que o tensor $\vec{g}$ é isotrópico e dado por

$$g = \frac{5}{3} g_e + \alpha^2 - \frac{2}{3} \gamma^2 + 2 \left(\frac{\sqrt{15} \alpha + \gamma}{2} \right)^2 \frac{|\lambda|}{\Delta} \quad (1-15)$$

Antes de passarmos à consideração de resultados numéricos façamos alguns comentários sobre os efeitos de covalência. A ligação covalente, na medida que transfere parte da car

ga eletrônica do Co^{++} para íons vizinhos, contribui para reduzir tanto a magnitude do desdobramento spin-órbita quanto a do fator g. Nossa intenção é mostrar que esta redução se deve na maior parte ao acoplamento JT, de modo que aqui caberá tão somente fazer uma estimativa da parte que razoavelmente pode ser atribuída a efeitos de covalência.

O tratamento do problema parte da consideração dos orbitais moleculares que no caso deverão substituir os orbitais atômicos T_{1g} do cobalto. Estes orbitais são do tipo⁽³⁾

$$|\phi_i\rangle = N(|\phi_i\rangle + \eta |\phi'_i\rangle) \quad (1-16)$$

onde $|\phi_i\rangle$ são orbitais T_{1g} do cobalto (cf. expressão 1-3), $|\phi'_i\rangle$ são combinações lineares apropriadas de orbitais 2p dos seis íons O^{--} vizinhos, N é a constante de normalização e η é o coeficiente de mistura. As combinações lineares $|\phi'_i\rangle$ são construídas de modo que tenham as mesmas propriedades de simetria dos orbitais T_{1g} . Um estudo destas combinações mostra que as ligações envolvendo o tripleto T_{1g} serão do tipo σ ao passo que os orbitais T_{2g} poderão formar ligações π . Um dos parâmetros que os autores introduzem ao estudar efeitos de covalência aparece como constante de proporcionalidade no cálculo de elementos de matriz do momento angular:

$$\langle \phi_i | \vec{L} | \phi_j \rangle = k_0 \langle \phi_i | \vec{L} | \phi_j \rangle \quad (1-17)$$

Visto que $k_0 \neq 1$ a constante é conhecida como fator de redução orbital. Outros dois parâmetros são as constantes N_π e N_σ que aparecem nas expressões

$$\langle \phi_i | \lambda \vec{L} | \phi_k \rangle = N_\pi N_\sigma \langle \phi_i | \lambda \vec{L} | \phi_k \rangle \quad (1-18)$$

$$\langle \phi_i | \lambda \vec{L} | \phi_i \rangle = N_\sigma N_\sigma \langle \phi_i | \lambda \vec{L} | \phi_i \rangle \quad (1-19)$$

onde $|\phi_k\rangle$ são orbitais moleculares formados a partir dos orbitais atômicos T_{2g} (daí porque tomamos N_π , para diferenciar da constante de normalização N_σ definida com relação aos orbitais atômicos T_{1g}). Na falta de maiores informações sobre as constantes N_π e N_σ faremos aqui a mesma suposição que foi adotada por Tinkham⁽¹⁴⁾ em relação ao Fe^{++} na presença de um campo cristalino octaédrico, isto é, a de que $N_\pi \approx N_\sigma = N$. Contudo devemos esperar, novamente de acordo com Tinkham, que o valor de

N^2 , embora menor do que o de k_0 , se aproxime mais dele no caso do Co^{++} do que no caso do Fe^{++} , e esta expectativa será, como veremos, confirmada nos nossos resultados. Aqui devemos observar que na ausência de covalência $n=0$, $k_0=1$ e $N=1$, de modo que nossos valores para k_0 e N serão necessariamente mais próximos de 1 do que os de autores que não tiveram em conta o efeito JT. Assim, por exemplo, Tucker⁽²⁾, tomando por base argumentos de Low⁽¹⁾ e Stevens⁽²⁾, verificou que os valores $k_0=0.89$ e $N=0.9$ eram suficientes para ajustar os resultados numéricos de g com os experimentais. Veremos adiante que valores apropriados, tendo em conta o efeito JT, serão superiores a estes.

No nosso estudo a constante k_0 aparece no termo de primeira ordem do cálculo de g ; a constante $N^2=k$ aparece no termo de primeira ordem do cálculo do desdobramento de níveis pela interação spin-órbita, enquanto que a constante $k'=k^2$ aparece no termo de segunda ordem tanto neste cálculo como no de g . As expressões que encontramos no lugar de (1-9), (1-10), (1-11), (1-12) e (1-15) quando introduzimos os parâmetros k_0 , k e k' , são:

$$E_6 = -\frac{5}{3}(-\frac{3}{2}\alpha^2 + \gamma^2)k\lambda - \frac{3}{4}(\frac{\sqrt{15}}{2}\alpha + \gamma)^2 k' \frac{\lambda^2}{\Delta} \quad (1-20)$$

$$E_8 = -(-\frac{3}{2}\alpha^2 + \gamma^2)k\lambda - \frac{12}{5}(\frac{\sqrt{15}}{2}\alpha + \gamma)^2 k' \frac{\lambda^2}{\Delta} \quad (1-21)$$

$$E_7 = \frac{3}{2}(-\frac{3}{2}\alpha^2 + \gamma^2)k\lambda - \frac{3}{4}(\frac{\sqrt{15}}{2}\alpha + \gamma)^2 k' \frac{\lambda^2}{\Delta} \quad (1-22)$$

$$E_8' = \frac{3}{2}(-\frac{3}{2}\alpha^2 + \gamma^2)k\lambda - \frac{87}{20}(\frac{\sqrt{15}}{2}\alpha + \gamma)^2 k' \frac{\lambda^2}{\Delta} \quad (1-23)$$

$$g = \frac{5}{3} g_e + (\alpha^2 - \frac{2}{3}\gamma^2)k_0 + 2(\frac{\sqrt{15}}{2}\alpha + \gamma)^2 k' \frac{1\lambda}{\Delta} \quad (1-24)$$

Substituindo os valores de α , γ , λ e Δ na última destas expressões, tomando $k_0=0.89$ e trabalhando com $k'=0.85$ ($k=0.92$), conseguimos, com valores diferentes dos de Tucker, ajustar o valor de g ao resultado experimental (a pequena diferença na escolha de k e portanto de k' pode ser atribuída ao fato de que ele toma $\gamma=0$ e trabalha com um valor de Δ um pouco superior ao nosso). Se tivermos razões para fixar o valor de k em 0.92 (ou de k' em 0.85), a inclusão do efeito JT exigirá um valor de k_0 algo maior do que 0.89, e de fato no final do Capítulo II, calculando a contribuição do efeito JT sobre g , concluiremos que k_0 situa-se em torno de 0.94. Dessa forma ficará cumprida a condi-

ção de que k deve ser apenas um pouco menor do que k_0 .

Com relação ao parâmetro k Wagner e Koidl propuseram o valor 0.88 para explicar, já incluindo o efeito JT, algumas medidas por espalhamento inelástico de neutrons⁽¹⁴⁾. Já no modelo de Ray e Regnard⁽⁸⁾, aparentemente distinto do modelo de Wagner e Koidl apenas na escolha da frequência efetiva de vibração do cluster, prevaleceu a conclusão de que o valor de k deve ser maior do que 0.96. Usando agora as expressões (1-20) a (1-23), com os mesmos α , γ , λ e Δ , encontramos, para $k=0.88$ ($k'=0.77$), um valor da diferença E_8-E_6 bastante próximo do experimental. Assim o valor de k proposto por Wagner e Koidl invalidaria, nos nossos cálculos, a inclusão do efeito JT. Acontece que no trabalho dos dois autores este valor decorre da escolha da frequência efetiva de vibração do cluster, de tal modo que a escolha pode não ter sido apropriada.. Por outro lado tomando $k=0.96$, dentro do que foi sugerido por Ray e Regnard, verificamos que a diferença E_8-E_6 se afasta do valor experimental, como era de se esperar, mas que a diferença E'_8-E_6 praticamente iguala o valor experimental (o que pode ser explicado com a hipótese de que o nível Γ'_8 é menos sensível ao acoplamento JT). Novamente aqui o valor de k decorre da escolha da frequência efetiva de vibração do cluster, e nossa conclusão é de que ela estaria fora da região que no trabalho de Ray e Regnard é consistente com valores de k acima de 0.96. Portanto e de acordo com as expressões (1-20) a (1-23), a escolha de um valor intermediário entre 0.88 e 0.96, como $k=0.92$, parece mais indicada, pelo menos enquanto aceitarmos que a condição $N_\Pi \approx N_\sigma$ seja satisfeita. Este resultado será consistente com resultados encontrados mais adiante, no cálculo de espectros de espalhamento Raman do Co^{++} dentro do MgO , de modo que fica justificado o argumento desenvolvido anteriormente com base neste valor de k . Finalmente, com nossos valores de k_0 e de k (e portanto de k') e substituindo $\lambda = -180\text{cm}^{-1}$, $\Delta = 6800\text{cm}^{-1}$, $\alpha = 0.981$ e $\gamma = 0.194$, obtemos:

$$\begin{aligned} E_8-E_6 &= 330\text{cm}^{-1} \\ E'_8-E_6 &= 890\text{cm}^{-1} \\ E_7-E_6 &= 935\text{cm}^{-1} \\ g &= 4.382 \end{aligned}$$

Não encontramos na literatura qualquer referência à detecção experimental da diferença $E_7 - E_6$, mas os valores de $E_8 - E_6$ e $E'_8 - E_6$ são conhecidos experimentalmente, encontrando-se o primeiro em torno de 305cm^{-1} (13), (14) e o segundo em torno de 935cm^{-1} (10), (14). O valor experimental de g é 4.278 ± 0.001 .

Devemos acrescentar que ao tomarmos 305cm^{-1} e 935cm^{-1} como valores experimentais das diferenças $E_8 - E_6$ e $E'_8 - E_6$ estamos na verdade antecipando conclusões que ainda serão confirmadas no nosso trabalho. De qualquer modo, sendo elas verdadeiras, podemos evocar sua consistência com nossa escolha de k e k' .

No próximo capítulo estudaremos o tensor g na presença de tensões externas aplicadas ao sólido, com isso podendo usar informações experimentais a respeito de constantes elásticas para determinar os valores dos coeficientes V_E e V_T que aparecem no Hamiltoniano JT. Em seguida usaremos estes valores para avaliar como o efeito JT interfere no valor de g . Neste cálculo usaremos a aproximação de Debye, com isso evitando mais um parâmetro fenomenológico - a frequência efetiva de vibração do cluster - em correlação com valores da qual ficaram determinados os valores de k nos dois trabalhos mencionados no penúltimo parágrafo.

CAPITULO II

Os auto-estados do Hamiltoniano $\mathcal{H}_{so}$ do capítulo anterior serão considerados aqui como a parte eletrônica não perturbada do sistema Co^{++} : MgO . A perturbação estará representada pelo acoplamento JT, de modo que para completar a formulação do problema vibroeletrônico devemos incluir, na parte não perturbada, o Hamiltoniano da rede:

$$\mathcal{H}_r = \frac{1}{2} \sum_{\vec{q}s} \left[P_{\vec{q}s}^* P_{\vec{q}s} + w_s(\vec{q}) Q_{\vec{q}s}^* Q_{\vec{q}s} \right] \quad (2-1)$$

$P_{\vec{q}s}$ e $Q_{\vec{q}s}$ constituem o momento e a coordenada canonicamente conjugados que descrevem o modo normal com vetor de onda $\vec{q}$, polarização s e frequência $w_s(\vec{q})$. Os estados vibroeletrônicos não perturbados serão assim descritos por produtos de autofunções de $\mathcal{H}_s$ com autofunções de $\mathcal{H}_r$. E então cada nível de energia resultante do desdobramento spin-órbita de T_{1g} corresponderá, a menos da energia do ponto zero da rede, a um auto-estado de $\mathcal{H}_0 = \mathcal{H}_{so} + \mathcal{H}_r$ em que cada oscilador se encontra no respectivo estado fundamental.

Vamos introduzir o Hamiltoniano JT de maneira fenomenológica, supondo que os elétrons do Co^{++} interagem apenas com os seis íons O^{--} vizinhos e considerando a expansão do potencial de interação em torno do valor que corresponde a cada íon ocupando a respectiva posição de equilíbrio. O termo de ordem zero, somado com a contribuição de íons mais distantes, representará o potencial do campo cristalino, cujos efeitos foram abordados no capítulo anterior; o termo de primeira ordem corresponderá ao efeito JT. O procedimento consiste em calcular os elementos de matriz deste termo entre os estados T_{1g} para chegar à forma de um Hamiltoniano efetivo válido dentro do tripleto. Só que vamos considerar a expansão do potencial em termos de coordenadas x_n^Y que tenham as propriedades de simetria das representações irredutíveis do grupo O_h . Assim,

$$V(\vec{r}, \vec{Q}) = V(\vec{r}, \vec{Q}_0) + \sum_{Yn} V_n^Y(\vec{r}, \vec{Q}_0) x_n^Y + \dots \quad (2-2)$$

onde $\vec{r}$ denota simbolicamente o conjunto das coordenadas dos elétrons do Co^{++} , $\vec{Q}$ representa simbolicamente todas as coordenadas vibracionais do cluster, de modo que $\vec{Q}_0$ representará estas coordenadas com os íons ocupando as respectivas posições de equilíbrio - e $V_n^Y(\vec{r}, \vec{Q}_0)$ é a derivada do potencial com relação à coordenada x_n^Y quando $\vec{Q} = \vec{Q}_0$. Da expressão (2-2) decorre o Hamiltoniano efetivo

$$(\mathcal{H}_{JT})_{jj'} = \sum_{\gamma n} \langle T_{1g} j | V_n^Y(\vec{r}, \vec{Q}_0) | T_{1g} j' \rangle x_n^Y \quad (2-3)$$

onde podemos aplicar o teorema de Wigner-Eckart para obter a expressão em termos de elementos de matriz reduzidos e de coeficientes de acoplamento do grupo O_h . No somatório serão diferentes de zero apenas os termos para os quais $\gamma = A_{1g}$, $\gamma = E_g$ e $\gamma = T_{2g}$. Se desprezarmos a contribuição dos estados eletrônicos T_{2g} (e de outros com energias ainda mais elevadas) no nosso uso da teoria das perturbações, o termo A_{1g} , conforme veremos, não trará contribuição efetiva aos nossos resultados, e assim podemos ignorá-lo. Ficamos então com

$$(\mathcal{H}_{JT})_{jj'} = \sum_{\gamma n} C_n^{\gamma T_{1g} T_{1g}} \langle T_{1g} || V^Y || T_{1g} \rangle x_n^Y \quad (2-4)$$

onde $C_n^{\gamma T_{1g} T_{1g}}$ são elementos da matriz que reduz o produto direto de duas representações irredutíveis T_{1g} na representação irredutível γ . Identificando $x_n^Y = Q_n$, de modo que Q_θ e Q_ϵ se transformem como parceiros de E_g e Q_ξ , Q_η e Q_ζ se transformem como parceiros de T_{2g} , podemos escrever:

$$\mathcal{H}_{JT} = V_E (T_\theta Q_\theta + T_\epsilon Q_\epsilon) + V_T (T_\xi Q_\xi + T_\eta Q_\eta + T_\zeta Q_\zeta). \quad (2-5)$$

V_E e V_T são os elementos de matriz reduzidos $\langle T_{1g} || V^Y || T_{1g} \rangle$ para $\gamma = E_g$ e $\gamma = T_{2g}$, respectivamente, e

$$T_\theta = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix} \quad T_\epsilon = \frac{\sqrt{3}}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (2-6)$$

$$T_\xi = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad T_\eta = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad T_\zeta = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

são as matrizes construídas a partir dos coeficientes de acoplamento numa representação adequada. No sub-espço das funções T_{1g} os seguintes operadores propiciam uma representação intrínseca:

$$\begin{aligned}
T_{\theta} &= (-3/2) \ell_z^2 + I \\
T_{\epsilon} &= \sqrt{3} (\ell_x^2 - \ell_y^2) / 2 \\
T_{\xi} &= \ell_y \ell_z + \ell_z \ell_y \\
T_{\eta} &= \ell_z \ell_x + \ell_x \ell_z \\
T_{\zeta} &= \ell_x \ell_y + \ell_y \ell_x
\end{aligned} \tag{2-7}$$

I é o operador unidade e ℓ_x , ℓ_y e ℓ_z são as componentes do momento angular efetivo já definido no capítulo I.

Para determinar os coeficientes V_E e V_T através de medidas de constantes elásticas devemos considerar tensões aplicadas ao sólido que deformem o conjunto dos seis íons produzindo deslocamentos estáticos de mesma natureza daqueles considerados em (2-5). Isto é, devemos poder representar a interação que dá origem a tais deformações pelo Hamiltoniano

$$\mathcal{H}' = V_E (T_{\theta} Q_{\theta}^0 + T_{\epsilon} Q_{\epsilon}^0) + V_T (T_{\xi} Q_{\xi}^0 + T_{\eta} Q_{\eta}^0 + T_{\zeta} Q_{\zeta}^0) \tag{2-8}$$

onde os Q_i^0 representam os deslocamentos estáticos. A expressão (2-8) decorre de (2-5) quando supomos que os íons, em vez de oscilarem em torno das posições de equilíbrio do cristal, o fazem em torno das posições definidas pelos deslocamentos estáticos. Nesse caso, somando e subtraindo a expressão de $\mathcal{H}'$ em (2-5) construímos um novo Hamiltoniano $\mathcal{H}_{JT} + \mathcal{H}'$ onde $\mathcal{H}_{JT}$ aparece em termos de $Q'_0 = Q_{\theta} - Q_{\theta}^0$, $Q'_\xi = Q_{\xi} - Q_{\xi}^0$, etc. Tomemos o sistema cartesiano centrado no cobalto e com as posições de equilíbrio dos íons de oxigênio indicados por 1, 2, 3, 4, 5, e 6 localizados nos pontos $(R, 0, 0)$, $(0, R, 0)$, $(0, 0, R)$, $(-R, 0, 0)$, $(0, -R, 0)$ e $(0, 0, -R)$, respectivamente. As coordenadas definidas por simetria serão dadas por

$$\begin{aligned}
Q_{\theta} &= \frac{1}{\sqrt{12}} \{ (x_1 - x_4) + (y_2 - y_5) - 2(z_3 - z_6) \} \\
Q_{\epsilon} &= \frac{1}{2} \{ (x_1 - x_4) - (y_2 - y_5) \} \\
Q_{\xi} &= \frac{1}{2} \{ (z_2 - z_5) + (y_3 - y_6) \} \\
Q_{\eta} &= \frac{1}{2} \{ (x_3 - x_6) + (z_1 - z_4) \} \\
Q_{\zeta} &= \frac{1}{2} \{ (y_1 - y_4) + (x_2 - x_5) \}
\end{aligned} \tag{2-9}$$

onde, exprimindo as deformações do cristal em termos das compo

nentes e_{xx} , $e_{xy}=e_{yx}$, etc., do tensor de deformação, poderemos escrever $x_1-x_4=e_{xx}R+e_{xx}R=2Re_{xx}$, $x_2-x_5=2Re_{xy}$, $y_1-y_4=2Re_{yx}$, etc. As relações (2-9) serão válidas em particular para os deslocamentos estáticos, de modo que podemos escrever:

$$\begin{aligned} Q_{\theta}^0 &= \frac{R}{\sqrt{3}}(e_{xx}+e_{yy}-2e_{zz}) = \frac{2R}{\sqrt{3}}e_{\theta} \\ Q_{\epsilon}^0 &= R(e_{xx}-e_{yy}) = \frac{2R}{\sqrt{3}}e_{\epsilon} \\ Q_{\xi}^0 &= 2Re_{yz} = 2Re_{\xi} \\ Q_{\eta}^0 &= 2Re_{xz} = 2Re_{\eta} \\ Q_{\zeta}^0 &= 2Re_{xy} = 2Re_{\zeta} \end{aligned} \quad (2-10)$$

Estas expressões introduzem as componentes e_{θ} , e_{ξ} , etc, de um tensor de deformação adimensional com as propriedades de simetria das representações irredutíveis E_g e T_{2g} . Com isto o Hamiltoniano (2-8) fica na forma simétrica:

$$\mathcal{H}' = V_3(\tau_{\theta}e_{\theta} + \tau_{\epsilon}e_{\epsilon}) + V_5(\tau_{\xi}e_{\xi} + \tau_{\eta}e_{\eta} + \tau_{\zeta}e_{\zeta}). \quad (2-11)$$

Verificamos que, por definição, $V_E = (\sqrt{3}/2R)V_3$ e $V_T = V_5/2R$.

Os resultados experimentais disponíveis referem-se a modificações sofridas pelo tensor g na presença das tensões externas. Podemos abordar o problema por teoria das perturbações, agregando $\mathcal{H}'$ ao estudo do efeito Zeeman do duplete r_6 . O termo de primeira ordem em $\mathcal{H}'$ não apresentará contribuição por ser independente do campo magnético. Desprezando os termos de terceira ou maior ordem e retendo apenas aqueles que são lineares no campo magnético, ficamos com a expressão

$$\mathcal{H}'_Z = \mathcal{H}_Z + \sum_n \frac{|\mathcal{H}_Z|n\rangle\langle n|\mathcal{H}' + \mathcal{H}'|n\rangle\langle n|\mathcal{H}_Z}{E_6 - E_n} \quad (2-12)$$

onde os estados $|n\rangle$ pertencerão ou ao duplete r_7 ou aos quadrupletos r_8 e r'_8 (desprezadas as contribuições de estados com energias mais elevadas). Calculando $\mathcal{H}_Z$ com relação aos estados r_6 , podemos definir

$$\sum_{n..} \frac{\langle i|\mathcal{H}_Z|n\rangle\langle n|\mathcal{H}'|j\rangle + \langle i|\mathcal{H}'|n\rangle\langle n|\mathcal{H}_Z|j\rangle}{E_6 - E_n} = \mu_B \vec{J}_{ij} \cdot \vec{\delta g} \cdot \vec{H} \quad (2-13)$$

onde $\vec{J}$ será o operador de spin efetivo já mencionado no capítulo

lo 1. Ao substituir $\mathcal{H}_z$ pela expressão (1-7), desprezaremos nesta o termo de segunda ordem e novamente tomaremos a relação $L=\{(-3/2)\alpha^2+\gamma^2\}\hbar$. Substituindo também $\mathcal{H}'$ por (2-11) chegamos ao resultado

$$\sum_{nkq} \frac{\langle i | L_q + g_e S_q | n \rangle \langle n | T_k | j \rangle + \langle i | T_k | n \rangle \langle n | L_q + g_e S_q | j \rangle}{E_6 - E_n} V_k e_k H_q = \vec{\mathcal{J}}_{ij} \cdot \delta g \cdot \vec{H} \quad (2-14)$$

O índice k indica soma sobre os parceiros das representações irreduzíveis E_g e T_{2g} de tal modo que $V_\theta = V_\epsilon = V_3$ e $V_\xi = V_\eta = V_\zeta = V_5$. Para encontrar as matrizes de $\vec{L}$, $\vec{S}$ e T_k basta calcular um elemento de matriz de L_z , S_z , T_θ e T_ξ entre um estado Γ_6 e um de cada conjunto Γ_7 , Γ_8 e Γ'_8 , dados na tabela I, e recorrer à tabela de Koster⁽²³⁾, fazendo a identificação $T_1^3 = T_\theta$, $T_2^3 = T_\epsilon$, $T_{yz}^5 = T_\xi$, $T_{zx}^5 = T_\eta$ e $T_{xy}^5 = T_\zeta$. Construídas estas matrizes, podemos calcular os produtos matriciais da expressão (2-14) e exprimi-lo em termos das matrizes das componentes do operador $\vec{\mathcal{J}}$. Tendo em vista que as matrizes de L_q e S_q conectando Γ_6 com Γ_7 ou Γ'_8 são nulas (pois correspondem a elementos de matriz de um momento angular entre um estado $j=1/2$ e estados $j=5/2$, que são nulos pela desigualdade triangular) obtemos as expressões

$$\begin{aligned} \frac{2}{3} \frac{(-3/2\alpha^2 + \gamma^2) - g_e}{E_6 - E_8} \{ (e_0 + \sqrt{3}e_\epsilon) V_3 \mathcal{J}_x - 2V_5 (e_\zeta \mathcal{J}_y + e_\eta \mathcal{J}_z) \} &= \sum_q \mathcal{J}_q (\delta g)_{qx} \\ \frac{2}{3} \frac{(-3/2\alpha^2 + \gamma^2) - g_e}{E_6 - E_8} \{ (e_0 - \sqrt{3}e_\epsilon) V_3 \mathcal{J}_y - 2V_5 (e_\zeta \mathcal{J}_x + e_\xi \mathcal{J}_z) \} &= \sum_q \mathcal{J}_q (\delta g)_{qy} \\ \frac{2}{3} \frac{(-3/2\alpha^2 + \gamma^2) - g_e}{E_6 - E_8} \{ -2V_3 e_\theta \mathcal{J}_z - 2V_5 (e_\eta \mathcal{J}_x + e_\xi \mathcal{J}_y) \} &= \sum_q \mathcal{J}_q (\delta g)_{qz} \end{aligned} \quad (2-15)$$

cada uma das quais valendo para uma das componentes do vetor $\vec{H}$. Comparando membro a membro as expressões acima e substituindo as expressões de e_0 , e_ξ , etc. em termos de e_{xx} , e_{xy} , etc., podemos escrever:

$$\begin{aligned} \delta g_{xx} &= \frac{2}{3} \frac{(-3/2)\alpha^2 + \gamma^2 - g_e (2e_{xx} - e_{yy} - e_{zz})}{E_6 - E_8} V_3 \\ \delta g_{yy} &= \frac{2}{3} \frac{(-3/2)\alpha^2 + \gamma^2 - g_e (-e_{xx} + 2e_{yy} - e_{zz})}{E_6 - E_8} V_3 \\ \delta g_{zz} &= \frac{2}{3} \frac{(-3/2)\alpha^2 + \gamma^2 - g_e (-e_{xx} - e_{yy} + 2e_{zz})}{E_6 - E_8} V_3 \end{aligned} \quad (2-16)$$

$$\begin{aligned}\delta g_{xy} = \delta g_{yx} &= \frac{-2}{3} \frac{(-3/2)\alpha^2 + \gamma^2 - g_e}{E_6 - E_8} 2e_{xy} V_5 \\ \delta g_{xz} = \delta g_{zx} &= \frac{-2}{3} \frac{(-3/2)\alpha^2 + \gamma^2 - g_e}{E_6 - E_8} 2e_{xz} V_5 \\ \delta g_{yz} = \delta g_{zy} &= \frac{-2}{3} \frac{(-3/2)\alpha^2 + \gamma^2 - g_e}{E_6 - E_8} 2e_{yz} V_5.\end{aligned}$$

Na forma em que estão escritas, estas expressões podem ser diretamente comparadas com as de Tucker⁽²⁾

$$\delta g_i = \sum_n F_{in} e_n \quad (2-17)$$

onde $e_1 = e_{xx}$ e $\delta g_1 = \delta g_{xx}$, $e_2 = e_{yy}$ e $\delta g_2 = \delta g_{yy}$, $e_3 = e_{zz}$ e $\delta g_3 = \delta g_{zz}$, $e_4 = 2e_{xy}$ e $\delta g_4 = \delta g_{xy}$, $e_5 = 2e_{xz}$ e $\delta g_5 = \delta g_{xz}$ e $e_6 = 2e_{yz}$ e $\delta g_6 = \delta g_{yz}$. Verificamos que dos 36 elementos F_{in} temos $F_{11} = F_{22} = F_{33}$, $F_{44} = F_{55} = F_{66}$ e $F_{12} = F_{21} = F_{13} = F_{31} = F_{23} = F_{32}$, resultados a que poderíamos chegar partindo de argumentos gerais dentro da Teoria de Grupos. Trabalhando com o sistema $\text{Co}^{++}:\text{MgO}$, Tucker repetiu o que Watkins e Feher^{(20),(21)} haviam feito com relação ao sistema $\text{Fe}^{++}:\text{MgO}$, isto é, submeteu o cristal a compressões uniaxiais estáticas ao longo das direções $[1,0,0]$ e $[1,1,0]$ - no primeiro caso aplicando um campo magnético de direção paralela e perpendicular à compressão e no segundo caso apenas de direção paralela - e pode obter as constantes F_{11} , F_{12} e F_{44} . Os resultados,

$$F_{11} = -69 \quad F_{12} = 32 \quad F_{44} = 10 \quad (2-18)$$

foram determinados com precisão de 20%, e dentro desta precisão foram mais tarde confirmados através de medidas de ESR efetuadas na presença de tensões externas dinâmicas⁽²⁵⁾. A comparação de (2-17) com (2-16) nos mostra que

$$\begin{aligned}\frac{4}{3} \frac{(-3/2)\alpha^2 + \gamma^2 - g_e}{E_6 - E_8} V_3 &= F_{11} = -2F_{12} \\ \frac{2}{3} \frac{(-3/2)\alpha^2 + \gamma^2 - g_e}{E_6 - E_8} V_5 &= -F_{44}\end{aligned} \quad (2-19)$$

relações que podem ser usadas na determinação de V_3 e V_5 . Substituindo resultados numéricos do capítulo anterior, encontramos $V_3 = 4.94 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ e $V_5 = 1.43 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$. Daí resultam, tomando $R = 2.1 \times 10^{-8} \text{ cm}^{(8)}$,

$$\begin{aligned} V_E &= (2.04 \pm 0.41) \times 10^{11} \text{ cm}^{-1} / \text{cm} \\ V_T &= (3.41 \pm 0.68) \times 10^{10} \text{ cm}^{-1} / \text{cm}. \end{aligned} \quad (2-20)$$

Estes resultados devem ser comparados com $V_E = 2.08 \times 10^{11} \text{ cm}^{-1} / \text{cm}$ e $V_T = 3.64 \times 10^{10} \text{ cm}^{-1} / \text{cm}$ que podem ser extraídos do trabalho de Koloskova e Kochelaev⁽⁸⁾. Estes dois autores se basearam nas mesmas medidas de Tucker mas tomaram $\alpha=1$ e $\gamma=0$, de modo que a boa concordância entre (2-20) e os dois últimos resultados só parece confirmar a pouca importância da mistura dos estados 4P com estados T_{1g} na presente situação.

Ao substituir os valores de V_E e V_T na expressão (2-5) deveremos ter em conta duas limitações: admitimos que os valores de e_j ($j=1,6$) medidos para uma amostra do cristal como um todo possam ser tomados como válidos para o cluster, e por outro lado, na definição dos Q_i consideramos somente os seis íons mais próximos, ou seja, o próprio cluster. Se entretanto forem incluídos íons mais distantes ou se os valores locais das deformações elásticas diferirem daqueles válidos para o material como um todo, os valores de A e B nas relações $V_E = AV_3$ e $V_T = BV_5$ poderão se afastar consideravelmente de $A=(\sqrt{3}/2)R$ e $B=(1/2)R$ aqui deduzidos. Além disso deixamos de incluir, contrariamente ao que foi feito por Tucker, termos de terceira ordem em $\mathcal{H}'_2$, termos estes que através da interação spin-órbita introduzem níveis T_{2g} como intermediários. Todavia julgamos irrelevante nos preocuparmos com estas limitações diante de uma quarta e mais séria - o baixo grau de precisão (20%) com que foram encontrados os resultados experimentais.

Passemos agora a calcular a correção representada pelo efeito JT dinâmico sobre o fator g. Começemos lembrando que no Hamiltoniano JT as coordenadas vibracionais definidas por simetria estão relacionadas com os deslocamentos cartesianos dos seis íons O^{--} mais próximos através das expressões (2-9). Estes deslocamentos, por sua vez, se relacionam com as coordenadas normais $Q_{\vec{q}_s}$ que descrevem os modos vibracionais de todo o cristal, através de

$$u_{nj\alpha} = \frac{1}{\sqrt{Nm_j}} \sum_{\vec{q}_s} e_{js\alpha}(\vec{q}) Q_{\vec{q}_s} e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_n} \quad (2-21)$$

onde $u_{nj\alpha}$ é a componente α do deslocamento do j -ésimo íon no

interior da n -ésima célula e N é o número de células no cristal; $\vec{r}_n$ é o vetor posição da n -ésima célula e $e_{js\alpha}(\vec{q})$ é a componente α do autovetor da matriz dinâmica da rede correspondente à polarização s e vetor de onda $\vec{q}$. Na situação em estudo o índice j varre sobre os seis íons O^{2-} vizinhos e portanto $m_j = m_0$ é a massa do oxigênio. E assim, com a substituição de (2-21) em (2-9), obtemos:

$$\begin{aligned} Q_\theta &= \frac{i}{\sqrt{3Nm_0}} \sum_{\vec{q}s} \{e_{sx}(\vec{q})\text{sen}q_x R + e_{sy}(\vec{q})\text{sen}q_y R - 2e_{sz}(\vec{q})\text{sen}q_z R\} Q_{\vec{q}s} \\ Q_\epsilon &= \frac{i}{\sqrt{Nm_0}} \sum_{\vec{q}s} \{e_{sx}(\vec{q})\text{sen}q_x R - e_{sy}(\vec{q})\text{sen}q_y R\} Q_{\vec{q}s} \\ Q_\xi &= \frac{i}{\sqrt{Nm_0}} \sum_{\vec{q}s} \{e_{sz}(\vec{q})\text{sen}q_y R + e_{sy}(\vec{q})\text{sen}q_z R\} Q_{\vec{q}s} \\ Q_\eta &= \frac{i}{\sqrt{Nm_0}} \sum_{\vec{q}s} \{e_{sx}(\vec{q})\text{sen}q_z R + e_{sz}(\vec{q})\text{sen}q_x R\} Q_{\vec{q}s} \\ Q_\zeta &= \frac{i}{\sqrt{Nm_0}} \sum_{\vec{q}s} \{e_{sy}(\vec{q})\text{sen}q_x R + e_{sx}(\vec{q})\text{sen}q_y R\} Q_{\vec{q}s} \end{aligned} \quad (2-22)$$

Estas expressões podem ser escritas resumidamente na forma

$$Q_Y = \frac{i}{\sqrt{Nm_0}} \sum_{\vec{q}s} T_{\vec{q}s}^Y Q_{\vec{q}s} \quad (2-23)$$

de modo que o termo entre colchetes em cada uma delas define o $T_{\vec{q}s}^Y$ correspondente. Em segunda quantização teremos

$$Q_Y = i \sqrt{\frac{\hbar}{2Nm_0}} \sum_{\vec{q}s} \frac{1}{\sqrt{w_s(\vec{q})}} T_{\vec{q}s}^Y (a_{\vec{q}s} - a_{\vec{q}s}^\dagger) \quad (2-24)$$

onde $a_{\vec{q}s}^\dagger$ e $a_{\vec{q}s}$ serão os operadores de criação e destruição de fônons com vetor de onda $\vec{q}$, polarização s e frequência $w_s(\vec{q})$. Com a introdução destes operadores passaremos a trabalhar com estados vibracionais na representação de número de ocupação.

Ao substituir (2-24) em (2-5) pretendemos tratar o $\mathcal{H}_{JT}$ resultante como perturbação a $\mathcal{H}_{s_0} + \mathcal{H}_r$, isto é, como perturbação à soma do Hamiltoniano spin-órbita do Capítulo I com o da rede, este último dado em (2-1). Uma vez que sempre existem autovalores de $\mathcal{H}_r$ mais próximos entre si do que autovalores sucessivos de $\mathcal{H}_{s_0}$, e considerando o deslocamento de energia que $\mathcal{H}_{JT}$ provoca sobre um nível spin-órbita, a condição para uso da teoria das perturbações é que este deslocamento seja pequeno comparado com o quantum vibracional $\hbar w_{\vec{q}s}$ para qualquer

frequência $w_{\vec{q}s}$. Diante da expressão (2-24) pode parecer que esta condição não é satisfeita quando $w_{\vec{q}s} \rightarrow 0$, mas argumentos que desenvolveremos no Capítulo V mostrarão que ela é válida não apenas neste limite mas em toda região do espectro de fônons. Por enquanto nos limitaremos a mencionar que aproximaremos a soma em $\vec{q}$ por uma integral sobre $d^3\vec{q}$ e que a densidade de estados acabará cancelando a singularidade em $w_{\vec{q}s}=0$. De qualquer modo se, por exemplo, a correção sobre g representada por $\mathcal{H}_{JT}$ for bem menor do que o próprio valor de g , o uso da teoria das perturbações neste cálculo ficará plenamente justificada.

Tomaremos como estados não perturbados o conjunto formado pelo produto direto dos estados eletrônicos $\Gamma_6, \Gamma_7, \Gamma_8$ e Γ'_8 com estados vibracionais de número de fônons igual a 0 ou 1. Isto é, estaremos tratando nosso sistema no limite $T=0^0K$, portanto próximo à temperatura do He líquido, para a qual vale o resultado $g=4.278$. O efeito JT não apenas modificará as energias destes estados, mas provocará a mistura de cada um deles com todos os outros que compõem nosso conjunto não perturbado. Cada mistura constituirá o que chamaremos de estado vibroeletrônico do sistema.

O fator g que vamos calcular refere-se ao duplete fundamental Γ_6 e é dado pela expressão (1-24) quando desprezamos o efeito JT. Ao reescrevê-la aqui teremos em conta que agora os elementos de matriz serão calculados entre estados vibroeletrônicos, e não mais entre estados eletrônicos puros. Por isso introduzimos os chamados fatores de redução⁽⁷⁾:

$$\begin{aligned} k_{\ell} &= \langle -A | \ell_z | -A \rangle / \langle -a | \ell_z | -a \rangle \\ k_S &= \langle -A | S_z | -A \rangle / \langle -a | S_z | -a \rangle \\ k_A &= \langle -A | (\vec{\ell} \cdot \vec{S}) \ell_z + \ell_z (\vec{\ell} \cdot \vec{S}) | -A \rangle / \langle -a | (\vec{\ell} \cdot \vec{S}) \ell_z + \ell_z (\vec{\ell} \cdot \vec{S}) | -a \rangle \\ k_B &= \langle -A | \ell_z^2 S_z | -A \rangle / \langle -a | \ell_z^2 S_z | -a \rangle \end{aligned} \quad (2-25)$$

Verificamos que cada um deles é o quociente entre o elemento de matriz de um operador calculado entre estados vibroeletrônicos e o elemento de matriz correspondente do mesmo operador

calculado entre estados eletrônicos puros e a rede no estado fundamental: sendo $|\bar{a}\rangle$ o produto direto do estado fundamental da rede por um dos estados eletrônicos r_6 , então $|-A\rangle$ será o estado vibroeletrônico correspondente, isto é, formado pela mistura, via $\mathcal{H}_{JT}$, de $|-a\rangle$ com os demais estados do nosso conjunto não perturbado. Estes fatores podem ser assim chamados justamente porque, com inclusão do efeito JT, cada um deles passa a ter valor menor do que a unidade. Observemos que este valor independe de qual estado r_6 é considerado no cálculo dos elementos de matrizes, de modo que basta calcular o resultado de cada quociente em (2-25) para um único estado de r_6 . No Capítulo I foram encontrados os valores dos elementos de matriz que aparecem nos denominadores. Substituindo-os em (2-25), podemos escrever

$$\begin{aligned} \langle -A | \ell_z | -A \rangle &= (-1/3) k_\ell \\ \langle -A | S_z | -A \rangle &= (5/6) k_S \\ \langle -A | (\vec{\ell} \cdot \vec{S}) \ell_z + \ell_z (\vec{\ell} \cdot \vec{S}) | -A \rangle &= (5/3) k_A \\ \langle -A | \ell_z^2 S_z | -A \rangle &= (2/3) k_B \end{aligned} \quad (2-26)$$

e assim a expressão (1-24) toma, agora, a forma

$$g = \frac{5}{3} g_e k_S + \left(\alpha^2 - \frac{2}{3} \gamma^2 \right) k_0 k_\ell - \frac{2(\sqrt{15}\alpha + \gamma)^2}{3} \frac{|\lambda|}{\Delta} k' (5k_A - 8k_B) \quad (2-27)$$

onde k_0 e k' são os parâmetros de covalência discutidos no Capítulo I. Pode ser verificado que com a substituição $k_\ell = k_S = k_A = k_B = 1$ obtemos de volta a expressão (1-24). Nossa tarefa será agora calcular os fatores de redução, para o que usaremos as igualdades (2-26).

Representando por $\hat{\Omega}$ qualquer dos operadores presentes nos fatores de redução e desprezando termos de ordem superior a dois em teoria das perturbações, os elementos de matrizes correspondentes ficarão modificados de acordo com

$$\begin{aligned} \langle -A | \hat{\Omega} | -A \rangle &= \langle -a | \hat{\Omega} | -a \rangle + \sum_{mn} \left[\frac{\langle -a | \mathcal{H}_{JT}^+ | m \rangle \langle m | \hat{\Omega} | n \rangle \langle n | \mathcal{H}_{JT} | -a \rangle}{(E_6 - E_m)(E_6 - E_n)} + \right. \\ &+ \left. \frac{\langle -a | \hat{\Omega} | m \rangle \langle m | \mathcal{H}_{JT} | n \rangle \langle n | \mathcal{H}_{JT} | -a \rangle}{(E_6 - E_m)(E_6 - E_n)} + \frac{\langle -a | \mathcal{H}_{JT}^+ | m \rangle \langle m | \mathcal{H}_{JT}^+ | n \rangle \langle n | \hat{\Omega} | -a \rangle}{(E_6 - E_m)(E_6 - E_n)} \right] \end{aligned} \quad (2-28)$$

onde $|\tilde{m}\rangle$ e $|\tilde{n}\rangle$ são quaisquer estados diferentes do fundamental no nosso conjunto não perturbado, apresentando energias E_m e E_n , respectivamente, e E_6 é a energia do estado eletrônico Γ_6 . Os termos de primeira ordem teriam a forma

$$\frac{\langle -\tilde{a} | \hat{\Omega} | \tilde{m} \rangle \langle \tilde{m} | \mathcal{H}_{JT} | -\tilde{a} \rangle}{E_6 - E_m} + \frac{\langle -\tilde{a} | \mathcal{H}_{JT} | \tilde{m} \rangle \langle \tilde{m} | \hat{\Omega} | -\tilde{a} \rangle}{E_6 - E_m}$$

e são nulos porque $\mathcal{H}_{JT}$ só acopla $|\tilde{a}\rangle$ com estados $|\tilde{m}\rangle$ que tenham um fônon excitado, mas nesse caso teríamos elementos de matriz de $\hat{\Omega}$, que é um operador eletrônico, entre estados com diferentes números de fônons. O mesmo argumento pode ser usado para selecionar estados $|\tilde{m}\rangle$ no segundo termo entre colchetes de (2-28) e estados $|\tilde{n}\rangle$ no terceiro termo que justamente não tenham fônons excitados (ou seja, os estados eletrônicos puros Γ_7 , Γ_8 e Γ'_8 e a rede no estado fundamental). O valor do termo de ordem zero em (2-28) para cada operador aparece multiplicando o fator de redução na igualdade (2-26) correspondente, o que significa dizer que cada fator de redução ficará igual a 1 em ordem zero.

Substituindo (2-24) em (2-5) obtemos o Hamiltoniano

$$\mathcal{H}_{JT} = \sum_Y V_Y^T Q_Y = i \sqrt{\frac{\hbar}{2Nm_0}} \sum_{Y\vec{q}s} V_Y^T \frac{1}{\sqrt{w_{\vec{q}s}}} T_{\vec{q}s}^Y (a_{\vec{q}s}^\dagger - a_{\vec{q}s}) \quad (2-29)$$

onde, então, $V_\theta = V_\epsilon = V_E$ e $V_\xi = V_n = V_\zeta = V_T$. O resultado da atuação de $\mathcal{H}_{JT}$ sobre $|\tilde{a}\rangle$ é

$$\mathcal{H}_{JT} |\tilde{a}\rangle = -i \sqrt{\frac{\hbar}{2Nm_0}} \sum_{Y'\vec{q}'s'} V_{Y'}^T \frac{1}{\sqrt{w_{\vec{q}'s'}}} T_{\vec{q}'s'}^{Y'} | -an_{\vec{q}'s'}^\dagger \rangle \quad (2-30)$$

onde o sinal negativo decorre do fator -1 que multiplica o operador $a_{\vec{q}'s'}^\dagger$, e onde $| -an_{\vec{q}'s'}^\dagger \rangle$ indica simbolicamente o estado vibroeletrônico em que apenas o modo vibracional correspondente ao vetor de onda $\vec{q}'$ e polarização s' se encontra excitado. Por outro lado

$$\langle -\tilde{a} | \mathcal{H}_{JT} = (\mathcal{H}_{JT} | -\tilde{a} \rangle)^+ = i \sqrt{\frac{\hbar}{2Nm_0}} \sum_{Y\vec{q}s} V_Y^T \frac{T_{\vec{q}s}^Y}{\sqrt{w_{\vec{q}s}}} \langle -an_{\vec{q}s}^\dagger | \quad (2-31)$$

Como os estados vibracionais são ortogonais, os únicos estados $|\tilde{m}\rangle$ a contribuir no primeiro e no terceiro termo de segunda ordem em (2-28) poderão ser indicados por $|\Gamma_u n_{\vec{q}s}^\dagger\rangle$ e terão energias $E_u + \hbar w_{\vec{q}s}$. De forma idêntica, os únicos estados $|\tilde{n}\rangle$ a con-

tribuir no primeiro e no segundo termo poderão ser indicados por $|\Gamma_{\omega} n_{\vec{q},s}\rangle$ e terão energias $E_{\omega} + \hbar \omega_{\vec{q},s}$. Os estados $|\tilde{m}\rangle$ no segundo termo e os estados $|\tilde{n}\rangle$ no terceiro terão a rede no estado fundamental e poderão ser representados por $|\Gamma_{\nu}\rangle$ e $|\Gamma_{\omega}\rangle$, com energias E_{ν} e E_{ω} , respectivamente. Portanto, ao substituir (2-29) em (2-28) e tendo em conta que os $\hat{\Omega}$ são operadores eletrônicos para reduzir o duplo somatório em $\vec{q},s$ e $\vec{q}',s'$ a um único, obtemos

$$\langle -A | \hat{\Omega} | -A \rangle = \langle -a | \hat{\Omega} | -a \rangle + \frac{1}{2\hbar N m_0} \sum_{\gamma\gamma'} \sum_{\vec{q}s} \frac{A_{\gamma\gamma'}(\vec{q}s)}{\sqrt{\omega_{\vec{q}s}}} T_{\vec{q}s}^{\gamma} T_{\vec{q}s}^{\gamma'*} \quad (2-32)$$

onde

$$A_{\gamma\gamma'}(\vec{q}s) = \sum_{uv} V_{\gamma} V_{\gamma'} \left[\frac{\langle -a | T_{\gamma} | \Gamma_u \rangle \langle \Gamma_u | \hat{\Omega} | \Gamma_{\omega} \rangle \langle \Gamma_{\omega} | T_{\gamma'} | -a \rangle}{(w_{u6} + \omega_{\vec{q}s})(w_{\omega 6} + \omega_{\vec{q}s})} + \right. \\ \left. + \frac{\langle -a | \hat{\Omega} | \Gamma_u \rangle \langle \Gamma_u | T_{\gamma} | \Gamma_{\omega} \rangle \langle \Gamma_{\omega} | T_{\gamma'} | -a \rangle}{w_{u6}(w_{\omega 6} + \omega_{\vec{q}s})} + \frac{\langle -a | T_{\gamma} | \Gamma_u \rangle \langle \Gamma_u | T_{\gamma'} | \Gamma_{\omega} \rangle \langle \Gamma_{\omega} | \hat{\Omega} | -a \rangle}{(w_{u6} + \omega_{\vec{q}s})w_{\omega 6}} \right] \quad (2-33)$$

expressão na qual tomamos $w_{ij} = (E_i - E_j)/\hbar$. Convém notar que não incluímos em (2-28) e portanto em (2-33) um termo adicional correspondente à normalização de $|-A\rangle$ em segunda ordem. É possível mostrar que com este termo cancelamos a contribuição dos fônons A_{1g} em (2-33) e assim satisfazemos a condição segundo a qual estes fônons só devem deslocar os níveis ${}^4T_{1g}$ como um todo. Com efeito, estes fônons correspondem a vibrações simétricas dos seis íons O^{2-} vizinhos em torno de cada Co^{++} , portanto tornando-se capazes de alterar a intensidade do campo cristalino. Nesse caso eles deslocam também os níveis ${}^4T_{2g}$ como um todo e também o nível ${}^4A_{2g}$, e na medida que a contribuição destes níveis seja desprezada, como foi em (2-33), a termo A_{1g} no Hamiltoniano JT acaba podendo ser ignorado.

Vamos calcular a expressão (2-33) supondo algumas aproximações. Consideraremos o sólido como um contínuo, substituindo a soma em $\vec{q}$ por uma integral sobre $d^3\vec{q}$, com uma densidade de estados igual a $V/8\pi^3$, onde V é o volume do sólido. Vamos supor que a frequência dos fônons independa da direção de $\vec{q}$ e da polarização s , contudo satisfazendo, para os fônons acústicos, a relação de dispersão $w=cq$ (c é a velocidade de propagação). Em outras palavras, estaremos usando a aproximação de Debye em relação aos fônons acústicos, quando deveremos tomar um limite superior para q de modo a nos restringir a $3N$ frequências distintas (correspondentes aos $3N$ modos de vibração acústicos do nosso cristal). Com relação aos fônons ópticos tomaremos por base um trabalho de Peckhan⁽¹⁶⁾ para admitir que todos os $3N$ modos de vibração correspondentes tenham a mesma frequência w_0 . Poderemos portanto substituir $w_{\vec{q}s}$ por cq (fônons a

cústicos) ou por w_0 (fônons ópticos) e a expressão de $A_{YY}(\vec{q}s)$ tornar-se-á independente da direção de $\vec{q}$ e da polarização s , de modo que em (2-32) a dependência angular ficará restrita às quantidades T_{qs}^Y . Escolhendo os eixos x, y, z implícitos nas relações (2-9) e usando coordenadas esféricas para desmembrar a integral em $d^3\vec{q}$ numa parte sobre $q^2 dq$ e outra sobre $d\Omega_q$, conseguimos mostrar, dentro das nossas aproximações e supondo ainda que as polarizações sejam ou estritamente longitudinais ou estritamente transversais, que a integral angular satisfaz a relação⁽⁸⁾

$$\frac{1}{4\pi} \int_s \sum T_{qs}^Y T_{qs}^{Y' *} d\Omega_q = \delta_{YY'} (1 - \frac{\sin 2Rq}{2Rq}) \quad (2-34)$$

separadamente para fônons acústicos, quando $s=1,2,3$, e para fônons ópticos, quando $s=4,5,6$. O uso da densidade de estados $V/8\pi^3$ ao substituirmos (2-34) em (2-32) permite escrever

$$\langle -A|\hat{\Omega}|-A \rangle = \langle -a|\Omega|-a \rangle + \frac{V}{4\pi^2 \hbar N m_0} \int \left[\frac{A_Y(cq)}{cq} + \frac{A_Y(w_0)}{w_0} \right] (1 - \frac{\sin 2Rq}{2Rq}) q^2 dq \quad (2-35)$$

onde $A_Y(cq)$ e $A_Y(w_0)$ são as mesmas expressões que resultam de (2-33) quando escrevemos cq ou w_0 no lugar de $w_{\vec{q}s}$. O valor máximo de q é determinado da condição $(V/2\pi^2) \int_0^Q q^2 dq = N$, de onde decorre que $Q = \sqrt[3]{3\pi^2}/R$. Através da relação $W = cQ$ a frequência de Debye será $W = c \sqrt[3]{3\pi^2}/R$, ou seja, tomando os valores numéricos⁽⁸⁾ $c = 6.7 \times 10^5$ cm/s e $R = 2.1 \times 10^{-8}$ cm, será $W = 9.9 \times 10^{13}$ rad/s. Por outro lado a frequência óptica sugerida pelo trabalho de Peckhan é $w_0 = 7.5 \times 10^{13}$ rad/s, valor que na verdade só é razoavelmente aceitável para os modos transversais, mas que devemos estender aos modos longitudinais afim de poder usar a relação (2-34). Tornar-se assim evidente que o nosso espectro de fônons não passa de uma aproximação um tanto grosseira do espectro real calculado por Peckhan, mas sem dúvida melhor do que a aproximação de Koloskova e Kochelaev⁽⁸⁾, os quais determinaram a frequência de corte W a partir da condição $(V/2\pi^2) \int_0^Q q^2 dq = 2N$, portanto como se também os fônons ópticos fossem acústicos.

Todos os operadores $\hat{\Omega}$ que aparecem nos fatores de redução são função linear de x_z ou S_z . Lembrando que os elementos de matriz de um momento angular entre um estado $j=1/2$ e $j=5/2$ são nulos, só teremos elementos de matriz para qualquer $\hat{\Omega}$

conectando $|-a\rangle$ com estados Γ_8 . Em decorrência os numeradores dos dois últimos termos em (2-33) podem ser escritos na forma

$$\begin{aligned} \langle -a | \Omega | \Gamma_8 i \rangle &= \left(\sum_{\gamma\omega} V_{\gamma}^2 \langle \Gamma_8 i | T_{\gamma} | \Gamma_{\omega} \rangle \langle \Gamma_{\omega} | T_{\gamma} | -a \rangle \right. \\ &\left. \left(\sum_{\gamma\omega} V_{\gamma}^2 \langle -a | T_{\gamma} | \Gamma_{\omega} \rangle \langle \Gamma_{\omega} | T_{\gamma} | \Gamma_8 i \rangle \right) \langle \Gamma_8 i | \Omega | -a \rangle \right) \end{aligned}$$

e são nulos porque nos dois casos a soma sobre os parceiros de E_g e T_{2g} é zero quando consideramos estados $|\Gamma_u\rangle$ ou $|\Gamma_w\rangle$ pertencentes a Γ_6 , Γ_7 , Γ_8 e Γ'_8 (cf. Tabela do Koster). Ficamos portanto restritos à expressão

$$\langle -A | \Omega | -A \rangle = \langle -a | \Omega | -a \rangle + \frac{R^3}{2\pi^2 h m_0 c^3} \sum_{\gamma\omega} V_{\gamma}^2 \langle -a | T_{\gamma} | \Gamma_u \rangle \langle \Gamma_u | \Omega | \Gamma_w \rangle \langle \Gamma_w | T_{\gamma} | -a \rangle I_{uw} \quad (2-36)$$

onde usamos o fato de que $V=2NR^3$ e onde, introduzindo as quantidades adimensionais $x=2Rq$, $X=2RQ=2\sqrt[3]{3}\pi^2=6.19$, $x_0=2Rw_0/c=4.70$, $x_{u6}=2Rw_{u6}/c$ e $x_{w6}=2Rw_{w6}/c$,

$$I_{uw} = \int_0^X \frac{(1-\text{sen}x)}{x} \frac{xdx}{(x_{u6}+x)(x_{w6}+x)} + \frac{1}{x_0(x_{u6}+x_0)(x_{w6}+x_0)} \int_0^X \frac{(1-\text{sen}x)x^2 dx}{x} \quad (2-37)$$

As integrais podem ser efetuadas, e obtemos

$$I_{uw} = f(x_{u6}) - \frac{X+\text{sen}X}{x_{u6}+X} + \frac{85.21}{x_0(x_{u6}+x_0)} \quad \omega=u \quad (2-38a)$$

$$I_{uw} = \frac{g(x_{u6})-g(x_{w6})}{x_{w6}-x_{u6}} + \frac{85.21}{x_0(x_{u6}+x_0)(x_{w6}+x_0)} \quad \omega \neq u \quad (2-38b)$$

onde

$$\begin{aligned} f(x_{u6}) = \ln\left(1 + \frac{X}{x_{u6}}\right) - \cos x_{u6} \left[\text{Ci}(x_{u6}+X) - \text{Ci}(x_{u6}) \right] - \\ - \text{sen} x_{u6} \left[\text{Si}(x_{u6}+X) - \text{Si}(x_{u6}) \right] \end{aligned} \quad (2-39a)$$

e

$$\begin{aligned} g(x_{u6}) = X - \ln\left(1 + \frac{X}{x_{u6}}\right) - \cos x_{u6} \left[\text{Si}(x_{u6}+X) - \text{Si}(x_{u6}) \right] + \\ + \text{sen} x_{u6} \left[\text{Ci}(x_{u6}+X) - \text{Ci}(x_{u6}) \right], \end{aligned} \quad (2-39b)$$

expressões nas quais tomamos $\text{Si}(a)$ e $\text{Ci}(a)$ como notação do seno integral e do coseno integral:

$$\text{Si}(a) = \int_0^a \frac{\text{sen}x}{x} dx \quad \text{Ci}(a) = \int_0^a \frac{\cos x}{x} dx$$

Na expressão (2-36) podemos usar o fato de que os operadores T_θ e T_ϵ so tem elementos de matriz acoplando um estado Γ_6 com estados Γ_8 e Γ_8' e os operadores T_ξ , T_η e T_ζ so não tem elementos de matriz acoplando um estado Γ_6 com outro estado Γ_6 . Estes elementos de matriz podem ser calculados com uso de (2-7) e da TABELA I. Substituindo seus valores em (2-36) podemos escrever:

$$\begin{aligned}
 \langle -A|\hat{\Omega}|-A \rangle = & \langle -a|\hat{\Omega}|-a \rangle + \frac{V_E^2 R^3}{2\pi^2 \hbar m_0 c^3} \left[\frac{1}{20} (\langle -b|\hat{\Omega}|-b \rangle + \langle 3b|\hat{\Omega}|3b \rangle) I_{88} + \right. \\
 & + \frac{9}{20} (\langle -\beta|\hat{\Omega}|-\beta \rangle + \langle 3\beta|\hat{\Omega}|3\beta \rangle) I_{8'8'} + \frac{3}{10} (\langle -b|\hat{\Omega}|-\beta \rangle + \langle 3b|\hat{\Omega}|3\beta \rangle) I_{88'} \left. \right] + \\
 & + \frac{V_T^2 R^3}{2\pi^2 \hbar m_0 c^3} \left[\frac{1}{3} (2\langle \alpha|\hat{\Omega}|\alpha \rangle + \langle -\alpha|\hat{\Omega}|- \alpha \rangle) I_{77} + \frac{2}{3\sqrt{5}} (\sqrt{3}\langle \alpha|\hat{\Omega}|b \rangle + \langle -\alpha|\hat{\Omega}|3b \rangle) I_{78} - \right. \\
 & - \frac{4}{3\sqrt{5}} (\sqrt{3}\langle \alpha|\hat{\Omega}|\beta \rangle + \langle -\alpha|\hat{\Omega}|3\beta \rangle) I_{78'} + \frac{1}{30} (3\langle b|\hat{\Omega}|b \rangle + \langle -3b|\hat{\Omega}|-3b \rangle + \\
 & + 2\langle 3b|\hat{\Omega}|3b \rangle) I_{88} + \frac{2}{15} (3\langle \beta|\hat{\Omega}|\beta \rangle + \langle -3\beta|\hat{\Omega}|-3\beta \rangle + 2\langle 3\beta|\hat{\Omega}|3\beta \rangle) I_{8'8'} - \\
 & \left. - \frac{2}{15} (3\langle b|\hat{\Omega}|\beta \rangle + \langle -3b|\hat{\Omega}|-3\beta \rangle + 2\langle 3b|\hat{\Omega}|3\beta \rangle) I_{88'} \right]. \quad (2-40)
 \end{aligned}$$

Os resultados numéricos para as expressões de I_{ω} são obtidos com a substituição dos valores $x_{86}=3.9$, $x_{8'6}=10.5$ e $x_{76}=11.0$, os três determinados a partir dos resultados $\hbar\omega_{86}=330\text{cm}^{-1}$, $\hbar\omega_{8'6}=890\text{cm}^{-1}$ e $\hbar\omega_{76}=930\text{cm}^{-1}$, obtidos no Capítulo I. Consultando a tabela de Abramowitz e Stegun⁽²⁶⁾ para os valores do seno integral e do coseno integral e trabalhando com as expressões (2-38) e (2-39), obtemos:

$$\begin{array}{lll}
 I_{88}=0.548 & I_{88'}=0.299 & I_{8'8'}=0.165 \\
 I_{77}=0.155 & I_{78}=0.284 & I_{78'}=0.100
 \end{array} \quad (2-41)$$

Os elementos de matriz de cada operador $\hat{\Omega}$ em (2-40) são calculados com as funoes da TABELA I. Substituindo seus valores, juntamente com os resultados das expressões I_{ω} , encontramos os elementos de matriz $\langle -A|\hat{\Omega}|-A \rangle$ correspondentes. Levando os resultados nas expressões dos fatores de reduo, achamos:

$$\begin{aligned}
 k_A &= 1 - 0.00067 V_E^2 \times 10^{-22} - 0.00369 V_T^2 \times 10^{-22} \\
 k_S &= 1 - 0.00411 V_E^2 \times 10^{-22} + 0.00098 V_T^2 \times 10^{-22}
 \end{aligned} \quad (2-42)$$

$$k_A = 1 - 0.00613V_E^2 \times 10^{-22} + 0.00040V_T^2 \times 10^{-22}$$

$$k_B = 1 - 0.00170V_E^2 \times 10^{-22} - 0.00380V_T^2 \times 10^{-22}$$

Nestes cálculos usamos $m_0 = 2.656 \times 10^{-23} \text{ g}$, $\hbar = 1.055 \times 10^{-27} \text{ erg.s}$ e os valores de R e c mencionados anteriormente. Se agora tomarmos $V_E = 2.04 \times 10^{11} \text{ cm}^{-1}/\text{cm}$ e $V_T = 0.34 \times 10^{11} \text{ cm}^{-1}/\text{cm}$, conforme calculado na primeira parte deste capítulo, encontramos valores dos coeficientes de redução os quais, substituídos em (2-27) juntamente com $k_0 = 0.94$, $k' = 0.85$, $\lambda = -180 \text{ cm}^{-1}$ e $\Delta = 6800 \text{ cm}^{-1}$ (cf. Capítulo I), permitem calcular $g = 4.327$. Este resultado, comparado com $g = 4.382$, obtido sem consideração do efeito JT, e com o valor experimental $g = 4.278$, permite verificar a importância, no nosso sistema, do efeito JT. Mantendo os mesmos valores de V_T , de k e de k' , o valor de V_E que reproduz o resultado experimental $g = 4.278$ é $V_E = 2.4 \times 10^{11} \text{ cm}^{-1}/\text{cm}$, e então obtemos os fatores de redução:

$$k_S = 0.996 \quad k_L = 0.976 \quad k_A = 0.965 \quad k_B = 0.990.$$

O novo valor de V_E fica de qualquer modo dentro do limite de precisão (20%) com que, neste capítulo, achamos o valor 2.04×10^{11} . Como, além disso, e conforme verificaremos mais tarde, ele é capaz de explicar convincentemente resultados referentes a espectros de espalhamento Raman, podemos considerá-lo como um resultado que confirma as nossas estimativas para os parâmetros de covalência k e k' .

Dentro do modelo de cluster que adotamos, o fator que certamente mais impõe limitações aos resultados acima se relaciona com a escolha do espectro de fônons. Todavia, conforme também veremos mais tarde, tais limitações não são tão efetivas como no cálculo dos espectros Raman, e justamente porque, como aqui procuramos o valor de g do estado fundamental, não nos deparamos com problemas de singularidade no cálculo das integrais I_{uv} (cf. expressão 2-37). Nossa estimativa, baseada no resultado de Koloskova e Kochelaev, que calculam o fator g segundo um espectro de fônons diferente, embora também ignorando os efeitos de covalência, é que a mudança do espectro de fônons modifique apenas o último algarismo no resultado $g = 4.278$.

Cabem agora alguns comentários a respeito dos fatores de redução. Conforme eles foram aqui definidos, sã diferem da unidade por consequência do acoplamento JT, e assim não tem o mesmo significado dos fatores de redução de Ham⁽⁷⁾, nos quais estão incluídos também efeitos da mistura de autofunções orbitais com espinores. Em outras palavras, definindo um fator de redução qualquer como

$$k_x = \langle r_i | \hat{X} | r_i \rangle / \langle \gamma_i | \hat{X} | \gamma_i \rangle, \quad (2-45)$$

enquanto na nossa definição $|\gamma_i\rangle$ é auto-estado de $\mathcal{H}_{so}$ e $|r_i\rangle$ é o mesmo $|\gamma_i\rangle$ corrigido pelo efeito JT, na definição de Ham $|\gamma_i\rangle$ é autoestado do Hamiltoniano do campo cristalino sem interação spin-órbita e $|r_i\rangle$ contém a mistura de autofunções de spin e autofunções orbitais produzidas por esta interação ao mesmo tempo que inclui a correção representada pelo efeito JT. Devemos observar que $|\gamma_i\rangle$ e $|r_i\rangle$ tem mesma simetria, condição que é satisfeita na definição de Ham para o íon Fe^{++} . Assim os fatores de redução de Ham são diferentes de 1 mesmo na ausência do efeito JT. Além disso eles foram calculados segundo modelo muito diferente do nosso, ou seja, um modelo em que o espectro de fônons está representado por uma frequência efetiva no modo E_g e outra no modo T_{2g} . Ham se limitou a analisar como cada fator de redução varia em função das frequências efetivas e portanto não temos, infelizmente, outros resultados com que confrontar aqueles aqui obtidos para nossos fatores de redução.

Nos próximos dois capítulos desenvolveremos o cálculo do espectro Raman eletrônico considerando a presença do efeito JT dentro do modelo introduzido neste capítulo.

CAPÍTULO III

No estudo do espalhamento Raman eletrônico pelo Cobalto vamos considerar o problema da interação da radiação com a matéria através do potencial

$$V = \frac{-e}{2mc} \sum_i \left[\vec{A}(\vec{r}_i) \cdot \vec{p}_i + \vec{p}_i \cdot \vec{A}(\vec{r}_i) \right] \quad (3-1)$$

onde $\vec{p}_i$ é o momento do i-ésimo elétron e $\vec{A}(\vec{r}_i)$ é o vetor potencial na posição do mesmo. Na aproximação de dipolo a expressão acima implicará no cálculo de elementos de matriz do momento de dipolo elétrico, só que no caso entre diferentes estados eletrônicos do Co^{++} . No tratamento de Guha (10), (11), a interação (3-1) conecta o estado fundamental do Mg e do O com seus respectivos estados excitados. A diferença essencial entre o nosso tratamento e o de Guha está em que aqui vamos considerar a mudança do estado eletrônico do Cobalto no espalhamento Raman, enquanto que Guha ignora esta possibilidade e considera que a diferença entre os estados inicial e final aparece na parte vibracional do sólido MgO . Esta contribuição será ignorada no nosso cálculo por simplicidade, mas poderá ser tida como uma contribuição ao espalhamento Raman que deverá ser adicionada à que calculamos.

Vamos supor que podemos classificar os estados eletrônicos do Co^{++} em um grupo $\{|a\rangle\}$ constituído por estados próximos do fundamental e um grupo $\{|\alpha\rangle\}$ constituído por estados de energias muito mais elevadas. As transições de dipolo elétrico vão acoplar estados $|a\rangle$ com estados $|\alpha\rangle$, e em cada caso nova transição dipolar será capaz de trazer o íon de volta a um diferente estado de $\{|a\rangle\}$. Não existirão elementos de matriz do dipolo elétrico entre estados $|a\rangle$, e isto porque estamos supondo que todos eles sejam originários da mesma configuração $3d^7$, portanto tendo a mesma paridade. Poderão existir elementos de matriz do dipolo entre diferentes estados $|\alpha\rangle$, mas, conforme veremos adiante, serão ignorados. É importante salientar que os estados $\{|a\rangle\}$ e $\{|\alpha\rangle\}$ são autoestados de $\mathcal{H}_{so}$, portanto estados eletrônicos puros, enquanto que no cálculo do espalhamento Raman aparecerão os chamados estados vibroeletrônicos do sistema $\text{Co}^{++}:\text{MgO}$.

Este cálculo será desenvolvido através da teoria das

perturbações dependentes do tempo, com a perturbação representada pelo potencial (3-1). Trabalharemos com este potencial transformado para segunda quantização, isto é,

$$V = \frac{-e}{2mc} \sum_{\alpha} \left[\langle a | \sum_i \vec{A}(\vec{r}_i) \cdot \vec{p}_i | \alpha \rangle B_a^+ B_{\alpha} + \text{H.c.} \right] \quad (3-2)$$

onde o H.c. representa a expressão hermitiana conjugada da anterior. Os operadores B_a^+ e B_{α} são os mesmos CAOI definidos por Foglio⁽¹⁶⁾: B_a^+ , atuando sobre o "vácuo" constituído pela rede MgO no respectivo estado fundamental, substitui um íon Mg^{++} por uma impureza Co^{++} no estado $|a\rangle$; o operador B_{α} substitui uma impureza que se encontra no estado $|\alpha\rangle$ por um íon Mg^{++} no estado fundamental. Na verdade devemos incluir um índice para distinguir qual íon Mg^{++} fica substituído pela impureza, ou vice-versa, e nesse caso trabalhamos com os operadores B_{na}^+ e $B_{n\alpha}$ satisfazendo as seguintes regras de produto^{(16),(17)}:

$$\begin{aligned} B_{nk} B_{nj} &= B_{nk}^+ B_{nj}^+ = 0 \\ B_{nk} B_{nj}^+ &= \delta_{kj} B_{nk} B_{nk}^+ \\ B_{nj}^+ B_{nk} B_{nk}^+ &= B_{nj}^+ \\ B_{nk} B_{nk}^+ B_{nj} &= B_{nj} \end{aligned} \quad (3-3)$$

Além disso no presente trabalho podemos admitir que dois B_{nk} ou B_{nk}^+ para diferentes valores de n , isto é, para diferentes impurezas, comutam. Com relação ao vetor potencial tomaremos a expansão em ondas planas

$$\vec{A}(\vec{r}_i) = \sum_{\vec{k}, \vec{e}} \vec{e} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_i} (c_{\vec{k}\vec{e}}^+ + c_{-\vec{k}\vec{e}}) \quad (3-4)$$

e assim introduzimos os operadores $c_{\vec{k}\vec{e}}^+$ e $c_{\vec{k}\vec{e}}$, que produzem ou destroem fótons com polarização $\vec{e}$ e vetor de onda $\vec{k}$.

O Hamiltoniano não perturbado, $\mathcal{H}_0$, será a soma de dois termos, um dos quais $\mathcal{H}_R$, que descreve o campo da radiação; os autoestados de $\mathcal{H}_R$ poderão ser indicados abreviadamente por $|n_0, n_e\rangle$, onde, em dado instante, n_0 é o número de fô-

tons com frequência ω_0 , polarização $\vec{\epsilon}_0$ e vetor de onda $\vec{k}_0$, e n_e é o número com frequência ω_e , polarização $\vec{\epsilon}_e$ e vetor de onda $\vec{k}_e$. O primeiro conjunto se refere a fótons originários de uma fonte de radiação e o segundo aqueles que sofreram espalhamento. O outro termo de $\mathcal{H}_0$ será o Hamiltoniano do sistema $\text{Co}^{++}:\text{MgO}$

$$\mathcal{H}_s = \mathcal{H}_{s0} + \mathcal{H}_r + \mathcal{H}_{JT} \quad (3-5)$$

onde, para cada impureza, $\mathcal{H}_{s0}$ é o Hamiltoniano spin-órbita do Capítulo I, e $\mathcal{H}_r$ é o Hamiltoniano da rede, que foi considerado, juntamente com $\mathcal{H}_{JT}$, no Capítulo II. O $\mathcal{H}_{JT}$ acopla os estados eletrônicos de cada Co^{++} com estados vibracionais do MgO , fazendo com que os autoestados de $\mathcal{H}_s$ sejam estados vibroeletrônicos do sistema. Podemos classificar tais estados vibroeletrônicos de acordo com dois conjuntos A e B: na ausência do efeito JT o conjunto A é constituído pelas funções que resultam do produto direto entre os subespaços das funções eletrônicas $|a\rangle$ e das funções vibracionais e o conjunto B é constituído pelo produto direto do subespaço das funções eletrônicas $|\alpha\rangle$ com o das funções vibracionais. Ainda na ausência de $\mathcal{H}_{JT}$ podemos considerar nos dois conjuntos não simples produtos de funções eletrônicas com vibracionais, mas funções que aparecerão na redução do produto direto dos dois subespaços quando usamos os coeficientes de acoplamento do grupo O_h . Nesse caso (lembrando que estados eletrônicos já são definidos por simetria) será necessário previamente redefinir os estados vibracionais de modo que eles também satisfaçam propriedades de simetria de O_h . As novas funções, que já podem ser chamadas de vibroeletrônicas, serão classificadas de acordo com as representações irredutíveis de O_h , e como importa saber como ficarão os dois conjuntos na presença do efeito JT, a vantagem delas com respeito às anteriores é que então vão aparecer misturadas umas com as outras apenas dentro de cada representação irredutível. Em outras palavras, as funções vibroeletrônicas de cada simetria vão se combinar linearmente para formar dois conjuntos de autofunções de $\mathcal{H}_s$, podendo inclusive acontecer que estados eletrônicos $|\alpha\rangle$ apareçam em combinações lineares do conjunto A - nas quais os termos mais importantes contêm estados $|a\rangle$ - e vice-

versa. Para um número qualquer de impurezas o Hamiltoniano $\mathcal{H}_s$ conterá a soma de $\mathcal{H}_{so} + \mathcal{H}_{JT}$ (na representação dos CAO) sobre todos os sítios do Magnésio na rede, e neles as impurezas estarão distribuídas de acordo com as leis estatísticas do ensemble gran-canônico adequado aos operadores CAO utilizados.

Se descrevermos o processo Raman considerando $|n_0, n_e\rangle$ como estado inicial na parte do campo da radiação, então o estado final será indicado por $|n_0-1, n_e+1\rangle$. Entretanto como o termo de interação é linear nos operadores $c_{\vec{k}_e}^{\rightarrow}$ e $c_{\vec{k}_e}^{+\rightarrow}$, não haverá elementos de matriz acoplando diretamente o estado inicial com o final, e os termos de primeira ordem na teoria das perturbações serão nulos. Em segunda ordem a probabilidade por unidade de tempo para o sistema como um todo sofrer transição do estado inicial $|i\rangle$ para o estado final $|f\rangle$ é dada por

$$\frac{dP}{dt} \Big|_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{h} \left| \sum_n \frac{\langle f | V | n \rangle \langle n | V | i \rangle}{E_i - E_n} \right|^2 \delta(E_f - E_i) \quad (3-6)$$

onde E_i é a energia do estado inicial, E_f a do final e E_n a de um estado intermediário $|n\rangle$. Na parte do $\text{Co}^{++}:\text{MgO}$, podemos indicar por $|\phi_i\rangle$ o estado inicial, por $|\phi_f\rangle$ o estado final e por $|\phi_n\rangle$ um estado intermediário, salientando que na passagem do estado inicial para dado estado intermediário, uma impureza, juntamente com a rede, poderá sofrer transição de qualquer estado vibroeletônico dos dois conjuntos A ou B para qualquer estado dos dois conjuntos, decaindo do estado intermediário novamente para qualquer estado dos dois conjuntos. Contribuirão para este resultado dois tipos de estados intermediários na parte do campo da radiação: em um deles, $|n_0-1, n_e\rangle$, uma impureza (mais a rede) primeiro absorve um fóton e só então emite outro para atingir o estado final; no outro, $|n_0, n_e+1\rangle$, a impureza primeiro emite um fóton para depois absorver um incidente e atingir o estado final. Se o estado intermediário na parte do $\text{Co}^{++}:\text{MgO}$ tiver energia maior do que a do estado inicial, o primeiro processo pode conservar energia no estado intermediário; se tiver energia menor, é o segundo processo que pode conservar energia no estado intermediário.

No caso do Co^{++} o conjunto $\{|a\rangle\}$ é constituído pelos estados eletrônicos $|\Gamma_6\rangle$, $|\Gamma_7\rangle$, $|\Gamma_8\rangle$ e $|\Gamma'_8\rangle$ e o conjunto $\{|a\rangle\}$ por estados excitados do cobalto. No Capítulo II adotamos a aproximação $T=0^\circ\text{K}$ e nos limitamos a considerar estados vibracionais com no máximo um único fônon. Cabe notar que nesta aproximação, tomando um fônon $\vec{q}$ e aplicando as operações de simetria do grupo O_h , originamos uma representação com degenerescência de ordem igual ou menor à ordem do grupo pontual e correspondendo a fônons de igual frequência. Esta representação, quando reduzida, nos dá a separação em fônons A_{1g} , E_g , T_{2g} e outras mais sem interesse para nós. Na verdade, para cada frequência w teremos infinitas representações redutíveis, ou inúmeras, se o cristal é finito, mas a soma sobre $\vec{q}$ nas expressões relevantes dão conta de todas elas. Mediante este processo de obtenção de fônons definidos por simetria encontramos fônons A_{1g} , E_g e T_{2g} que são os únicos, como já vimos, que participam do acoplamento JT. Assim, na ausência do efeito JT, os estados (que já podem ser chamados de vibroeletrônicos) do conjunto A serão oriundos da redução do produto direto dos estados eletrônicos $|\Gamma_6\rangle$, $|\Gamma_7\rangle$, $|\Gamma_8\rangle$ e $|\Gamma'_8\rangle$ com os vibracionais A_{1g} , E_g e T_{2g} . Para cada frequência w temos um único estado A_{1g} , dois estados E_g e três estados T_{2g} , mas será suficiente que consideremos os cinco últimos estados (os fônons A_{1g} contribuirão para deslocar os níveis eletrônicos T_{1g} como um todo; alterarão, no entanto, as posições dos níveis T_{2g} com respeito aos níveis T_{1g} , mas tal alteração poderá aqui ser ignorada). O estado fundamental do conjunto A na ausência do efeito JT será o produto simples de $|\Gamma_6\rangle$ com o estado vibracional A_{1g} correspondente à ausência de fônons; três dos conjuntos de estados excitados serão constituídos pelos produtos simples dos $|\Gamma_7\rangle$, $|\Gamma_8\rangle$ e $|\Gamma'_8\rangle$ com o mesmo A_{1g} . Com introdução do efeito JT tais estados, que, com efeito, terão as mesmas simetrias Γ_6 , Γ_7 , Γ_8 e Γ'_8 , se apresentarão, cada um deles, misturados com outros de idêntica simetria mas com um fônon excitado. Na combinação linear que caracteriza o novo estado fundamental certamente prevalecerá o termo no qual aparece o produto simples de $|\Gamma_6\rangle$ com A_{1g} (e isto porque este estado, sendo o de energia mais baixa, não sofre ressonância com outros estados), mas teremos outros termos com simetria Γ_6 . Nos cálculos deste e do próximo capítulo vai

nos interessar a situação em que uma impureza (mais a rede) começa num dos estados r_6 e termina num dos estados ou r_7 , ou r_8 ou ainda r'_8 , todos autoestados de $\mathcal{H}_s$ (eq. 3-5) e pertencentes ao conjunto A na presença do efeito JT. Continuaremos na aproximação $T=0^0K$ para desprezar as transições inversas, responsáveis pelas linhas anti-Stokes nos espectros Raman.

Com a substituição de (3-4) em (3-2) a perturbação V torna-se

$$V = \frac{-e}{2mc} \sum_{\vec{k}\epsilon} \sum_{n\alpha} \left\{ \epsilon_{\alpha} \langle a | \sum_i e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_{ni}} \vec{p}_{ni} | \alpha \rangle (c_{\vec{k}\epsilon}^{\dagger} + c_{-\vec{k}\epsilon}) B_{n\alpha}^{\dagger} B_{n\alpha} + H.c. \right\} \quad (3-7)$$

onde a soma em n é efetuada sobre os sítios do Mg^{++} na rede. Escrevendo o vetor posição do i -ésimo elétron na n -ésima impureza como $\vec{r}_{ni} = \vec{R}_n + \vec{r}_i$, onde $\vec{R}_n$ é o vetor posição da impureza e $\vec{r}_i$ o do elétron com relação ao centro da impureza, podemos definir

$$\vec{p}_{n\alpha}(\vec{k}) = \frac{-e}{2mc} \langle a | \sum_i e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_i} \vec{p}_{ni} | \alpha \rangle \quad (3-8)$$

e escrever

$$V = \sum_{\vec{k}\epsilon} \sum_{n\alpha} \left\{ e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_n} \epsilon_{\alpha} \vec{p}_{n\alpha}(\vec{k}) (c_{\vec{k}\epsilon}^{\dagger} + c_{-\vec{k}\epsilon}) B_{n\alpha}^{\dagger} B_{n\alpha} + H.c. \right\} \quad (3-9)$$

Esta perturbação será considerada na expressão que resulta de (3-6) quando os estados do campo da radiação são escritos explicitamente, ou seja,

$$\begin{aligned} \frac{dP}{dt} \Big|_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} \Big| \sum_m \frac{\langle \phi_f, n_0-1, n_e+1 | V | \phi_m, n_0-1, n_e \rangle \langle \phi_m, n_0-1, n_e | V | \phi_i, n_0, n_e \rangle}{\epsilon_i - \epsilon_m + \hbar w_0} \\ + \frac{\langle \phi_f, n_0-1, n_e+1 | V | \phi_m, n_0, n_e+1 \rangle \langle \phi_m, n_0, n_e+1 | V | \phi_i, n_0, n_e \rangle}{\epsilon_i - \epsilon_m - \hbar w_e} \Big|^2 \delta(E_f - E_i) \end{aligned} \quad (3-10)$$

onde w_0 e w_e são as frequências da luz incidente e da espalhada e ϵ_i e ϵ_m são as energias dos estados $|\phi_i\rangle$ e $|\phi_m\rangle$. Calculemos primeiramente os elementos de matriz de V entre estados do campo da radiação. Devemos conservar no somatório sobre $\vec{k}$ e ϵ apenas os termos correspondentes aos fótons incidentes e espalhados, especificados por $(\vec{k}_0, \epsilon_0)$ e $(\vec{k}_e, \epsilon_e)$, respectivamente, e então

$$\begin{aligned}
\langle n_0-1, n_e | V | n_0, n_e \rangle &= \sum_{n'a'\alpha} e^{-i\vec{k}_0 \cdot \vec{R}_n} \left[\vec{p}_{n\alpha a'}^* (\vec{k}_0) \cdot \vec{\epsilon}_0 B_{n\alpha}^+ B_{na'} + \text{H.c.} \right] \sqrt{n_0} \\
\langle n_0-1, n_e+1 | V | n_0-1, n_e \rangle &= \sum_{n'a'\alpha} e^{i\vec{k}_e \cdot \vec{R}_n} \left[\vec{\epsilon}_e \cdot \vec{p}_{n'a'\alpha} (\vec{k}_e) B_{n'a}^+ B_{n'\alpha} + \text{H.c.} \right] \sqrt{n_e+1} \\
\langle n_0, n_e+1 | V | n_0, n_e \rangle &= \sum_{n'a'\alpha} e^{i\vec{k}_e \cdot \vec{R}_n} \left[\vec{\epsilon}_e \cdot \vec{p}_{n\alpha a'} (\vec{k}_e) B_{na}^+ B_{n\alpha} + \text{H.c.} \right] \sqrt{n_e+1} \\
\langle n_0-1, n_e+1 | V | n_0, n_e+1 \rangle &= \sum_{n'a'\alpha} e^{-i\vec{k}_0 \cdot \vec{R}_n} \left[\vec{p}_{n'a'\alpha}^* (\vec{k}_0) \cdot \vec{\epsilon}_0 B_{n'\alpha}^+ B_{n'a'} + \text{H.c.} \right] \sqrt{n_0}
\end{aligned} \tag{3-11}$$

Observemos que em cada expressão temos a soma de dois termos, um que aparece explicitamente no espaço entre colchetes e o outro que é hermitiano conjugado do primeiro e é indicado por H.c. no mesmo espaço. Os termos escritos explicitamente nas duas primeiras expressões ou os indicados por H.c. nas duas últimas serão responsáveis, quando substituídos no primeiro ou no segundo termo de (3-10), por transições de dipolo que começam e terminam em estados do conjunto $\{|a\rangle\}$. Da mesma forma, os termos indicados por H.c. nas duas primeiras expressões ou escritos explicitamente nas duas últimas serão responsáveis por transições de dipolo que começam e terminam em estados do conjunto $\{|\alpha\rangle\}$. Sem nenhuma razão especial poderíamos indicar por H.c. os termos que em (3-11) estão escritos explicitamente, e vice-versa, e com isto simplesmente alteraríamos as duas interpretações anteriores. Observemos ainda que sem perda de generalidade podemos fazer $n_0=1$ e $n_e=0$ no que se segue.

Substituindo (3-11) em (3-10) verificamos que na expressão da probabilidade por unidade de tempo vão aparecer produtos de pares de elementos de matriz dos tipos

$$\begin{aligned}
\langle \phi_f | B_{n'a}^+ B_{n'\alpha} | \phi_m \rangle \langle \phi_m | B_{n\alpha}^+ B_{na'} | \phi_i \rangle \\
\langle \phi_f | B_{n'\alpha}^+ B_{n'a} | \phi_m \rangle \langle \phi_m | B_{na}^+ B_{n\alpha} | \phi_i \rangle.
\end{aligned}$$

Neste ponto vamos introduzir uma aproximação que consiste em supor que os estados ϕ_m para os quais os elementos de matriz de cada produto $B_{\alpha}^+ B_a$ são diferentes de zero se apresentem com diferenças de energia em relação ao estado ϕ_i aproximadamente iguais. Supondo que estas diferenças de energia sejam estritamente iguais, poderemos usar as propriedades de completeza dos

estados ϕ_m para eliminá-los dos nossos cálculos. Para analisar esta aproximação é conveniente notar que na ausência do termo J_T na expressão (3-5) esta propriedade é satisfeita exatamente, pois as autofunções de s_0 são do tipo $|a\rangle$ ou $|\alpha\rangle$ e as de r são ortonormais, de modo que as autofunções de s , nesta aproximação, serão formadas pelo produto tensorial das autofunções de s_0 e r . Estas autofunções se apresentam misturadas por consequência do efeito JT, e então $B_\alpha^+ B_a$ terá elementos de matriz não nulos entre ϕ_i e vários conjuntos de estados ϕ_m com energias bem diferentes. A hipótese feita acima equivale a supor que entre todos estes ϕ_m com energias bem diferentes, podemos desprezar os $\langle \phi_m | B_\alpha^+ B_a | \phi_i \rangle$ exceto para um pequeno conjunto de estados ϕ_m de energias bem próximas entre si, e que também podemos desprezar as diferenças de energia entre estes ϕ_m quando comparadas com as diferenças de energia entre eles e ϕ_i . A validade desta hipótese se baseia na pouca intensidade do efeito JT, e sua aplicação, com uso da propriedade de completude, permitirá reduzir a soma sobre ϕ_m dos elementos de matriz apresentados na página anterior às duas formas seguintes:

$$\langle \phi_f | B_{n'a}^+ B_{n'\alpha}, B_{n\alpha}^+ B_{na} | \phi_i \rangle$$

$$\langle \phi_f | B_{n'\alpha}^+ B_{n'a}, B_{na}^+ B_{n\alpha} | \phi_i \rangle$$

Agora podemos usar uma segunda aproximação que consiste em desprezar, nas combinações lineares do conjunto A (na presença do efeito JT), os termos nos quais apareçam estados eletrônicos $|\alpha\rangle$ e nas do conjunto B os termos nos quais apareçam estados $|a\rangle$. Esta aproximação é consistente com a introduzida acima, pois implica num pequeno grau de mistura de termos contendo funções $|\alpha\rangle$ em estados ϕ nos quais predominem termos com funções $|a\rangle$, e vice-versa. Nesse caso ϕ_i e ϕ_f sô conterão ou esta dos $|a\rangle$ ou estados $|\alpha\rangle$ e os elementos de matriz acima sô serão diferentes de zero quando $n'=n$.

Com a segunda aproximação podemos eliminar a soma sobre n' e nos produtos de CAOI que permanecem podemos usar as regras (3-3): $B_{na}^+ B_{n\alpha}, B_{n\alpha}^+ B_{na} = \delta_{\alpha\alpha'} B_{na}^+ B_{na}$ e $B_{n\alpha}^+ B_{na}, B_{na}^+ B_{n\alpha} = \delta_{aa'} B_{n\alpha}^+ B_{n\alpha}$. Com isso e eliminando a soma em m por conta da

propriedade de completeza podemos escrever

$$\begin{aligned}
 \frac{dP}{dt} \Big|_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} \Big| \sum_n e^{i(\vec{k}_e - \vec{k}_0) \cdot \vec{R}_n} \vec{\epsilon}_e \cdot \Big[\sum_{\alpha\alpha'\alpha} \frac{\vec{p}_{n\alpha}(\vec{k}_e) \vec{p}_{n\alpha'}^*(\vec{k}_0)}{\Delta\epsilon_{\alpha\alpha'} + \hbar\omega_0} \langle \phi_f | B_{n\alpha}^+ B_{n\alpha'} | \phi_i \rangle \\
 + \sum_{\alpha\alpha'\alpha} \frac{\vec{p}_{n\alpha}^*(\vec{k}_0) \vec{p}_{n\alpha'}(\vec{k}_e)}{\Delta\epsilon_{\alpha\alpha'} - \hbar\omega_e} \langle \phi_f | B_{n\alpha}^+ B_{n\alpha'} | \phi_i \rangle + \\
 + \sum_{\alpha\alpha'\alpha} \frac{\vec{p}_{n\alpha'}^*(\vec{k}_e) \vec{p}_{n\alpha}(\vec{k}_0)}{\Delta\epsilon_{\alpha\alpha'} + \hbar\omega_0} \langle \phi_f | B_{n\alpha}^+ B_{n\alpha'} | \phi_i \rangle + \\
 + \sum_{\alpha\alpha'\alpha} \frac{\vec{p}_{n\alpha'}(\vec{k}_0) \vec{p}_{n\alpha}^*(\vec{k}_e)}{\Delta\epsilon_{\alpha\alpha'} - \hbar\omega_e} \langle \phi_f | B_{n\alpha}^+ B_{n\alpha'} | \phi_i \rangle \Big] \cdot \vec{\epsilon}_0 \Big|^2 \delta(\epsilon_f - \epsilon_i + \hbar\omega)
 \end{aligned} \quad (3-12)$$

onde tomamos $\Delta\epsilon_{\alpha\alpha'}$ para representar a diferença de energia $\epsilon_i - \epsilon_m$ agora constante para os termos do somatório que dão contri-
 buição não nula e onde $\omega = \omega_e - \omega_0$. Os quatro termos na expressão
 entre colchetes podem corresponder a transições dentro do gru-
 po A, mas devido à segunda das aproximações anteriores não te-
 remos estados $|\alpha\rangle$ neste conjunto de modo que poderemos despre-
 zar o segundo e o terceiro termos. Também os quatro termos cor-
 responderiam a transições dentro do conjunto B, mas agora não
 teríamos mistura dos estados $|\alpha\rangle$ de modo que o primeiro e o
 quarto termos seriam desprezíveis. Para baixas temperaturas,
 isto é, para $kT \ll \Delta\epsilon_{\alpha\alpha'}$ podemos ignorar as transições que come-
 çam e terminam no conjunto B. No que sobra da expressão pode-
 mos introduzir o tensor Raman

$$\vec{R}_{naa'}(\vec{k}_e, \vec{k}_0) = \sum_{\alpha} \left[\frac{\vec{p}_{n\alpha}(\vec{k}_e) \vec{p}_{n\alpha'}^*(\vec{k}_0)}{\Delta\epsilon_{\alpha\alpha'} + \hbar\omega_0} + \frac{\vec{p}_{na'\alpha}(\vec{k}_0) \vec{p}_{n\alpha}^*(\vec{k}_e)}{\Delta\epsilon_{\alpha\alpha'} - \hbar\omega_e} \right] \quad (3-13)$$

e obter

$$\begin{aligned}
 \frac{dP}{dt} \Big|_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} \Big| \sum_{naa'} e^{i(\vec{k}_e - \vec{k}_0) \cdot \vec{R}_n} \vec{\epsilon}_e \cdot \vec{R}_{naa'}(\vec{k}_e, \vec{k}_0) \cdot \vec{\epsilon}_0 \langle \phi_f | B_{na}^+ B_{na'} | \phi_i \rangle \Big|^2 \times \\
 \times \delta(\epsilon_f - \epsilon_i + \hbar\omega).
 \end{aligned} \quad (3-14)$$

Antes de tomar o quadrado do módulo vamos introduzir
 o operador

$$A_{naa'} = e^{i(\vec{k}_e - \vec{k}_0) \cdot \vec{R}_n} \vec{e}_e \cdot \vec{R}_{naa'} \cdot \vec{e}_0 B_{na}^+ B_{na'} \quad (3-15)$$

Então

$$\frac{dP}{dt} \Big|_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{nn'} \sum_{aa'} \sum_{bb'} \langle \phi_i | A_{naa'} | \phi_f \rangle \langle \phi_f | A_{n'bb'}^+ | \phi_i \rangle \delta(\epsilon_f - \epsilon_i + \hbar\omega) \quad (3-16)$$

Tendo em conta a representação integral da função delta, podemos escrever ainda

$$\begin{aligned} \frac{dP}{dt} \Big|_{i \rightarrow f} &= \frac{1}{\hbar^2} \sum_{nn'} \sum_{aa'} \sum_{bb'} \int_{-\infty}^{\infty} \langle \phi_i | e^{-i\mathcal{H}_s t/\hbar} A_{naa'} e^{i\mathcal{H}_s t/\hbar} | \phi_f \rangle \times \\ &\times \langle \phi_f | A_{n'bb'}^+ | \phi_i \rangle e^{i\omega t} dt \end{aligned} \quad (3-17)$$

onde podemos definir o operador

$$A_{naa'}(t) = e^{-i\mathcal{H}_s t/\hbar} A_{naa'} e^{i\mathcal{H}_s t/\hbar}$$

que é o mesmo operador (3-15) mas na descrição de Heisenberg. Com o novo operador a expressão (3-17) simplifica-se para:

$$\frac{dP}{dt} \Big|_{i \rightarrow f} = \frac{1}{\hbar^2} \sum_{nn'} \sum_{aa'} \sum_{bb'} \int_{-\infty}^{\infty} \langle \phi_i | A_{naa'}(t) | \phi_f \rangle \langle \phi_f | A_{n'bb'}^+ | \phi_i \rangle e^{i\omega t} dt \quad (3-18)$$

Para um dado feixe de fótons incidentes $(\vec{k}_0, \vec{\epsilon}_0)$, o número $I(\omega)$ de fótons $(\vec{k}_e, \vec{\epsilon}_e)$ espalhados é proporcional à soma de (3-16) sobre os estados iniciais e finais. Na soma sobre os estados i iniciais devemos multiplicar $|\phi_i\rangle$ pelo seu peso no "ensemble" estatístico que descreve o sistema. A soma sobre os estados fi nais pode ser eliminada a partir da propriedade de completeza dos mesmos. Assim, lembrando que o ensemble apropriado ao sistema é o gran-canônico, ficamos com

$$I(\omega) \sim \sum_i \sum_{nab} \sum_{n'a'b'} \frac{e^{-(E_i - \hat{N}_\mu)/KT}}{Z} \int_{-\infty}^{\infty} \langle \phi_i | A_{naa'}(t) A_{n'bb'}^+ | \phi_i \rangle e^{i\omega t} dt \quad (3-19)$$

onde $\hat{N}$ é o operador $B_j^+ B_j$ somado sobre todos os sítios do Mg^{++} e sobre todos os estados eletrônicos do Co^{++} ; por outro lado, $\{\exp[-(E_i - \hat{N}_\mu)/KT]\}/Z$ é o peso estatístico do estado $|\phi_i\rangle$, μ é

o potencial químico das impurezas e Z é a função de partição do ensemble gran-canônico.

A expressão (3-19) pode ser escrita na forma

$$I(\omega) \sim \sum_{nab} \sum_{n'a'b'} \frac{1}{Z} \text{Tr} \langle e^{-\tilde{\mathcal{H}}/KT} A_{naa'}(t) A_{n'bb'}^{\dagger} \rangle e^{i\omega t} dt$$

onde $\tilde{\mathcal{H}} = \mathcal{H}_S - \mu \hat{N}$, ou ainda, introduzindo a função de correlação no tempo entre os operadores $A_{naa'}(t)$ e $A_{n'bb'}^{\dagger}(0)$,

$$I(\omega) \sim \sum_{nab} \sum_{n'a'b'} \int_{-\infty}^{\infty} \langle A_{naa'}(t) A_{n'bb'}^{\dagger}(0) \rangle e^{i\omega t} dt. \quad (3-20)$$

Utilizando (3-15) a expressão da intensidade Raman fica

$$I(\omega) \sim \sum_{nab} \sum_{n'a'b'} \vec{\epsilon}_e \cdot \vec{R}_{naa'} \cdot \vec{\epsilon}_0 e^{i(\vec{k}_e - \vec{k}_0) \cdot (\vec{R}_n - \vec{R}_{n'})} \vec{\epsilon}_e \cdot \vec{R}_{n'bb'}^{\dagger} \cdot \vec{\epsilon}_0 \times \\ \times \int_{-\infty}^{\infty} \langle B_{na}^{\dagger}(t) B_{na}(t) B_{n'b}^{\dagger} B_{n'b} \rangle e^{i\omega t} dt \quad (3-21)$$

onde finalmente aparece a função de correlação no tempo envolvendo os CAOI:

$$\langle B_{na}^{\dagger}(t) B_{na}(t) B_{n'b}^{\dagger} B_{n'b} \rangle = \frac{1}{Z} \text{Tr} \langle e^{-\tilde{\mathcal{H}}/KT} B_{na}^{\dagger}(t) B_{na}(t) B_{n'b}^{\dagger} B_{n'b} \rangle \quad (3-22)$$

Vamos agora introduzir a função de Green retardada, definida por⁽¹⁹⁾

$$\langle\langle A(t); B \rangle\rangle = -i\theta(t) \langle \{A(t), B\} \rangle \quad (3-23)$$

onde $\theta(t)=1$ para $t>0$ e $\theta(t)=0$ para $t<0$; $A(t)$ é qualquer operador A escrito na representação de Heisenberg e $\{A(t), B\} = A(t)B + BA(t)$. Escolhemos a relação de anti-comutação entre os operadores $A(t)$ e B por conveniência no nosso trabalho. Na função de Green o operador $A(t)$ obedece a uma expressão tal como (3-20) mas com $\tilde{\mathcal{H}}$ no lugar de $\mathcal{H}_S$. A transformada de Fourier da função de Green,

$$\langle\langle A; B \rangle\rangle_{\omega} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \langle\langle A(t); B \rangle\rangle e^{i\omega t} dt, \quad (3-24)$$

satisfaz à equação⁽¹⁹⁾

$$\omega \langle\langle A; B \rangle\rangle_{\omega} = \frac{1}{2\pi} \langle \{A, B\} \rangle + \frac{1}{h} \langle\langle [A, \tilde{\mathcal{H}}]; B \rangle\rangle_{\omega} \quad (3-25)$$

onde $[A, \tilde{\mathcal{H}}] = A\tilde{\mathcal{H}} - \tilde{\mathcal{H}}A$. Esta equação pode ser usada para obter $\langle\langle A; B \rangle\rangle_w$ em qualquer ordem de aproximação desejada. Para isso é suficiente conhecer o Hamiltoniano $\tilde{\mathcal{H}}$. As transições Raman em que estamos interessados tem lugar entre os estados vibroeletrônicos Γ_6 , Γ_7 , Γ_8 e Γ'_8 , com energias dadas pelos autovalores de $\mathcal{H}_s$. Os índices a e a' que aparecem nos CAOI varrem sobre os estados eletrônicos do Co^{++} e portanto podemos escrever

$$\mathcal{H}_e = \sum_{na} E_a B_{na}^+ B_{na} \quad (3-26)$$

como a parte iônica do Hamiltoniano $\mathcal{H}_s$. A parte vibracional é dada em (2-1), que aqui transcrevemos na forma de segunda quantização:

$$\mathcal{H}_r = \sum_{\vec{q}s} \hbar \omega_{\vec{q}s} a_{\vec{q}s}^+ a_{\vec{q}s} \quad (3-27)$$

Quanto à parte que decreve o acoplamento elétron-fônon (o efeito JT), tomaremos a expressão (2-5), introduzindo a relação (2-24) entre as coordenadas definidas por simetria e os operadores $a_{\vec{q}s}^+$ e $a_{\vec{q}s}$. Por outro lado, exprimindo em segunda quantização os operadores eletrônicos T^γ (e para isso recorrendo aos operadores CAOI) encontramos

$$\mathcal{H}_{JT} = i \sqrt{\frac{\hbar}{2Nm_0}} \sum_{n\gamma} \sum_{\vec{q}s} \sum_{aa'} \frac{1}{\sqrt{w_{\vec{q}s}}} V_\gamma T_{naa'}^\gamma T_{\vec{q}s}^\gamma (a_{\vec{q}s} - a_{\vec{q}s}^+) B_{na}^+ B_{na} \quad (3-28)$$

onde o índice γ varre sobre as representações irredutíveis E_g e T_{2g} e respectivos parceiros; N é o número de células no cristal, e para distinguí-lo do número de impurezas vamos representar esta última, daqui por diante, por $\langle N \rangle$. Os $T_{\vec{q}s}^\gamma$ estão definidos em (2-22) e (2-23). O Hamiltoniano $\mathcal{H}$ completo que precisamos conhecer pode ser escrito, portanto, na forma:

$$\begin{aligned} \tilde{\mathcal{H}} = & \sum_{na} (E_a - \mu) B_{na}^+ B_{na} + \sum_{\vec{q}s} \hbar \omega_{\vec{q}s} a_{\vec{q}s}^+ a_{\vec{q}s} + \\ & + i \sqrt{\frac{\hbar}{2Nm_0}} \sum_{n\gamma} \sum_{\vec{q}s} \sum_{aa'} \frac{1}{\sqrt{w_{\vec{q}s}}} V_\gamma T_{naa'}^\gamma T_{\vec{q}s}^\gamma (a_{\vec{q}s} - a_{\vec{q}s}^+) B_{na}^+ B_{na} \end{aligned} \quad (3-29)$$

Substituindo (3-29) em (3-25) e tomando o comutador

de A com $\tilde{A}$ conseguimos exprimir a função de Green $\langle\langle A;B \rangle\rangle_w$ em termos de funções de Green de maior ordem. Esta nova função satisfará a mesma equação (3-25), que poderá ser resolvida com introdução de funções de Green de terceira ordem. O uso de (3-25) poderá ser repetido até qualquer ordem de aproximação, quando a função é truncada de modo a trazer de volta a função de Green original. Desenvolveremos este cálculo no próximo capítulo, onde o processo será truncado quando aparecerem funções de Green de terceira ordem.

Obtidas as funções de Green $\langle\langle A;B \rangle\rangle_w$, as funções de correlação correspondentes serão calculadas através da expressão⁽¹⁸⁾

$$\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \langle A(t)B \rangle e^{i\omega t} dt = \frac{i}{1 + e^{-\hbar\omega/KT}} [\langle\langle A;B \rangle\rangle_{w+i0} - \langle\langle A;B \rangle\rangle_{w-i0}] \quad (3-30)$$

onde, considerando w como variável complexa, $\langle\langle A;B \rangle\rangle_{w\pm i0}$ são os valores para os quais tendem a função de Green quando w se aproxima do eixo real por cima ($w+i0$) ou por baixo ($w-i0$). Ao substituir (3-30) em (3-21) obtemos $I(w)$ em termos de uma soma sobre funções Lorentzianas deformadas, cada uma das quais descrevendo a contribuição à linha Raman dos elementos de matriz que conectam $|a\rangle$ com $|a'\rangle$. As formas de linha para as transições em que estamos interessados serão também calculadas no próximo capítulo.

Por último consideremos o tensor Raman na expressão

$$\vec{\epsilon}_e \cdot \vec{R} \cdot \vec{\epsilon}_o = \sum_{ij} \epsilon_i R_{ij} \epsilon_j \quad (3-31)$$

onde ϵ_i e ϵ_j definem a polarização da radiação incidente e da espalhada com relação a um sistema de eixos cartesianos x, y, z . Neste caso as componentes ϵ_i e ϵ_j se transformarão umas nas outras de acordo com a representação irredutível T_{1u} do grupo O_h . Podemos recorrer à Teoria de Grupos e fazer a expansão⁽²⁵⁾

$$R_{ij} = \sum_{\Gamma m} C_i^{T_{1u}} C_j^{T_{1u}} R_m^{\Gamma} \quad (3-32)$$

onde $C_i^{T_{1u}} C_j^{T_{1u}}$ são coeficientes de acoplamento de duas represen

tações irreduzíveis T_{lu} na representação irreduzível Γ e R_m^Γ são componentes definidas por simetria do tensor Raman. No que se segue indicaremos por $|\Gamma_a\rangle$ e $|\Gamma_{a'}\rangle$ dois autoestados quaisquer de $\mathcal{H}_S$; $|a\rangle$ e $|a'\rangle$ continuarão valendo como notação para autoestados de $\mathcal{H}_{SO}$. Calculando elementos de matriz correspondentes à transição $\Gamma_a \rightarrow \Gamma_{a'}$, encontramos:

$$\begin{aligned} \vec{\epsilon}_e \cdot \vec{R}_{aa'} \cdot \vec{\epsilon}_o &= \sum_{ij} \sum_{\Gamma m} C_i^{T_{lu} T_{lu} \Gamma} \langle \Gamma_a | R_m^\Gamma | \Gamma_{a'} \rangle \epsilon_i \epsilon_j = \\ &= \sum_{ij} \sum_{\Gamma m} C_i^{T_{lu} T_{lu} \Gamma} C_m^{\Gamma_a \Gamma_{a'}} \langle \Gamma_a || R^\Gamma || \Gamma_{a'} \rangle \epsilon_i \epsilon_j. \end{aligned} \quad (3-33)$$

Na segunda igualdade introduzimos os parceiros k e ℓ das representações irreduzíveis Γ_a e $\Gamma_{a'}$, e tivemos em conta o teorema de Wigner-Eckart, de acordo com o qual

$$\langle \Gamma_a | R_m^\Gamma | \Gamma_{a'}, k \rangle = C_m^{\Gamma_a \Gamma_{a'}} \langle \Gamma_a || R^\Gamma || \Gamma_{a'} \rangle = C_m^{\Gamma_a \Gamma_{a'}} R_{aa'}^\Gamma, \quad (3-34)$$

onde $R_{aa'}^\Gamma$ são os elementos de matriz reduzidos. Para cada transição $\Gamma_a \rightarrow \Gamma_{a'}$, podemos consultar a tabela do Koster e determinar quais representações Γ em (3-34) correspondem a transições permitidas. Verificamos dessa forma que a transição $\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_7$ ocorre quando $\Gamma = T_{2g}$ e a transição $\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_8$ (ou $\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_8'$) ocorre quando $\Gamma = E_g$ ou $\Gamma = T_{2g}$. Podemos então escrever

$$\begin{aligned} \vec{\epsilon}_e \cdot \vec{R}_{86} \cdot \vec{\epsilon}_o &= \sum_{ij} \left[\sum_m C_i^{T_{lu} T_{lu} E_g} C_m^{E_g \Gamma_8 \Gamma_6} R_{86}^{E_g} + \sum_m C_i^{T_{lu} T_{lu} T_{2g}} C_m^{T_{2g} \Gamma_8 \Gamma_6} R_{86}^{T_{2g}} \right] \epsilon_i \epsilon_j \\ \vec{\epsilon}_e \cdot \vec{R}_{76} \cdot \vec{\epsilon}_o &= \sum_{ij} \left[\sum_m C_i^{T_{lu} T_{lu} E_g} C_m^{T_{2g} \Gamma_7 \Gamma_6} R_{76}^{T_{2g}} \right] \epsilon_i \epsilon_j \end{aligned} \quad (3-35)$$

e mais uma expressão semelhante à primeira delas referente à transição $\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_8'$. Constatamos que para as três transições as componentes do tensor Raman são obtidos de apenas cinco parâmetros independentes: $R_{86}^{E_g}$, $R_{86'}^{E_g}$, $R_{86}^{T_{2g}}$, $R_{86'}^{T_{2g}}$ e $R_{76}^{T_{2g}}$. Podemos incidir luz com polarização paralela a um dos eixos x, y, z e medir a intensidade da luz espalhada colocando o eixo do analisador em coincidência com um dos três eixos. A escolha é equivalente à seleção de uma das transições permitidas. Assim, incidindo luz, por exemplo, ao longo do eixo- x e com polarização paralela ao

eixo z, podemos detectar transições com excitação de modos E_g dispondo o analisador paralelamente ao eixo z para medir a radiação espalhada na direção do eixo y. Nesse caso deveríamos observar uma linha espectral em torno de 300 cm^{-1} e outra em torno de 900 cm^{-1} , a primeira correspondendo à transição $\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_8$ e a segunda correspondendo à transição $\Gamma_6 \rightarrow \Gamma'_8$. Se dispusermos o analisador paralelamente ao eixo x poderemos detectar transições com excitação de modos E_g ; nesse caso deveríamos observar não apenas as duas linhas anteriores, como uma terceira em torno de 950 cm^{-1} , correspondente à transição $\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_7$. Os espectros experimentais, a menos de detalhes nas formas de linha que serão enfatizados no próximo capítulo, parecem confirmar as previsões acima quanto aos modos E_g , mas falham em confirmar a previsão das três linhas quando os modos T_{2g} são excitados. Este problema também será abordado no próximo capítulo.

CAPÍTULO IV

As funções de Green que temos de calcular satisfazem à equação

$$w \langle \langle B_{na}^+ B_{na'}; B_{n'b}^+ B_{n'b'} \rangle \rangle_w = \frac{1}{2\pi} \langle \{ B_{na}^+ B_{na'}, B_{n'b}^+ B_{n'b'} \} \rangle + \langle \langle [B_{na}^+ B_{na'}, \frac{\tilde{\mathcal{H}}}{\hbar}]; B_{n'b}^+ B_{n'b'} \rangle \rangle_w \quad (4-1)$$

com

$$\begin{aligned} \frac{\tilde{\mathcal{H}}}{\hbar} = & \sum_{mc} \frac{E_c - \mu}{\hbar} B_{mc}^+ B_{mc} + \sum_{\vec{q}s} w_{\vec{q}s} a_{\vec{q}s}^+ a_{\vec{q}s} + \\ & + i \sqrt{\frac{1}{2\hbar N m_0}} \sum_{m\gamma} \sum_{\vec{q}s} \sum_{cc'} \frac{1}{\sqrt{w_{\vec{q}s}}} V_{T_{mcc'}}^{\gamma} T_{\vec{q}s}^{\gamma} (a_{\vec{q}s}^+ - a_{\vec{q}s}) B_{mc}^+ B_{mc} \end{aligned} \quad (4-2)$$

Para simplificar a notação deixamos subentendido em cada CAOÍ um índice para designar o parceiro da representação irredutível a que pertence. É possível definir os CAOÍ de tal modo que comutem com os operadores $a_{\vec{q}s}$ e $a_{\vec{q}s}^+$; usaremos esta propriedade no cálculo das funções de Green. Representando o primeiro termo de (4-2) por $\mathcal{H}_e$, o segundo por $\mathcal{H}_r$ e o terceiro por $\mathcal{H}_{JT}$, temos:

$$[B_{na}^+ B_{na'}, \mathcal{H}_e] = w_{a'a} B_{na}^+ B_{na'} \quad (4-3a)$$

$$[B_{na}^+ B_{na'}, \mathcal{H}_r] = 0 \quad (4-3b)$$

$$\begin{aligned} [B_{na}^+ B_{na'}, \mathcal{H}_{JT}] = & \frac{+i}{\sqrt{2\hbar N m_0}} \sum_{m\gamma} \sum_{\vec{q}s} \sum_{cc'} \frac{1}{\sqrt{w_{\vec{q}s}}} V_{T_{mcc'}}^{\gamma} T_{\vec{q}s}^{\gamma} \times \\ & \times [B_{na}^+ B_{na'} (a_{\vec{q}s}^+ - a_{\vec{q}s}) B_{mc}^+ B_{mc} - (a_{\vec{q}s}^+ - a_{\vec{q}s}) B_{mc}^+ B_{mc} B_{na}^+ B_{na'}] \end{aligned} \quad (4-3c)$$

O primeiro resultado decorre das regras de produto (3-3) válidas para os operadores CAOÍ; o segundo decorre da comutatividade

de entre os CAOI e os operadores $a_{\vec{q}s}^+$ e $a_{\vec{q}s}^+$. Estas duas condições, aplicadas à terceira expressão, permitem simplificá-la:

$$\begin{aligned} [B_{na}^+ B_{na'}, \mathcal{H}_{JT}] = & \frac{i}{\sqrt{2N\hbar m_0}} \sum_{c\gamma} \sum_{\vec{q}s} \frac{V_{\vec{q}s}^\gamma}{\sqrt{w_{\vec{q}s}}} T_{\vec{q}s}^\gamma (a_{\vec{q}s} - a_{\vec{q}s}^+) \times \\ & \times [T_{na',c}^\gamma B_{na}^+ B_{nc} - T_{nca}^\gamma B_{nc}^+ B_{na'}] \end{aligned} \quad (4-4)$$

Substituindo (4-3a), (4-3b) e (4-3c) em (4-1), encontramos

$$\begin{aligned} (w_{a',a}) \ll B_{na}^+ B_{na'}; B_{n'b}^+ B_{n'b} \gg_w = & \frac{1}{2\pi} \langle \{ B_{na}^+ B_{na'}, B_{n'b}^+ B_{n'b} \} \rangle + \\ & + \frac{i}{\sqrt{2N\hbar m_0}} \sum_{c\gamma} \sum_{\vec{q}s} \frac{V_{\vec{q}s}^\gamma}{\sqrt{w_{\vec{q}s}}} [T_{\vec{q}s}^\gamma T_{na',c}^\gamma \ll (a_{\vec{q}s} - a_{\vec{q}s}^+) B_{na}^+ B_{nc}; B_{n'b}^+ B_{n'b} \gg_w - \\ & - T_{nca}^\gamma \ll (a_{\vec{q}s} - a_{\vec{q}s}^+) B_{nc}^+ B_{na'}; B_{n'b}^+ B_{n'b} \gg_w] \end{aligned} \quad (4-5)$$

onde $w_{a',a} = (E_{a'} - E_a)/\hbar$, sendo $E_{a'}$ e E_a duas energias eletrônicas. Verificamos que (4-5) exprime nossas funções de Green originais em termos de funções de Green de maior ordem envolvendo os operadores de criação e destruição de fônons. Consideremos para estas novas funções a equação

$$\begin{aligned} w \ll (a_{\vec{q}s} - a_{\vec{q}s}^+) B_{na}^+ B_{na'}; B_{n'b}^+ B_{n'b} \gg_w = & \frac{1}{2\pi} \langle \{ (a_{\vec{q}s} - a_{\vec{q}s}^+) B_{na}^+ B_{na'}, B_{n'b}^+ B_{n'b} \} \rangle + \\ & + \ll [(a_{\vec{q}s} - a_{\vec{q}s}^+) B_{na}^+ B_{na'}, \frac{\mathcal{H}}{\hbar}]; B_{n'b}^+ B_{n'b} \gg_w \end{aligned} \quad (4-6)$$

O primeiro termo do segundo membro envolve o cálculo do valor esperado do anti-comutador e se anula em ordem zero por causa da presença de $(a_{\vec{q}s} - a_{\vec{q}s}^+)$. Por outro lado, usando os mesmos argumentos que nos levaram a (4-3) e (4-4), temos

$$[(a_{\vec{q}s} - a_{\vec{q}s}^+) B_{na}^+ B_{na'}; \mathcal{H}_e] = w_{a',a} (a_{\vec{q}s} - a_{\vec{q}s}^+) B_{na}^+ B_{na'} \quad (4-7)$$

E agora recorrendo às relações de comutação entre operadores de criação e destruição de bósons

$$\begin{aligned} [a_n, a_{n'}^+] &= \delta_{nn'} \\ [a_n, a_{n'}] &= 0 = [a_n^+, a_{n'}^+] \end{aligned} \quad (4-8)$$

encontramos

$$[(a_{qs}^+ - a_{qs}^-)B_{na}^+ B_{nc}, \mathcal{H}_r] = w_{qs} (a_{qs}^+ - a_{qs}^-)B_{na}^+ B_{nc} \quad (4-9)$$

e também

$$[(a_{qs}^+ - a_{qs}^-)B_{na}^+ B_{nc}, \mathcal{H}_{JT}] = \frac{i}{\sqrt{2N\hbar m_0}} \sum_{\gamma'c'} \sum_{q's'} \frac{V_{q's'}^{\gamma'}}{\sqrt{w_{q's'}}} T_{q's'}^{\gamma'} \times \quad (4-10)$$

$$\times [T_{ncc}^{\gamma'} (a_{qs}^+ - a_{qs}^-) (a_{q's'}^+ - a_{q's'}^-) B_{na}^+ B_{nc} - T_{nc'a}^{\gamma'} (a_{q's'}^+ - a_{q's'}^-) (a_{qs}^+ - a_{qs}^-) B_{nc}^+ B_{nc}]$$

Podemos agora substituir (4-7), (4-9) e (4-10) em (4-6) e obter, separadamente

$$(w - w_{ca} - w_{qs}) \langle \langle a_{qs}^+ B_{na}^+ B_{nc}; B_{n'b}^+ B_{n'b}^+ \rangle \rangle_w = \frac{i}{\sqrt{2N\hbar m_0}} \sum_{\gamma'c'} \sum_{q's'} \frac{V_{q's'}^{\gamma'}}{\sqrt{w_{q's'}}} T_{q's'}^{\gamma'} \times$$

$$\times [T_{ncc}^{\gamma'} \langle \langle a_{qs}^+ (a_{q's'}^+ - a_{q's'}^-) B_{na}^+ B_{nc}; B_{n'b}^+ B_{n'b}^+ \rangle \rangle_w -$$

$$- T_{nc'a}^{\gamma'} \langle \langle (a_{q's'}^+ - a_{q's'}^-) a_{qs}^+ B_{nc}^+ B_{nc}; B_{n'b}^+ B_{n'b}^+ \rangle \rangle_w] \quad (4-11)$$

$$(w - w_{ca} + w_{qs}) \langle \langle a_{qs}^+ B_{na}^+ B_{nc}; B_{n'b}^+ B_{n'b}^+ \rangle \rangle_w = \frac{i}{\sqrt{2N\hbar m_0}} \sum_{\gamma'c'} \sum_{q's'} \frac{V_{q's'}^{\gamma'}}{w_{q's'}} T_{q's'}^{\gamma'} \times$$

$$\times [T_{ncc}^{\gamma'} \langle \langle a_{qs}^+ (a_{q's'}^+ - a_{q's'}^-) B_{na}^+ B_{nc}; B_{n'b}^+ B_{n'b}^+ \rangle \rangle_w -$$

$$- T_{nc'a}^{\gamma'} \langle \langle (a_{q's'}^+ - a_{q's'}^-) a_{qs}^+ B_{nc}^+ B_{nc}; B_{n'b}^+ B_{n'b}^+ \rangle \rangle_w]. \quad (4-12)$$

Obtivemos dessa forma funções de Green de terceira ordem que por sua vez deverão satisfazer novas equações como (4-1). Entretanto tomaremos, como normalmente é feito, a aproximação

$$\langle \langle a_{qs}^+ (a_{q's'}^+ - a_{q's'}^-) B_{na}^+ B_{nc}; B_{n'b}^+ B_{n'b}^+ \rangle \rangle_w = \langle a_{qs}^+ (a_{q's'}^+ - a_{q's'}^-) \rangle \times$$

$$\times \langle \langle B_{na}^+ B_{nc}; B_{n'b}^+ B_{n'b}^+ \rangle \rangle_w \quad (4-13)$$

e com ela truncamos a sucessão de funções de Green de ordem cada vez maior que aparecem neste cálculo. Esta aproximação corresponde ao chamado método de Fock generalizado⁽¹⁸⁾ e traz de volta a função de Green original. Na ordem mais baixa de apro-

ximação, o valor esperado em (4-13) somente será diferente de zero quando $\vec{q}'$ e s' forem iguais a $\vec{q}$ e s , sendo então possível escrever

$$\langle\langle a_{\vec{q}s} (a_{\vec{q}s} - a_{\vec{q}s}^{\dagger}) B_{n'a}^{\dagger} B_{n'c}; B_{n'b}^{\dagger} B_{n'b} \rangle\rangle_w = -(n_{\vec{q}s} + 1) \langle\langle B_{n'a}^{\dagger} B_{n'c}; B_{n'b}^{\dagger} B_{n'b} \rangle\rangle_w \quad (4-14)$$

onde lançamos mão das relações de comutação (4-8) e onde usamos o fato de que o número de fônons com vetor de onda $\vec{q}$ e polarização s é dado por $n_{\vec{q}s} = \langle a_{\vec{q}s}^{\dagger} a_{\vec{q}s} \rangle$. De maneira idêntica obtemos

$$\begin{aligned} \langle\langle (a_{\vec{q}s} - a_{\vec{q}s}^{\dagger}) a_{\vec{q}s} B_{n'a}^{\dagger} B_{n'c}; B_{n'b}^{\dagger} B_{n'b} \rangle\rangle_w &= -n_{\vec{q}s} \langle\langle B_{n'a}^{\dagger} B_{n'c}; B_{n'b}^{\dagger} B_{n'b} \rangle\rangle_w \\ \langle\langle a_{\vec{q}s}^{\dagger} (a_{\vec{q}s} - a_{\vec{q}s}^{\dagger}) B_{n'a}^{\dagger} B_{n'c}; B_{n'b}^{\dagger} B_{n'b} \rangle\rangle_w &= n_{\vec{q}s} \langle\langle B_{n'a}^{\dagger} B_{n'c}; B_{n'b}^{\dagger} B_{n'b} \rangle\rangle_w \quad (4-15) \\ \langle\langle (a_{\vec{q}s} - a_{\vec{q}s}^{\dagger}) a_{\vec{q}s}^{\dagger} B_{n'a}^{\dagger} B_{n'c}; B_{n'b}^{\dagger} B_{n'b} \rangle\rangle_w &= (n_{\vec{q}s} + 1) \langle\langle B_{n'a}^{\dagger} B_{n'c}; B_{n'b}^{\dagger} B_{n'b} \rangle\rangle_w. \end{aligned}$$

Substituindo (4-14) e (4-15) em (4-11) e (4-12) e levando o resultado em (4-6), podemos escrever:

$$\begin{aligned} \langle\langle (a_{\vec{q}s} - a_{\vec{q}s}^{\dagger}) B_{n'a}^{\dagger} B_{n'c}; B_{n'b}^{\dagger} B_{n'b} \rangle\rangle_w &= \frac{1}{\sqrt{2N\hbar m_0}} \sum_{\gamma'c'} \frac{v_{\gamma'}^{\gamma'}}{\sqrt{w_{\vec{q}s}}} T_{\vec{q}s}^{\gamma'} \times \\ &\times \left\{ T_{ncc'}^{\gamma'} \left[\frac{n_{\vec{q}s} + 1}{w - w_{ca} - w_{\vec{q}s}} + \frac{n_{\vec{q}s}}{w - w_{ca} + w_{\vec{q}s}} \right] \langle\langle B_{n'a}^{\dagger} B_{n'c}; B_{n'b}^{\dagger} B_{n'b} \rangle\rangle_w - \right. \\ &\left. - T_{nc'a}^{\gamma'} \left[\frac{n_{\vec{q}s}}{w - w_{ca} - w_{\vec{q}s}} + \frac{n_{\vec{q}s} + 1}{w - w_{ca} + w_{\vec{q}s}} \right] \langle\langle B_{n'a}^{\dagger} B_{n'c}; B_{n'b}^{\dagger} B_{n'b} \rangle\rangle_w \right\}. \quad (4-16) \end{aligned}$$

Uma expressão semelhante a esta vale para a segunda função de Green no lado direito de (4-5). Para simplificar as expressões vamos desde logo tomar a aproximação $T=0^0K$ e portanto $n_{\vec{q}s}=0$. Substituindo (4-16) e a expressão semelhante em (4-5), encontramos:

$$\begin{aligned}
(w-w_{aa}) \langle B_{na'na'}^+ B_{n'b'n'b}^+ \rangle_w &= \frac{1}{2\pi} \langle B_{na'na'}^+ B_{n'b'n'b}^+ \rangle - \\
&- \frac{1}{2N\hbar m_0} \sum_{\gamma\gamma'} \sum_{cc'} \sum_{\vec{q}s} \left\{ \frac{V_{\gamma\gamma'}^c}{w_{\vec{q}s}} T_{\vec{q}s}^{\gamma} T_{\vec{q}s}^{\gamma'} \left[T_{na'c}^{\gamma} T_{ncc'}^{\gamma'} \frac{\langle B_{na'nc'}^+ B_{n'b'n'b}^+ \rangle_w}{w-w_{ca}-w_{\vec{q}s}} \right. \right. \\
&- T_{na'c}^{\gamma} T_{nca'}^{\gamma'} \frac{\langle B_{nca'nca'}^+ B_{n'b'n'b}^+ \rangle_w}{w-w_{ca}+w_{\vec{q}s}} - T_{nca'nca'}^{\gamma} T_{na'c}^{\gamma'} \frac{\langle B_{na'nc'}^+ B_{n'b'n'b}^+ \rangle_w}{w-w_{a'c}-w_{\vec{q}s}} + \\
&\left. \left. + T_{nca'nca'}^{\gamma} T_{na'c}^{\gamma'} \frac{\langle B_{na'nc'}^+ B_{na'na'}^+ B_{n'b'n'b}^+ \rangle_w}{w-w_{a'c}+w_{\vec{q}s}} \right] \right\}. \quad (4-17)
\end{aligned}$$

Vamos agora fazer uma nova aproximação, que consiste em desprezar, no segundo membro de (4-17), as funções de Green diferentes das que temos no primeiro membro. Com esta aproximação evitamos ter que refazer os cálculos anteriores para as funções de Green que ficaram desprezadas, o que nos levaria a um conjunto auto-consistente de equações. De qualquer forma, conforme veremos adiante, trata-se de uma aproximação por sua vez consistente com a que foi introduzida ao truncar a função de Green em segunda ordem. Com a nova aproximação, encontramos:

$$\begin{aligned}
(w-w_{a'a}) \langle B_{na'na'}^+ B_{n'b'n'b}^+ \rangle_w &= \frac{1}{2\pi} \langle B_{na'na'}^+ B_{n'b'n'b}^+ \rangle - \\
&- \frac{1}{2\hbar N m_0} \sum_{\vec{q}s} \frac{|V_{\gamma\gamma'}^c|^2}{w_{\vec{q}s}} |T_{\vec{q}s}^{\gamma}|^2 \left\{ \sum_c \left[\frac{|T_{na'c}^{\gamma}|^2}{w-w_{ca}-w_{\vec{q}s}} + \frac{|T_{nca'}^{\gamma}|^2}{w-w_{a'c}+w_{\vec{q}s}} \right] - \right. \\
&\left. - \frac{T_{na'a'}^{\gamma} T_{naa}^{\gamma}}{w-w_{a'a}+w_{\vec{q}s}} - \frac{T_{na'a'}^{\gamma} T_{naa}^{\gamma}}{w-w_{a'a}-w_{\vec{q}s}} \right\} \langle B_{na'na'}^+ B_{n'b'n'b}^+ \rangle_w \quad (4-18)
\end{aligned}$$

Nesta expressão já antecipamos o fato de que substituiremos a soma em $\vec{q}$ por uma integral, decorrendo então, da expressão (2-34), que na soma sobre γ e γ' somente serão diferentes de zero os termos para os quais $\gamma' = \gamma$. Por outro lado, recorrendo às regras de produto (3-3), temos

$$\begin{aligned}
\langle B_{na'na'}^+ B_{n'b'n'b}^+ \rangle &= \langle B_{na'na'}^+ B_{n'b'n'b}^+ + B_{n'b'n'b}^+ B_{na'na'}^+ \rangle = \\
&= \delta_{nn'} [\delta_{b'a'} \langle B_{na'nb}^+ \rangle + \delta_{ba} \langle B_{nb'na}^+ \rangle] + (1-\delta_{nn'}) 2 \langle B_{na'na'}^+ B_{n'b'n'b}^+ \rangle \quad (4-19)
\end{aligned}$$

Permaneceremos consistentes com as aproximações já realizadas se tomarmos

$$\langle B_{na}^+ B_{nb} \rangle = \delta_{ab} P_a, \quad \langle B_{nb}^+ B_{na'} \rangle = \delta_{a'b} P_{a'} \quad (4-20)$$

$$\langle B_{na}^+ B_{na'}, B_{n'b}^+ B_{n'b} \rangle = \delta_{aa'} \delta_{bb'} P_a P_b \quad \text{se } n \neq n'$$

onde P_a e $P_{a'}$ são as probabilidades de ocupação de estados $|a\rangle$ e $|a'\rangle$ de cada íon cobalto. As expressões (4-20), sendo válidas para as nossas funções de Green, fariam com que, caso escrevessemos (4-17) para qualquer das funções de Green que foram desprezadas, tivéssemos o primeiro termo do lado direito igual a zero. Então estas funções, se antes de desprezadas fossem substituídas em (4-17), contribuiriam somente com termos de quarta ordem nos coeficientes V^Y , representando, assim, contribuição de ordem superior à dos termos de segunda ordem que ficaram retidos. Quer dizer, desprezando no lado direito de (4-17) as funções de Green diferentes da que aparece no primeiro membro, e por outro lado introduzindo as expressões (4-20), ficamos apenas com as contribuições de segunda ordem em V^Y , assim mantendo consistência com o recurso de truncar a função de Green em segunda ordem. Com isso e tendo em conta (4-19) e (4-20), podemos escrever

$$\langle\langle B_{na}^+ B_{na'}; B_{na'}^+ B_{na} \rangle\rangle_w = \frac{1}{2\pi} (P_a + P_{a'}) [w - w_{a'a} - D'_{naa'}(w)]^{-1} \quad (4-21)$$

onde

$$D'_{naa'}(w) = \frac{-1}{2\pi N m_0} \sum_{\gamma q s} \frac{|V_{\gamma}^Y|^2}{w_{qs}^+} |T_{qs}^Y|^2 \left\{ \sum_c \left[\frac{|T_{na'c}^Y|^2}{w - w_{ca} - w_{qs}^+} + \frac{|T_{nca}^Y|^2}{w - w_{a'c} + w_{qs}^+} \right] - \right. \\ \left. - \frac{T_{na'a'}^Y T_{naa}^Y}{w - w_{a'a} + w_{qs}^+} - \frac{T_{na'a'}^Y T_{naa}^Y}{w - w_{a'a} - w_{qs}^+} \right\} \quad (4-22)$$

De (4-20) vemos que para $n \neq n'$ ficamos apenas, dentro da aproximação acima, com os termos para os quais $a=a'$ e $b=b'$, e a contribuição destes termos à intensidade da linha Raman se manifestará somente na frequência $w = w_{aa} = 0$ quando ignoramos o efeito JT. Este efeito alarga a referida linha, mas no caso a-

qui considerado, de efeito JT fraco, tais contribuições ficam na vizinhança da linha Rayleigh, numa região não alcançada dentro das medidas existentes. As contribuições para w bem diferente de w_{aa} , devidas ao efeito JT são em geral bem pequenas para os valores considerados em nosso sistema. Por estes motivos vamos negligenciar as contribuições dos termos $\langle B_{na}^+ B_{na}, B_{n'b}^+ B_{n'b} \rangle$ tanto para $n \neq n'$ como para $n = n'$. Nesta aproximação não teremos contribuição advinda de $n \neq n'$ e o espalhamento será puramente local.

Poder-se-ia pensar que as vibrações do tipo A_{1g} contribuem à $D'_{naa}(w)$ na (4-22). Como o operador eletrônico T_a associado à representação A_{1g} (análogo aos T_α definidos em (2-6)) é simplesmente a matriz identidade dentro do subespaço orbital T_{1g} , é claro que seus elementos de matriz serão $T_{ab}^{A_{1g}} = \delta_{ab}$, dado a ortonormalidade das doze funções $|c\rangle$ do subespaço ${}^4T_{1g}$ definidas na Tabela I. Segue então que as contribuições das vibrações A_{1g} em (4-8) e (4-22) são automaticamente canceladas, tanto para $n \neq n'$ como para $n = n'$ quando consideramos somente o subespaço ${}^4T_{1g}$. As possíveis contribuições devidas aos estados ${}^4T_{2g}$ ou outros com energias mais elevadas serão negligenciadas pois as diferenças de energia entre estes estados e $|a\rangle$ e $|a'\rangle$, que pertencem a ${}^4T_{1g}$, são cerca de uma ordem de grandeza maiores do que aquelas entre pares de estados ${}^4T_{1g}$. Os fônons A_{1g} , com efeito, e conforme já salientamos, só contribuiriam para modificar o valor do campo cristalino e portanto a posição dos níveis T_{2g} (e outros mais elevados) com respeito aos níveis T_{1g} , sem alterar as posições relativas dos níveis dentro de cada conjunto T_{1g} , T_{2g} ou outros mais: assim, dentro da nossa aproximação, deixam de contribuir nos nossos cálculos.

A função de correlação no tempo que aparece em $I(w)$ decorre da função de Green através da relação (3-30). Substituindo w por $w \pm i\epsilon$ em (4-21), devemos usar a identidade

$$\frac{1}{E - w \pm i\epsilon} = P \frac{1}{E - w} \mp i\pi \delta(E - w) \quad (4-23)$$

onde o P indica que devemos tomar o valor principal da expressão que se segue. Considerando a identidade em (4-22), vem

$$D'_{naa'}(w \pm i\epsilon) = D_{naa'}(w) \mp i\Gamma_{naa'}(w) \quad (4-24)$$

onde $D_{naa'}(w)$ é a expressão que resulta quando tomamos o valor principal de (4-22), e onde

$$\begin{aligned} \Gamma_{naa'}(w) = & \frac{\pi}{2\hbar N m_0} \sum_{\vec{q}_s} \frac{|V^Y|^2}{w_{\vec{q}_s}^2} |T_{\vec{q}_s}^Y|^2 \left\{ \sum_c \left[|T_{na',c}^Y|^2 \delta(w_{ca} + w_{\vec{q}_s} - w) + \right. \right. \\ & \left. \left. + |T_{nca}^Y|^2 \delta(w_{a',c} - w_{\vec{q}_s} - w) \right] - T_{na',a'}^Y T_{naa'}^Y \left[\delta(w_{a',a} - w_{\vec{q}_s} - w) + \delta(w_{a',a} + w_{\vec{q}_s} - w) \right] \right\} \end{aligned} \quad (4-25)$$

de modo que

$$\langle\langle B_{na}^+ B_{na'}; B_{na'}^+ B_{na} \rangle\rangle_{w \pm i\epsilon} = \frac{1}{2\pi} (P_a + P_{a'}) \left\{ w - w_{a',a} - D_{naa'}(w) \pm i \left[\epsilon + \Gamma_{naa'}(w) \right] \right\}^{-1} \quad (4-26)$$

e

$$\begin{aligned} \langle\langle B_{na}^+ B_{na'}; B_{na'}^+ B_{na} \rangle\rangle_{w+i\epsilon} - \langle\langle B_{na}^+ B_{na'}; B_{na'}^+ B_{na} \rangle\rangle_{w-i\epsilon} = \\ = \frac{1}{2\pi} (P_a + P_{a'}) \frac{-2i \Gamma_{naa'}(w)}{\left[w - w_{a',a} - D_{naa'}(w) \right]^2 + \left[\Gamma_{naa'}(w) \right]^2} \end{aligned} \quad (4-27)$$

Nesta última expressão tomamos o limite $\epsilon=0$. A intensidade Raman para cada frequência w é a soma das contribuições para os diferentes íons e para as diferentes transições:

$$I(w) = \sum_{naa'} I_{naa'}(w) \quad (4-28)$$

Tomando a intensidade para N' impurezas como proporcional à de uma única impureza, podemos ignorar o índice n e escrever, a partir do resultado (3-21),

$$I_{aa'}(w) = \left| \vec{e} \cdot \vec{R}_{aa'}(\vec{k}_0, \vec{k}_e) \cdot \vec{e}_0 \right|^2 \int_{-\infty}^{\infty} \langle B_a^+(t) B_{a'}(t) B_{a'}^+ B_a \rangle e^{iwt} dt \quad (4-29)$$

Esta expressão é obtida daquela do Capítulo III quando utilizamos as condições impostas por (4-19) e (4-20). A função de cor

relação que aparece acima está por sua vez relacionada com o resultado (4-27) através de

$$\int_{-\infty}^{\infty} \langle B_a^+(t) B_{a'}(t) B_{a'}^+ B_a \rangle e^{i\omega t} dt = \frac{2\pi i}{1 + \exp(-\hbar\omega/KT)} \left[\langle B_a^+ B_{a'}; B_{a'}^+ B_a \rangle_{\omega + i\epsilon} - \langle B_a^+ B_{a'}; B_{a'}^+ B_a \rangle_{\omega - i\epsilon} \right] \quad (4-30)$$

Também esta relação já foi apresentada no Capítulo III (cf. expressão 3-30). Tomando agora o limite $T=0^0K$, de modo que $(1 + \exp(-\hbar\omega/KT))=1$, podemos reunir os resultados anteriores na expressão

$$I_{aa'}(\omega) = |\vec{\epsilon}_e \cdot \vec{R}_{aa'}(\vec{k}_e, \vec{k}_0) \cdot \vec{\epsilon}_0|^2 L[\omega - \omega_{a'a} - D_{aa'}(\omega); \Gamma_{aa'}(\omega)] \quad (4-31)$$

onde

$$L[\omega - \omega_{a'a} - D_{aa'}(\omega); \Gamma_{aa'}(\omega)] = \frac{\Gamma_{aa'}(\omega)}{[\omega - \omega_{a'a} - D_{aa'}(\omega)]^2 + [\Gamma_{aa'}(\omega)]^2} \quad (4-32)$$

com $D_{aa'}(\omega)$ e $\Gamma_{aa'}(\omega)$ dados, respectivamente, pelo valor principal de (4-25) e por (4-23). Vemos que a linha Raman correspondente a cada transição tem a forma de uma Lorentziana deformada, o que decorre do fato de que $D_{aa'}(\omega)$ e $\Gamma_{aa'}(\omega)$ são funções de ω .

Devemos nos lembrar que o tensor Raman em (4-31) também depende de ω . Mas essa dependência vai simplesmente implicar numa modulação das curvas relacionadas com as diversas transições, de modo que se procurarmos determinar apenas o deslocamento do máximo de cada linha em função do efeito JT, poderemos tomar o termo do tensor Raman em (4-31) igual a 1. De modo inverso, comparando as intensidades das linhas que aqui podemos calcular com aquelas observadas em cada espectro experimental, seremos capazes de encontrar valores relativos deste termo. No nosso caso, conforme já discutimos, podem ser observados dois espectros, um com excitação de modos com simetria E_g e o outro com excitação de modos T_{2g} , no primeiro dos quais aparecerão duas linhas, uma correspondente à transição $\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_8$ e a outra correspondente à transição $\Gamma_6 \rightarrow \Gamma'_8$, e no segundo dos quais esperaríamos aparecer, além destas linhas, uma terceira, que corresponderia à transição $\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_7$. A ausência das três linhas

observada nos espectros T_{2g} , assim como a considerável diferença na intensidade relativa entre os picos das duas linhas observadas nos espectros E_g com respeito à intensidade relativa que encontramos nos nossos cálculos, vão nos obrigar a analisar melhor a importância do fator que envolve o tensor Raman nas nossas expressões. Cabe esclarecer que quando nos referimos à linha correspondente à transição $\Gamma_a \rightarrow \Gamma_a$, ela de fato só corresponde a tal transição em ordem zero; em primeira ordem os estados $|\Gamma_a\rangle$ e $|\Gamma_a\rangle$ se apresentarão misturados com estados com estados $|\Gamma_c\rangle$ através do termo JT, e estes estados passam a contribuir justamente deformando a forma Lorentziana de cada linha e dando lugar a pequenos picos para w bem diferente de w_{aa} , que são em geral desprezíveis no caso de efeito JT fraco.

Passemos agora a calcular as formas de linha correspondentes às nossas transições. Desde já podemos considerar o fato de que, sendo o estado $|a\rangle$ de simetria Γ_6 , então, de acordo com Koster⁽²⁴⁾, $T_{66}^Y = \langle \Gamma_6 j | T^Y | \Gamma_6 j \rangle = 0$ para qualquer parceiro e com $\gamma \neq A_{1g}$. Com isso os dois últimos termos de (4-22) e de (4-25) se anulam e as duas expressões ficam simplificadas:

$$D_{6a}(w) = \frac{-1}{2\hbar N m_0} \sum_{\vec{q}s} \frac{|V_{\vec{q}}^Y|^2}{w_{\vec{q}s}} |T_{\vec{q}s}^Y|^2 \sum_c \left[\frac{|T_{a,c}^Y|^2}{w - w_{c6} - w_{\vec{q}s}} + \frac{|T_{c6}^Y|^2}{w - w_{a,c} + w_{\vec{q}s}} \right] \quad (4-33)$$

$$\begin{aligned} \Gamma_{6a}(w) = \frac{-\pi}{2\hbar N m_0} \sum_{\vec{q}s} \frac{|V_{\vec{q}}^Y|^2}{w_{\vec{q}s}} |T_{\vec{q}s}^Y|^2 \sum_c \left[|T_{a,c}^Y|^2 \delta(w - w_{c6} - w_{\vec{q}s}) + \right. \\ \left. + |T_{c6}^Y|^2 \delta(w - w_{a,c} + w_{\vec{q}s}) \right] \quad (4-34) \end{aligned}$$

Podemos agora substituir a soma em $\vec{q}$ por uma integral, para isso introduzindo a densidade de estados $\rho(\vec{q}) d^3\vec{q} = (V/8\pi^3) q^2 d\Omega_q dq$:

$$\begin{aligned} \frac{1}{N m_0} \sum_{\vec{q}s} \frac{|T_{\vec{q}s}^Y|^2}{w_{\vec{q}s}} f(w_{\vec{q}s}) \rightarrow \frac{V}{8\pi^3 N m_0} \int \frac{f(w_q)}{w_q} \int_{\Omega} \sum_s |T_{\vec{q}s}^Y|^2 d\Omega_q q^2 dq = \\ = \frac{1}{4\pi^2 m_0} \int (1 - \frac{\sin 2Rq}{2Rq}) \frac{f(v_q)}{v_q} \rho(v_q) dv_q \end{aligned}$$

As passagens aqui efetuadas, a menos da mudança da frequência angular para frequência simples, são as mesmas do Capítulo II. Dentro da aproximação de fônons com polarização estritamente transversal ou longitudinal, elas podem ser consideradas separadamente em expressões que envolva fônons acústicos e ópticos, isto é, em que a densidade

de estados $\rho(q)$ e a relação de dispersão $v(q)$ sejam características de um ou outro tipo de fônons. Então (4-33) e (4-34) podem ser escritas na forma

$$D_{6a'}(v) = \frac{1}{8\pi^2 \hbar m_0} \sum_{c\gamma} |V^\gamma|^2 \left[|T_{c6}^\gamma|^2 f_a(v_{a',c}-v) - |T_{a',c}^\gamma|^2 f_a(v-v_{c6}) + \right. \\ \left. + |T_{c6}^\gamma|^2 f_o(v_{a',c}-v) - |T_{a',c}^\gamma|^2 f_o(v-v_{c6}) \right] \quad (4-35)$$

$$r_{6a'}(v) = \frac{\pi}{8\pi^2 \hbar m_0} \sum_{c\gamma} |V^\gamma|^2 \left[|T_{c6}^\gamma|^2 g_a(v_{a',c}-v) + |T_{a',c}^\gamma|^2 g_a(v-v_{c6}) + \right. \\ \left. + |T_{c6}^\gamma|^2 g_o(v_{a',c}-v) + |T_{a',c}^\gamma|^2 g_o(v-v_{c6}) \right] \quad (4-36)$$

onde

$$f_i(x) = \int \left(1 - \frac{\sin 2Rq}{2Rq}\right) \frac{\rho_i(v_q) dv_q}{v_q(v_q-x)} \quad \text{e} \quad g_i(x) = \left(1 - \frac{\sin 2Rq}{2Rq}\right) \frac{\rho_i(v_q)}{v_q} \Big|_{v_q=x}$$

expressões que valem para os fônons acústicos quando $i=a$ e para os ópticos quando $i=o$.

No Capítulo II consideramos os fônons acústicos na aproximação de Debye e os ópticos concentrados numa única frequência. Aqui usaremos aproximação mais realista, buscando densidades de estados para fônons acústicos e ópticos que somadas reproduzam aproximadamente a curva de Peckhan⁽¹⁵⁾. Dividimos o intervalo de frequências de fônons nos sub-intervalos de 0 a 8.6×10^{12} Hz, de 8.6×10^{12} a 10.2×10^{12} Hz, de 10.2×10^{12} a 12.4×10^{12} , de 12.4×10^{12} a 17.0×10^{12} Hz e de 17.0×10^{12} a 21.1×10^{12} Hz, em cada um deles adotando curvas para as densidades de fônons acústicos e ópticos do tipo

$$\rho(v) = A \left[c + d \left(\frac{v-v_0}{v'} \right)^m \right]$$

Os valores de v_0 são escolhidos entre as frequências limites acima, ao passo que os das constantes c , d e v' são determinados de forma que a soma das duas densidades de estados nas frequências limites reproduzam os valores de Peckhan e também que a curva para cada densidade de estados seja contínua nas frequências limites. Já o valor de A é encontrado de modo a satis

fazer a condição $\int \rho_i(\nu) d\nu = N$ separadamente para fônons acústicos e ópticos: o valor de A é o próprio N , isto é, o número de células unitárias do cristal. Na Figura 2 mostramos as curvas das densidades de estados para os fônons acústicos e ópticos e também a curva resultante das duas que obtemos com as funções

$$\begin{aligned}
 \rho_a &= N \left[0.0000 + 0.0903 \left(\frac{\nu - 0.0}{7.1} \right)^{7.101} \right] & 0.0 - 8.6 \text{ (} \times 10^{12} \text{ Hz)} \\
 \rho_a &= N \left[0.3523 - 0.3523 \left(\frac{\nu - 8.6}{8.4} \right)^{0.2682} \right] & 8.6 - 17.0 \text{ "} \\
 \rho_o &= N \left[0.0000 + 0.1952 \left(\frac{\nu - 10.2}{1} \right)^{1.0} \right] & 10.2 - 12.4 \text{ "} \\
 \rho_o &= N \left[0.4293 - 0.3423 \left(\frac{\nu - 12.4}{2.2} \right)^{0.1652} \right] & 12.4 - 21.1 \text{ "}
 \end{aligned} \tag{4-37}$$

cada uma das quais válida no intervalo à direita: Vemos que efetivamente as duas curvas vão se somar apenas no terceiro e quarto intervalos de (4-37). A curva de Peckhan é mostrada na FIGURA 3 para comparação, devendo ser observado que ela vale somente para estados de um fônon.

As relações de dispersão que correspondem às diferentes densidades de estados nos respectivos intervalos podem ser encontradas a partir da condição

$$\frac{V}{2\pi^2} \int q^2 dq = \int \rho_i(\nu) d\nu \tag{4-38}$$

a partir da qual mostramos que nos sub-intervalos acima valem as relações de dispersão

$$\begin{aligned}
 q_a &= \frac{1}{R} \left[6.6781 \times 10^{-3} \nu^{2.70} \right] & 0.0 - 8.6 (\times 10^{12} \text{ Hz)} \\
 q_a &= \frac{1}{R} \left[10.431 - 4.648 (\nu - 8.6)^{1.2682} - 77.67 \right]^{1/3} & 8.6 - 17.0 \text{ "} \\
 q_o &= \frac{1}{R} \left[1.4242 (\nu - 10.2)^{0.6667} \right] & 10.2 - 12.4 \text{ "} \\
 q_o &= \frac{1}{R} \left[12.712 - 7.636 (\nu - 12.4)^{1.1652} - 142.3 \right]^{1/3} & 12.4 - 21.1 \text{ "}
 \end{aligned} \tag{4-39}$$

Na Figura 4 mostramos as curvas $\nu(q)$ para fônons acústicos e ópticos que podem ser construídas pela inversão dos gráficos das funções acima. Elas correspondem a relações de dispersão efetivas que satisfazem à condição (4-38). Para comparação mostramos na Figura 5 as relações correspondentes obtidas por Peckhan

para três direções cristalinas.

As formas de linha foram calculadas através de programas FORTRAN escritos com base nas expressões que resultam de (4-35) e (4-36) para cada uma das nossas transições:

$$\begin{aligned}
 D_{68}(v) &= 28.4 \left[|V_{86}|^2 f(-v) + |V_{8,6}|^2 f(v_{88}, -v) + |V_{76}|^2 f(v_{87}, -v) - \right. \\
 &\quad \left. - |V_{86}|^2 f(v) - |V_{88}|^2 f(v - v_{86}) - |V_{88,}|^2 f(v - v_{8,6}) - |V_{87}|^2 f(v - v_{76}) \right] \\
 D_{68'}(v) &= 28.4 \left[|V_{86}|^2 f(v_{8,8} - v) + |V_{8,6}|^2 f(-v) + |V_{76}|^2 f(v_{8,7} - v) - \right. \\
 &\quad \left. - |V_{8,6}|^2 f(v) - |V_{8,8}|^2 f(v - v_{86}) - |V_{8,8,}|^2 f(v - v_{8,6}) - |V_{8,7}|^2 f(v - v_{76}) \right] \\
 D_{67}(v) &= 28.4 \left[|V_{86}|^2 f(v_{78} - v) + |V_{86}|^2 f(v_{78}, -v) + |V_{76}|^2 f(-v) - \right. \\
 &\quad \left. - |V_{76}|^2 f(v) - |V_{78}|^2 f(v - v_{86}) - |V_{78,}|^2 f(v - v_{8,6}) \right]
 \end{aligned} \tag{4-40}$$

(as expressões das larguras de linha $\Gamma_{68}(v)$, $\Gamma_{68'}(v)$ e $\Gamma_{67}(v)$ são obtidas das anteriores multiplicando-as por π e substituindo as funções $f(x)$ pelas funções $g(x)$). Em (4-40) cada coeficiente $|V_{ij}|^2$ é definido por

$$|V_{ij}|^2 = \sum_Y |V^Y|^2 |T_{ij}^Y|^2$$

e é dado na TABELA II. O fator 28.4 é calculado a partir dos valores de $\hbar$ e da massa do átomo de oxigênio, e com ele os valores de $D_{ij}(v)$ são encontrados em termos da unidade cm^{-1} . Na montagem do programa FORTRAN, cada integral $f(x)$ foi calculada com a divisão da área sob a curva em pequenos retângulos de largura $\Delta v_q = 0.1 \times 10^{12} \text{ Hz}$ e alturas iguais às ordenadas dos pontos sobre a curva correspondentes aos centros da bas. Em virtude da dependência de $f(x)$ com $(v_q - x)^{-1}$, o integrando em cada $f(x)$ sofre uma singularidade em $v_q = x$, passando de valores positivos para negativos, ou vice-versa, fato que nos obrigou a distribuir os pontos centrais das bases em posições simétricas relativamente a $v_q = x$. Sem tal procedimento um destes pontos poderia cair muito próximo de $v_q = x$, fazendo com que a área calculada se apresentasse com valor (positivo ou negativo) bem maior do que o real. No cálculo da intensidade espectral da

luz espalhada consideramos o fator que envolve o tensor Raman igual a 1 e usamos

$$I_{ij}(\nu) = \frac{-\Gamma_{ij}(\nu)}{\{\nu - \nu_{ji} - D_{ij}(\nu)\}^2 + \{\Gamma_{ij}(\nu)\}^2} \quad (4-41)$$

Os valores de ν_{ij} (em unidades 10^{12} Hz) que foram utilizados no cálculo são $\nu_{86} = 9.9$, $\nu_{8'6} = 26.7$ e $\nu_{76} = 27.9$.

A FIGURA 6 é o resultado do cálculo para a primeira e a segunda expressões em (4-40). Juntamos os dois resultados numa única figura para compor todo o espectro que resultaria de uma particular montagem do sistema experimental, no caso a aquela correspondente à excitação de modos E_g (o assunto foi estudado no final do Capítulo III). Na FIGURA 7 mostramos o resultado do cálculo com a terceira expressão (4-40): juntando esta figura com a anterior, comporíamos o espectro que seria levantado com excitação de modos T_{2g} . Para construir a FIG. 6 trabalhamos com $V_T = 0.34 \times 10^{11} \text{ (cm}^{-1}/\text{cm)}$ e buscamos o valor de V_E que possibilitasse simultaneamente o melhor ajuste nas posições dos três máximos desta figura com as dos três que aceitamos como correspondentes nas curvas experimentais disponíveis. Estas curvas aparecem nas FIGURAS 8 e 9, constituindo, ambas, espectros com excitação de modos E_g , portanto válidas apenas para transições $\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_8$ e $\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_8'$. A primeira delas foi levantada por Guha⁽¹⁰⁾, à temperatura $T = 18^\circ \text{K}$, e a segunda por Mon⁽²⁷⁾, à temperatura do nitrogênio líquido. Comparando-as com a FIG. 6, verificamos que não obstante tenhamos conseguido bom ajuste para as posições dos três máximos, persiste uma discrepância quanto à intensidade relativa dos dois máximos em torno de 280 cm^{-1} e 300 cm^{-1} : enquanto no espectro experimental o da direita é menos intenso, no nosso espectro ocorre o contrário. Cabe observar que estes dois máximos são obtidos no cálculo da mesma expressão (4-40) (a primeira), e nesse caso não há interferência da magnitude do fator que envolve o tensor Raman. Já a intensidade do terceiro máximo aparece numa escala em que este fator, tal como no traçado do res

tante da curva, é feito igual a 1. A comparação com as curvas experimentais parece mostrar que os valores do fator nas duas transições, $\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_8$ e $\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_8'$, não são muito diferentes.

O valor de V_E para o qual obtemos uma boa concordância com a relação de intensidade das duas primeiras linhas é $2.8 \times 10^{11} \text{ cm}^{-1}/\text{cm}$ (v. FIGURA 10), mas agora o ajuste nas posições já não é tão bom. Além disso este valor de V_E se encontra fora do erro de 20% com que no Capítulo II ficou determinado $V_E = 2.04 \times 10^{11} (\text{cm}^{-1}/\text{cm})$, o que não acontece com o valor anterior. Aparentemente devemos então buscar uma explicação para a discrepância na relação de intensidade das duas linhas que não seja baseada na escolha de diferentes valores de V_E . Voltaremos a este assunto na parte final do trabalho, onde chegamos às conclusões finais. Por enquanto mencionamos ainda que foi ignorada qualquer explicação em termos do valor de V_T , e isso porque a sua contribuição é bem inferior à de V_E . Na verdade todos os cálculos que foram efetuados com o valor acima de V_T foram também com o valor $V_T = 0.0$, e os resultados permitem dizer que é praticamente indiferente a escolha entre $V_T = 0.34 \times 10^{11} (\text{cm}^{-1}/\text{cm})$ e $V_T = 0.0 (\text{cm}^{-1}/\text{cm})$, o que parece indicar que é razoável a aproximação segundo a qual é desprezado o termo correspondente à contribuição dos modos T_{2g} no Hamiltoniano JT.

A FIGURA 17 apresenta a curva que aparece no cálculo da intensidade espectral para a transição $\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_7$. Ainda tomando o fator que envolve o tensor Raman igual a 1, ela aparece numa escala vertical reduzida cerca de 100 vezes em relação à da FIGURA 6. Isto significa que a linha bastante estreita localizada em 1052 cm^{-1} se apresenta com intensidade cerca de 100 vezes maior do que a das linhas no espectro E_g (FIGURA 6). O fato desta linha não ter sido observada experimentalmente só poderá ser atribuído, entre os fatores aqui considerados, a um valor não significativo do termo que envolve o tensor Raman na transição $\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_7$. Aliás isto seria uma condição envolvendo todas as transições no espectro T_{2g} , pois assim conseguiríamos explicar o fato de que também as linhas correspondendo às transições $\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_8$ e $\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_8'$ não foram observadas neste espectro. Portanto só nos resta a conclusão de que os elementos de matriz do tensor Raman nos espectros T_{2g} é muito menor do que nos espectros E_g , uma situação que até onde estamos informados não é impossível de a contecer.

As aproximações utilizadas nos cálculos acima foram discutidas no decorrer do Capítulo. Basicamente se constituíram nos seguintes pontos: a) consideração, na interação JT, apenas dos vizinhos mais próximos; b) escolha de um espectro contínuo de fônons; c) interrupção do cálculo das funções de Green em segunda ordem e d) exclusão dos níveis T_{2g} e outros com energias mais elevadas no cálculo das funções de Green. Quanto ao primeiro item, ele terá sido responsável por erros certamente inferiores aos que decorreriam da escolha dos valores de V_E e V_T determinados a partir dos resultados de Tucker. A partir do momento que aqui encontramos valores aparentemente mais precisos dos dois coeficientes, poderá tornar-se relevante o estudo da influência dos vizinhos mais distantes. A escolha entre o espectro de fônons que adotamos aqui e o adotado no Capítulo II é de pouca relevância quanto ao cálculo do fator g do duplete r_6 . Naquele cálculo, entretanto, não tivemos problema de singularidade nas integrais que foram introduzidas como aproximação da soma sobre estados vibracionais. Aqui este tipo de problema se apresenta, fazendo com que os valores das integrais correspondentes se tornem bastante sensíveis à escolha dos espectro de fônons. De modo que tem sentido buscar um espectro que se aproxime do real (pelo menos quando consideramos apenas estados de um fônon), e quanto a isso acreditamos que pouca coisa possa ser melhorada com relação ao que fizemos aqui.

Os efeitos da interrupção do cálculo das funções de Green em segunda ordem poderão ser avaliados com os resultados do próximo capítulo, onde os espectros Raman serão levantados a partir dos autovetores do Hamiltoniano JT. Lá também estarão excluídos os níveis T_{2g} e será usado nosso espectro de fônons, possibilitando que a avaliação acima seja efetuada de modo direto. O efeito da exclusão dos estados T_{2g} , através dos quais poderíamos ter contribuição dos fônons A_{1g} , pode ser avaliada com uma análise das funções $f(x)$ e $g(x)$ que aparecem nas expressões dos deslocamentos de linhas ($D_{aa}(\nu)$) e das larguras de linha ($r_{aa}(\nu)$), dadas em (4-35) e (4-36). Os valores de x

aqui considerados variam numa faixa de -1100cm^{-1} a 1100cm^{-1} , enquanto que para os termos, naquelas expressões, correspondentes a estados T_{2g} , eles variariam numa faixa acima de 5000cm^{-1} ou abaixo de -5000cm^{-1} . Um cálculo das integrais $f(x)$ usando as densidades de estados e as relações de dispersão dadas em (4-37) e (4-39) mostra que o valor máximo ocorre para x em torno de 400cm^{-1} , decaindo para valores cerca de 100 vezes menores quando x se aproxima de $\pm 5000\text{cm}^{-1}$. Assim os termos que incluiriam a contribuição dos estados T_{2g} , não obstante viessem a aparecer multiplicados por elementos de matriz dos operadores eletrônicos T^Y , acrescentariam muito pouco a cada $D_{aa'}(\nu)$, podendo ser desprezados. Já as funções $g(x)$ dependem diretamente da densidade de estados vibracionais nos pontos $\nu_q = x$. Uma vez que dentro das nossas aproximações ela é nula para valores negativos de x e valores positivos acima de 703cm^{-1} , os termos excluídos não apareceriam de qualquer forma nas expressões $\Gamma_{aa'}(\nu)$. Portanto a exclusão dos estados T_{2g} nos parece uma boa aproximação.

Finalmente devemos observar que na FIGURA 9 uma das curvas levantadas por Mon refere-se ao espectro Raman de segunda ordem do MgO puro, portanto evidenciando transições vibracionais do sólido. O espectro de primeira ordem, conforme já salientamos, é impossível de ser observado experimentalmente, a não ser que no caso as impurezas Co^{++} estejam presentes, mas então ele conterá também as linhas correspondentes às transições eletrônicas. De qualquer modo a curva de Mon nos permite ver alguma intensidade de luz espalhada em regiões fora das posições em que aqui encontramos as linhas eletrônicas, e isso, mesmo ignorando o que seria o espectro Raman vibracional de primeira ordem, é suficiente para justificar o fato de nossos espectros se apresentarem limpos dos "ruídos" presentes nos espectros experimentais.

CAPÍTULO V

Neste Capítulo vamos procurar diagonalizar diretamente o Hamiltoniano $\mathcal{H}_S = \mathcal{H}_{S_0} + \mathcal{H}_r + \mathcal{H}_{JT}$ considerando, como fizemos até aqui, estados vibracionais com no máximo um fônon. Trabalhando com os autovetores que resultarem do processo de diagonalização, recalcularemos nossos espectros Raman para avaliar até que ponto foram boas as aproximações afetadas no cálculo baseado nas funções de Green. Uma vez que o coeficiente V_T no Hamiltoniano JT é bastante menor do que V_E vamos tomar $V_T=0$ e escrever

$$\mathcal{H}_{JT} = V_E (\tau_\theta Q_\theta + \tau_\epsilon Q_\epsilon). \quad (5-1)$$

Sem tal aproximação, as matrizes que teríamos para diagonalizar seriam de ordem muito superior às daquelas com que efetivamente vamos trabalhar, o que nos colocaria diante de limitações na capacidade e no tempo de uso de computador e aumentaria demasiadamente nosso próprio trabalho. De qualquer modo é possível fazer $V_T=0$ nos cálculos anteriores e assim conseguir condições de comparação dos dois métodos. Como o número total de fônons, mesmo para um cristal macroscopicamente pequeno, é muito grande, vamos nos limitar a considerar só um número pequeno de modos vibracionais, escolhendo as constantes de acoplamento de cada um destes modos com o Cobalto de forma que representem adequadamente todo o espectro de fônons. No que segue discutiremos como fazer esta escolha.

Para exprimir (5-1) em termos de operadores de criação e destruição de fônons, devemos usar

$$Q_Y = i \sqrt{\frac{\hbar}{2Nm_0}} \sum_{\vec{q}s} \frac{1}{\sqrt{w_{\vec{q}s}}} T_{\vec{q}s}^Y (a_{\vec{q}s} - a_{\vec{q}s}^\dagger) \quad (5-2)$$

onde os $T_{\vec{q}s}^Y$ estão relacionados com os autovetores da matriz dinâmica da rede. Para simplificar o cálculo, vamos substituir os elementos de matriz de (5-1) por médias adequadas que nos permitam usar a relação de Koloskova e Kochelaev (cf. (2-34)) para simplificar ainda mais os cálculos. Tomaremos

$$\langle n | \mathcal{H}_{JT} | n' \rangle = V_E (\tau_\theta \sqrt{\langle n | Q_\theta | n' \rangle^2} + \tau_\epsilon \sqrt{\langle n | Q_\epsilon | n' \rangle^2}) \quad (5-3)$$

onde $|n\rangle$ e $|n'\rangle$ são autoestados de $\mathcal{H}_r$ na representação de número de fônons. Para usar (5-3) precisaremos calcular

$$|\langle n | Q_Y | n' \rangle|^2 = \frac{\hbar}{2Nm_0} \sum_{\vec{q}s} \sum_{\vec{q}'s'} \frac{T_{\vec{q}s}^Y T_{\vec{q}'s'}^{*Y}}{w_{\vec{q}s} w_{\vec{q}'s'}} \langle n' | a_{\vec{q}s}^\dagger - a_{\vec{q}s} | n \rangle \langle n | a_{\vec{q}'s'}^\dagger - a_{\vec{q}'s'} | n' \rangle. \quad (5-4)$$

Na representação usada para $|n\rangle$ e $|n'\rangle$ e para cada fônon $\vec{q}s$ haverá apenas um termo da soma sobre $\vec{q}'$ e s' diferente de zero e para este termo teremos $\vec{q}' = \vec{q}$ e $s' = s$. Então

$$|\langle n | Q_Y | n' \rangle|^2 = \frac{\hbar}{2Nm_0} \sum_{\vec{q}s} \frac{1}{w_{\vec{q}s}} |T_{\vec{q}s}^Y|^2 |\langle n | a_{\vec{q}s}^\dagger - a_{\vec{q}s} | n' \rangle|^2 \quad (5-5)$$

Nos nossos estados com no máximo um fônon, $|n\rangle$ ou $|n'\rangle$ será o "vácuo" (que representaremos por $|0\rangle$) e o outro estado poderá ser representado por $|\{n_{\vec{q}s}\}\rangle$, só que $n_{\vec{q}s}$ será diferente de zero (e igual a 1) apenas para determinado $\vec{q}$ e determinado s . Nesse caso sobrarão apenas um termo da soma em (5-5), o qual corresponderá a determinada frequência w . Para reduzir o problema, substituiremos todos os estados $|n\rangle = |\{n_{\vec{q}s}\}\rangle$ correspondentes a um mesmo w por um número reduzido de estados $|\tilde{n}\rangle = |\{n_v(w)\}\rangle$, onde v toma só uns poucos valores que serão discutidos mais abaixo, e somente os valores $n_v(w) = 0, 1$ serão considerados nos nossos cálculos. Para poder fazer esta redução redefiniremos os elementos de matriz do seguinte modo

$$|\langle \tilde{n} | Q_Y | \tilde{n}' \rangle|^2 = \frac{\hbar}{2Nm_0} \sum_{\vec{q}s}' \frac{|T_{\vec{q}s}^Y|^2}{w} |\langle \tilde{n} | a_{v\vec{q}s}^\dagger - a_{v\vec{q}s} | \tilde{n}' \rangle|^2 \quad (5-6)$$

onde a linha (') no somatório indica que a soma deve ser efetuada sobre os vetores de onda e polarizações correspondentes à frequência w , e $a_{v\vec{q}s}^\dagger$ e $a_{v\vec{q}s}$ são operadores de criação e destruição associados ao número reduzido de estados $|\tilde{n}\rangle$. É claro que a expressão anterior será muito mais fácil de calcular se w independe da direção de $\vec{q}$ e da polarização s : esta aproximação será feita em nosso cálculo.

Para identificar o sub-índice v na representação $|\{n_v(w)\}\rangle$ devemos nos lembrar de que, dado um vetor de onda $\vec{q}$, todos os que forem obtidos a partir dele pelas operações de simetria do grupo O_h (o grupo de simetria do cristal) corresponderão a iguais frequências w . Assim, como estamos tratando com estados vibracionais de no máximo um fônon, podemos originar uma representação para estes estados com degenerescência igual à ordem do grupo O_h . Em particular é possível escolher a representação em que os estados vibracionais se transformem como as representações irredutíveis de

0_h , bastando para isso que tomemos, para cada frequência w , combinações lineares dos operadores $a_{\vec{q}s}$ que se transformem como parceiros de cada representação irredutível. Desse modo introduzimos um número reduzido de operadores $a_{\Gamma}(w)$ e $a_{\Gamma}^{\dagger}(w)$ e então os estados vibracionais serão especificados na forma $|\{n_{\Gamma}(w)\}\rangle$, ou seja, pela indicação do número de fônons presentes na rede para cada parceiro Γ de cada representação irredutível e para cada frequência w . Este número, com efeito, somente será diferente de zero (e igual a 1) para determinado par Γw . No caso da expressão (5-6) bastará tomar $\Gamma=\gamma$, de modo que os operadores resultantes, $a_{\theta}(w)$ e $a_{\varepsilon}(w)$, atuando sobre o estado $|\tilde{n}'\rangle=|0\rangle$, dêem origem aos apropriados estados de um fônon que participam do acoplamento JT (lembramos que estamos ignorando o acoplamento JT em que estiverem envolvidos os modos T_{2g} e A_{1g}). Deste modo todos os fônons $\vec{q}s$ de frequência w serão descritos por um único par de fônons Γw .

Dado que a frequência w varia de forma contínua, a matriz que é originária de (5-6) pelo cálculo entre diferentes estados $|\tilde{n}\rangle$ e $|\tilde{n}'\rangle$ terá ordem infinita mesmo se tratando de estados de um fônon. Em outras palavras, o espaço que resulta do produto direto entre os sub-espços das funções eletrônicas e das vibracionais terá dimensão infinita, de modo que para diagonalizar a matriz de $\mathcal{H}_{JT}$ nesta representação teremos ainda que introduzir algum outro procedimento capaz de reduzi-la a uma ordem finita. Faremos isto dividindo o intervalo de variação de w em certo número de sub-intervalos (n) e então passaremos a especificar os estados vibracionais por $|\{n_{\Gamma}(w_j)\}\rangle$, com j variando de 1 até n . O resultado será idêntico se trabalharmos com $2n$ operadores $a_{\Gamma}(w_j)$ e $a_{\Gamma}^{\dagger}(w_j)$, ou simplesmente $a_{\Gamma j}$ e $a_{\Gamma j}^{\dagger}$. Nesse caso obtemos, no lugar de (5-6), a expressão

$$|\langle \tilde{n} | Q_Y | \tilde{n}' \rangle|^2 = \frac{\hbar}{2Nm_0} \sum_{\vec{q}s} \frac{|\vec{T}_{\vec{q}s}^Y|^2}{w} |\langle \tilde{n} | a_{\gamma j} - a_{\gamma j}^{\dagger} | \tilde{n}' \rangle|^2 \quad (5-7)$$

onde agora a linha no somatório convencionada que a soma deve ser efetuada sobre os vetores de onda e polarizações que correspondam a todas as frequências no sub-intervalo de largura Δw_j que contenha a frequência w_j do estado de um fônon $|\tilde{n}\rangle$ (ou $|\tilde{n}'\rangle$); lembramos que tomamos $|\tilde{n}\rangle$ (ou $|\tilde{n}'\rangle$) como o vácuo $|0\rangle$ da rede. Para calcular aproximadamente (5-7) substituiremos a soma em $\vec{q}$ pela integral, introduzindo a densidade de estados $V/8\pi^3$; na soma sobre $\vec{q}$ e s para cada $|\vec{q}|=q$ fixo podemos utilizar a relação (2-34) e obter, no j -ésimo sub-intervalo:

$$|\langle \tilde{n} | Q_Y | \tilde{n}' \rangle|^2 = \sum_j \left[\frac{\hbar}{2Nm_0} \frac{V}{2\pi^2} \int_{\Delta\omega_j} \left(1 - \frac{1}{2Rq} \sin 2Rq \right) \frac{q^2 dq}{w} \right] |\langle \tilde{n} | a_{Yj} - a_{Yj}^+ | \tilde{n}' \rangle|^2 \quad (5-8)$$

O índice i decorre do fato de que a relação (2-34) vale separadamente para fônons acústicos e ópticos na aproximação por nos usada com respeito à polarização dos fônons, de modo que a expressão deve ser somada para incluir as duas contribuições. A integral se estende para cada j ao intervalo de frequência $\Delta\omega_j$, e usando a relação $(V/2\pi^2)q^2 dq = \rho_i(w)dw$, o teorema do valor médio permite substituir $\int f(w)\rho_i(w)dw$ por $f(w_j)\rho_i(w_j)\Delta\omega_j$, onde $f(w)$ deve ser uma função contínua de w , $\Delta\omega_j$ é a largura do j -ésimo sub-intervalo e w_j é um ponto que pertence a $\Delta\omega_j$. De (5-8) resulta então a expressão

$$|\langle \tilde{n} | Q_Y | \tilde{n}' \rangle|^2 = \frac{\hbar}{2Nm_0} \sum_j \left(1 - \frac{\sin 2Rq}{2Rq} \right) \frac{\rho_i(w_j)}{w_j} |\langle \tilde{n} | a_{Yj} - a_{Yj}^+ | \tilde{n}' \rangle|^2 \Delta\omega_j. \quad (5-9)$$

Sem embargo, a expressão $\rho_i(w)$ que será utilizada em cada caso dependerá da escolha do espectro de fônons e da frequência do único fônon no estado $|\tilde{n}\rangle$ (supondo que $|\tilde{n}'\rangle = |0\rangle$). Nas regiões de frequência onde, de acordo com o espectro escolhido, só existam fônons acústicos ou ópticos, deverá ser usada a expressão $\rho_i(w) = \rho_a(w)$ ou $\rho_i(w) = \rho_o(w)$ correspondente. Nas regiões onde haja as duas contribuições devemos somar duas expressões como (5-9), uma com a densidade de estados para fônons acústicos e a outra com a densidade de estados para os fônons ópticos. Com isso em mente podemos ignorar o índice i em (5-9), e substituindo esta expressão em (5-3) chegamos ao Hamiltoniano reduzido:

$$\mathcal{H}_{JT} = i \sum_{Yj} \sqrt{\hbar V_E^2 \left(1 - \frac{\sin 2Rq}{2Rq} \right) \frac{\rho(w_j)}{2Nm_0 w_j} \Delta\omega_j} T_Y (a_{Yj} - a_{Yj}^+). \quad (5-10)$$

O termo nesta expressão que envolve a raiz quadrada tem dimensão de energia e vamos aqui representá-la por $E_0(w)$, de modo que podemos escrever

$$\mathcal{H}_{JT} = i \sum_{Yj} E_0(w_j) T_Y (a_{Yj} - a_{Yj}^+). \quad (5-11)$$

No caso do Hamiltoniano da rede e com o objetivo de

estudar a interação JT, vamos substituir todos os modos vibracionais pelo número reduzido deles que consideramos acima. e então podemos escrever

$$\mathcal{H}_r = \sum_{Yj} \hbar \omega_j a_{Yj}^+ a_{Yj} = \sum_j \hbar \omega_j (a_{\theta j}^+ a_{\theta j} + a_{\varepsilon j}^+ a_{\varepsilon j}). \quad (5-12)$$

A energia vibracional $E_r(w) = \hbar \omega$ pode ser comparada agora com $E_0(w)$ para que tentemos justificar o uso da teoria das perturbações feito no Capítulo II. Fixemo-nos no que ocorre com os modos acústicos, já que o problema aparece na região de baixas frequências. Isto é, tomemos, como no Capítulo II, $\rho(w) = (NR^3/\pi^2 c^3) w^2$, expressão na qual as diversas quantidades foram definidas naquele capítulo. Uma vez que a relação de dispersão então considerada, $w = qc$, é suficientemente simples, poderíamos calcular a integral em (5-8) para ter uma estimativa da energia $E_0(w_j)$. Mas como naquele capítulo não importava o problema da dimensão de matriz, cada intervalo de integração em (5-8) teria largura Δw_j tendendo a zero, o que significa que efetivamente a integral não precisa ser calculada. Nesse caso podemos escrever

$$\frac{E_0(w)}{E_r(w)} = \sqrt{\frac{R^3 V_E^2}{2 \hbar \pi^2 m_0 c^3} \left(1 - \frac{c}{2Rw} \sin \frac{2Rw}{c}\right) \frac{\Delta w}{w}} = 0.3 \sqrt{\left(1 - \frac{\sin u}{u}\right) \frac{\Delta u}{u}} \quad (5-13)$$

onde substituímos os valores numéricos das diversas quantidades e tomamos $u = 2Rw/c$. Para $u \rightarrow 0$ podemos expandir $\sin u$ em torno do valor $u=0$ e reter termos de no máximo terceira ordem, restando com isso $1 - \sin u/u = u^2/6$. Substituindo em (5-13) verificamos que, independentemente do tamanho de Δw , a expressão tende a zero quando $u \rightarrow 0$, isto é, quando $w \rightarrow 0$. Por outro lado para estimar a validade do cálculo de perturbação podemos integrar $(E_0(w)/E_r(w))^2$, nesse caso tomando $\Delta w \rightarrow dw$. Obtemos

$$0.09 \left[\sin u/u + \int_0^x (1 - \cos u)/u \, du \right] \frac{2Rw_c}{c}$$

onde w_c é uma frequência de corte. Usando $\int_0^x (1 - \cos u)/u \, du = \gamma + \ln x - \text{Ci}(x)$, onde agora $\gamma = 0.577$ é a constante de Euler e $\text{Ci}(x)$ é um coseno integral, obtemos

$$0.09 \left[\sin D/D + \gamma - 1 + \ln D - \text{Ci}(D) \right] \quad (D = 2Rw_c/c)$$

Usando $\int_0^x \rho(w) dw = 2N$, encontramos $D = 2\sqrt[3]{3\pi^2} \sim 8$, e com $\text{Ci}(x) = \sin x/x + O(x^{-2})$, temos, aproximadamente, $0.1(\gamma - 1 + \ln(8)) = 0.16$. Esta estimativa corresponderá ao valor de $(E_0/\hbar \omega_0)^2$ se um único modo vibracional de frequência w_0 fosse considerado:

Juntando (5-12) com (5-11) e introduzindo a parte que se refere aos estados eletrônicos, o Hamiltoniano do sistema pode ser escrito como

$$\mathcal{H}_s = \sum_{\Gamma} E_{\Gamma} B_{\Gamma}^{\dagger} B_{\Gamma} + \sum_{Yj} \hbar \omega_j a_{Yj}^{\dagger} a_{Yj} + i \sum_{Yj} \sum_{\Gamma\Gamma'} E_0(w_j) \langle \tau_Y \rangle_{\Gamma\Gamma'} B_{\Gamma}^{\dagger} B_{\Gamma'} (a_{Yj} - a_{Yj}^{\dagger}). \quad (5-14)$$

Como antes, referir-nos-emos a cada sub-sistema $\text{Co}^{++}:\text{MgO}$ como sendo formado pelo conjunto de uma impureza com a rede; o sistema propriamente dito será constituído, em cada instante, por um número de tais sub-sistemas igual ao número de impurezas na rede. Se descrevermos cada sub-sistema por um simples produto de funções eletrônicas e vibracionais, o operador $\mathcal{H}_s$ terá ou elementos de matriz na diagonal, cada um deles obtido da soma dos dois primeiros termos de (5-14), ou elementos fora da diagonal, obtidos com o terceiro termo de (5-14). Supondo uma única impureza e trabalhando com estados vibracionais de no máximo um fônon, os elementos na diagonal serão as energias $E_{\Gamma} + \hbar \omega_j$ e os elementos fora da diagonal serão $i E_0(w_j) \langle \tau_Y \rangle_{\Gamma\Gamma'}$. Estes últimos só existirão nas posições que acoplam o estado vibracional $|0\rangle$ com os estados de um fônon, ou seja, nas posições que definem, para cada frequência w_j , uma sub-matriz de ordem igual ao número de estados eletrônicos. Então, sendo n o número de intervalos em que dividimos a região de variação de w , teremos um número de tais sub-matrizes na primeira linha ou coluna da nossa matriz igual a $(n+1)$. A afirmação de que só vão existir elementos que acoplam o estado $|0\rangle$ com estados de um fônon implicará em dizer que só teremos elementos de matriz não nulos na primeira linha e na primeira coluna de tais sub-matrizes. A matriz completa será, com efeito, hermitiana.

Uma vez que são doze os estados eletrônicos (quatro estados r_8 , quatro r'_8 , dois estados r_6 e dois r_7), cada sub-matriz das que nos referimos acima terá ordem 12×12 . A matriz completa terá ordem $12(n+1)$. Todavia, calculando elementos de matriz de $\mathcal{H}_{JT}$ entre os doze estados eletrônicos, constatamos que existe uma sub-matriz envolvendo apenas os estados que na TABELA I designamos por $|-a\rangle$, $|3b\rangle$, $|-b\rangle$, $|3\beta\rangle$, $|- \beta\rangle$ e $|- \alpha\rangle$ e outra envolvendo apenas os estados $|a\rangle$, $|-3b\rangle$, $|b\rangle$, $|-3\beta\rangle$, $|\beta\rangle$

e $|\alpha\rangle$. Utilizando esta propriedade reduzimos a ordem da matriz que temos de diagonalizar para $6(n+1)$, nesse caso restando uma dupla degenerescência para cada autovalor que for obtido. Trabalharemos com matrizes ainda menores se em vez de descrevermos cada sub-sistema por um simples produto de funções eletrônicas e vibracionais utilizarmos combinações lineares de tais produtos que se transformem como representações irredutíveis do grupo O_h . Trata-se então de reduzir o produto direto do sub-espaço das funções eletrônicas com o sub-espaço das funções vibracionais por meio dos coeficientes de acoplamento do grupo O_h , assim originando um conjunto de funções vibroeletrônicas que são diferentes do conjunto A do Capítulo III porque no caso presente trabalhamos com grupo discreto de estados vibracionais.

Lembre-mo-nos que ao escrever $\mathcal{H}_{JT}$ na forma (5-11) teremos, para cada frequência w_j , dois estados vibracionais de generados: um em que $n_\theta(w_j)=1$ e $n_\epsilon(w_j)=0$ e outro em que $n_\theta(w_j)=0$ e $n_\epsilon(w_j)=1$. Estes estados são parceiros da representação irredutível Γ_3 , enquanto o estado fundamental, tendo $n_\theta(w_j)=0$ e $n_\epsilon(w_j)=0$, pertence à representação irredutível Γ_1 . Assim, caso considerássemos todo intervalo de variação de w como um único intervalo, de modo que $n=1$, trabalharíamos com uma matriz de ordem 18, envolvendo o produto de cada um dos seis estados eletrônicos a que podemos nos restringir com os três estados vibracionais $|n_\theta, n_\epsilon\rangle = |0,0\rangle$, $|n_\theta, n_\epsilon\rangle = |1,0\rangle$ e $|n_\theta, n_\epsilon\rangle = |0,1\rangle$. A TABELA III é a matriz Hamiltoniana que construímos com estes estados vibracionais e com o primeiro dos dois conjuntos de seis estados eletrônicos mencionados atrás. A matriz foi construída a partir da expressão (5-14). Buscando agora um conjunto de estados vibroeletrônicos consideremos o produto direto das representações irredutíveis Γ_6 , Γ_7 , Γ_8 e Γ_8' , de acordo com as quais se transformam nossos estados eletrônicos, com as representações irredutíveis Γ_1 e Γ_3 , de acordo com as quais se transformam nossos estados vibracionais:

$$\begin{array}{ll}
 \Gamma_6 \times \Gamma_1 = \Gamma_6^1 & \Gamma_6 \times \Gamma_3 = \Gamma_8^3 \\
 \Gamma_7 \times \Gamma_1 = \Gamma_7^1 & \Gamma_7 \times \Gamma_3 = \Gamma_8^4 \\
 \Gamma_8 \times \Gamma_1 = \Gamma_8^1 & \Gamma_8 \times \Gamma_3 = \Gamma_6^2 + \Gamma_7^2 + \Gamma_8^5 \\
 \Gamma_8' \times \Gamma_1 = \Gamma_8^2 & \Gamma_8' \times \Gamma_3 = \Gamma_6^3 + \Gamma_7^3 + \Gamma_8^6
 \end{array} \tag{5-15}$$

Como sō precisamos contar metade dos estados eletrônicos, ficaremos com três estados Γ_6 , que designaremos $|-A^1\rangle$, $|-A^2\rangle$ e $|-A^3\rangle$, três estados Γ_7 , que designaremos $|-C^1\rangle$, $|-C^2\rangle$ e $|-C^3\rangle$ e doze estados Γ_8 , que designaremos $|3B^1\rangle$, $|3B^2\rangle$, $|3B^3\rangle$, $|3B^4\rangle$, $|3B^5\rangle$ e $|3B^6\rangle$, $|-B^1\rangle$, $|-B^2\rangle$, $|-B^3\rangle$, $|-B^4\rangle$, $|-B^5\rangle$ e $|-B^6\rangle$. Como estes estados tem as propriedades de simetria de O_h e como $\mathcal{H}_{JT}$ se transforma como a representação irredutível A_{1g} , sō teremos elementos de matriz envolvendo estados dentro de cada um dos três grupos, e assim da matriz 18×18 ficaremos com duas 3×3 e uma 12×12 . A redução da ordem da matriz que temos de diagonalizar é a grande vantagem do uso dos estados vibroeletrônicos com as propriedades de simetria do grupo O_h . A TABELA IV apresenta a matriz de $\mathcal{H}_{JT}$ envolvendo os novos estados, e nela constatamos que a matriz 12×12 é constituída por duas submatrizes, uma delas envolvendo apenas os estados $|3B^n\rangle$ e a outra envolvendo apenas os estados $|-B^n\rangle$. Uma vez que as duas são idênticas será suficiente resolver uma única delas, sendo necessário lembrar que então os autovalores correspondentes ficarão quatro vezes degenerados. A seguir escrevemos os novos estados em termos dos estados $|-a00\rangle$, $|-b10\rangle$, $|-b01\rangle$, etc, usando os coeficientes de acoplamento do grupo O_h :

$$\begin{aligned}
 |-A^1\rangle &= |-a00\rangle & |-C^1\rangle &= |-\alpha 00\rangle \\
 |-A^2\rangle &= (|-b10\rangle + |3b01\rangle)/\sqrt{2} & |-C^2\rangle &= (|3b10\rangle - |-b01\rangle)/\sqrt{2} \\
 |-A^3\rangle &= (|-\beta 10\rangle + |3\beta 01\rangle)/\sqrt{2} & |-C^3\rangle &= (|3\beta 10\rangle - |-\beta 01\rangle)/\sqrt{2} \\
 |3B^1\rangle &= |3b00\rangle & |-B^1\rangle &= |-b00\rangle \\
 |3B^2\rangle &= |3\beta 00\rangle & |-B^2\rangle &= |-\beta 00\rangle \\
 |3B^3\rangle &= |-a01\rangle & |-B^3\rangle &= |-a10\rangle \\
 |3B^4\rangle &= (|3b10\rangle + |-b01\rangle)/\sqrt{2} & |-B^4\rangle &= (-|-b10\rangle + |3b01\rangle)/\sqrt{2} \\
 |3B^5\rangle &= (|3\beta 10\rangle + |-\beta 01\rangle)/\sqrt{2} & |-B^5\rangle &= (-|-\beta 10\rangle + |3\beta 01\rangle)/\sqrt{2} \\
 |3B^6\rangle &= |-\alpha 01\rangle & |-B^6\rangle &= |-\alpha 10\rangle.
 \end{aligned} \tag{5-16}$$

Se dividíssemos o intervalo de variação de w em dois ou mais sub-intervalos trabalharíamos com expressões obtidas das anteriores por mero processo de generalização. Por exemplo, com duas frequências teremos um estado vibracional Γ_1 , $|0000\rangle$,

e dois pares de estados Γ_3 : $|0100\rangle$, $|1000\rangle$, $|0010\rangle$ e $|0001\rangle$. Teríamos agora que diagonalizar duas matrizes 5×5 , uma envolvendo estados Γ_6 e a outra envolvendo estados Γ_7 , e duas matrizes idênticas de ordem 10×10 , ambas envolvendo estados vibroeletônicos de simetria Γ_8 . Os novos estados ficariam definidos por expressões semelhantes a (5-16), apenas com acréscimo dos números de ocupação $n_h(w_2)$ e $n_e(w_2)$ correspondentes à nova frequência. Por exemplo:

$$\begin{aligned} | -A^1 \rangle &= | -a0000 \rangle \\ | -A^2 \rangle &= (| -b1000 \rangle + | 3b0100 \rangle) / \sqrt{2} \\ | -A^4 \rangle &= (| -b0010 \rangle + | 3b0001 \rangle) / \sqrt{2} \\ | -B^{10} \rangle &= | -\alpha 0001 \rangle. \end{aligned} \quad (5-17)$$

A TABELA V mostra a matriz 10×10 envolvendo os estados $|3B^n\rangle$ e permite ver, por comparação com a TABELA IV, como ela se apresenta modificada em relação à matriz 6×6 correspondente a uma única frequência. Da mesma forma pode-se passar das duas matrizes 3×3 para as novas matrizes 5×5 .

Buscando uma estimativa do que acontece quando passamos a considerar estados vibracionais com mais de um fônon, procuramos diagonalizar no caso de duas frequências não só a matriz envolvendo estados tendo no máximo um único fônon mas também aquela que inclui os estados vibracionais de dois fônons. A comparação dos resultados nos permitirá inferir conclusões quanto às consequências da inclusão dos novos estados nas situações com maior número de frequências. Para construir as funções vibroeletônicas com estados de dois fônons consideremos inicialmente uma única frequência. Os estados vibracionais podem agora ser representados por $|00\rangle$, $|10\rangle$, $|01\rangle$, $|20\rangle$, $|02\rangle$ e $|11\rangle$. Os três primeiros já satisfazem a propriedades de simetria, enquanto que com os três últimos podemos construir combinações lineares que satisfaçam tais propriedades:

$$\begin{aligned} \psi_1 &= (|20\rangle + |02\rangle) / \sqrt{2} \\ \psi_3^0 &= (- |20\rangle + |02\rangle) / \sqrt{2} \\ \psi_3^e &= |11\rangle \end{aligned} \quad (5-18)$$

A primeira delas se transforma como A_{1g} e as duas últimas se transformam como parceiros de E_g . Na verdade teríamos uma quarta combinação linear transformando-se com A_{2g} , o que seria consistente com o fato da representação para estados de dois fônons poder ser construída pelo produto direto de representações para estados de um fônon, ou seja, pelo produto direto, no caso, de duas representações irredutíveis E_g . As combinações lineares (5-18) mais a quarta exprimiriam a redução de tal produto através de coeficientes de acoplamento de O_h . No que se segue vamos formar combinações lineares de produtos dos novos estados vibracionais com os estados eletrônicos que tenham as propriedades de simetria de Γ_6 , Γ_7 e Γ_8 , e como a representação irredutível A_{2g} não toma parte nestas combinações, podemos ignorar o estado vibracional correspondente. Os estados vibroeletrônicos resultantes serão, além daqueles já apresentados em (5-16), os seguintes:

$$\begin{aligned}
 |-A^4\rangle &= (|-a_{20}\rangle + |-a_{02}\rangle)/\sqrt{2} \\
 |-A^5\rangle &= (-|-b_{20}\rangle + |-b_{02}\rangle + \sqrt{2}|3b_{11}\rangle)/2 \\
 |-A^6\rangle &= (-|-\beta_{20}\rangle + |-\beta_{02}\rangle + \sqrt{2}|3\beta_{11}\rangle)/2 \\
 |-C^4\rangle &= (|-\alpha_{20}\rangle + |-\alpha_{02}\rangle)/\sqrt{2} \\
 |-C^5\rangle &= (-|3b_{20}\rangle + |3b_{02}\rangle - \sqrt{2}|-b_{11}\rangle)/2 \\
 |-C^6\rangle &= (-|3\beta_{20}\rangle + |3\beta_{02}\rangle - \sqrt{2}|-\beta_{11}\rangle)/2 \\
 |3B^7\rangle &= (|3b_{20}\rangle + |3b_{02}\rangle)/\sqrt{2} \\
 |3B^8\rangle &= (|3\beta_{20}\rangle + |3\beta_{02}\rangle)/\sqrt{2} \\
 |3B^9\rangle &= |-a_{11}\rangle \\
 |3B^{10}\rangle &= (-|3b_{20}\rangle + |3b_{02}\rangle + \sqrt{2}|-b_{11}\rangle)/2 \\
 |3B^{11}\rangle &= (-|3\beta_{20}\rangle + |3\beta_{02}\rangle + \sqrt{2}|-\beta_{11}\rangle)/2 \\
 |3B^{12}\rangle &= (-|-\alpha_{20}\rangle + |-\alpha_{02}\rangle)/\sqrt{2}
 \end{aligned} \tag{5-19}$$

Os estados $|-B^n\rangle$ podem ser generalizados a partir de (5-16) de forma semelhante. Constatamos que para uma única frequência teremos duas matrizes 6×6 , uma envolvendo estados Γ_6 e a outra envolvendo estados Γ_7 , e duas matrizes idênticas de ordem $12 \times$

12 envolvendo estados r_8 . A TABELA VI mostra as duas matrizes r_6 e r_7 que são obtidas com estados de dois fônons numa única frequência.

Para duas frequências teremos não apenas a mera duplicação dos estados em (5-19) - caso em que chegamos aos novos estados de forma semelhante $\tilde{a}$ que passamos de (5-16) para (5-17) - mas também os estados em que os dois fônons se apresentam em frequências diferentes. Por exemplo, no caso dos estados vibroeletônicos r_6 , além dos onze que resultam da duplicação dos cinco últimos estados correspondentes em (5-19) (o estado $|-A^1\rangle$ não duplica, ficando na forma $|-a0000\rangle$), teremos ainda os estados:

$$\begin{aligned} |-A^{13}\rangle &= (|-a1010\rangle + |-a0101\rangle) / \sqrt{2} \\ |-A^{14}\rangle &= (-|-b1010\rangle + |-b0101\rangle + |3b1001\rangle + |3b0110\rangle) / 2 \\ |-A^{15}\rangle &= (-|-b1010\rangle + |-b0101\rangle + |3b1010\rangle + |3b0101\rangle) / 2. \end{aligned} \quad (5-20)$$

Desse modo passamos para uma matriz de ordem 14x14 envolvendo os estados r_6 . De modo semelhante obtemos uma matriz também de ordem 14x14 para os estados r_7 e outra de ordem 28x28 para os estados r_8 . Se tomássemos três frequências distintas em vez de duas, trabalharíamos com duas matrizes 25x25, uma para os estados r_6 e outra para r_7 , e uma terceira de ordem 50x50 para os estados r_8 . Este talvez fosse o número máximo de frequências com que obteríamos matrizes de ordem que permitisse diagonalização em computador sob circunstância, digamos, não especiais, mas o trabalho manual de qualquer forma seria bastante demorado. Nos limitaremos às duas frequências não apenas para evitar o excesso de trabalho manual, mas também por outras duas razões: podemos atribuir igual peso aos fônons acústicos e ópticos, colocando todos de um tipo numa única frequência e todos do outro tipo em outra frequência, e sobretudo mostraram-se suficientes as duas frequências para permitir conclusões válidas em situações mais gerais.

Portanto, para estados de um fônon ficamos diante de duas matrizes 5x5 e uma de ordem 10x10 e para estados de dois fônons ficamos diante de duas matrizes 14x14 e uma de or-

dem 30x30. Todas elas foram montadas com uso do Hamiltoniano (5-14), dentro de programas FORTRAN nos quais é chamada uma sub-rotina apropriada para os cálculos da diagonalização. No caso de estados com no máximo um fônon sô temos elementos de matriz $\mathcal{H}_{JT}$ acoplando o estado $|0\rangle$ com estados de um fônon. Todos os fônons acústicos foram considerados na frequência que corresponde ao primeiro pico da curva de Peckhan⁽¹⁵⁾ e todos os ópticos na que corresponde ao segundo pico da mesma curva. As duas frequências equivalem às energias de 285cm^{-1} e 410cm^{-1} , respectivamente. Visto que sô existe um tipo de fônon em cada frequência, os elementos de matriz de $\mathcal{H}_{JT}$ (cf. 5-10) são calculados separadamente para fônons acústicos e ópticos, em cada caso com a curva $\rho(w)$ correspondente. Todavia basta nos dois casos tomar $\rho(w)\Delta w = 3N$, isto é, considerar que na presente situação o produto $\rho(w)\Delta w$ é igual ao número de modos acústicos ou ópticos. A energia $E_0(w)$ fica dada por

$$E_0(w_j) = \sqrt{\frac{3(\hbar V_E)^2}{2m_0\hbar w_j} \left(1 - \frac{\sin 2Rq}{2Rq}\right)} \quad (5-21)$$

onde deve ser substituído o valor de q correspondente à frequência w_j conforme a relação de dispersão apropriada. Podemos usar as relações de dispersão consistentes com o espectro de Peckhan, dadas em (4-39). Qualquer uma das duas primeiras relações fornecerá o valor de q_a a partir do valor $v_a = 285\text{cm}^{-1} \cdot c = 8.6 \times 10^{12}\text{Hz}$; da mesma forma, qualquer uma das duas últimas fornecerá o valor de q_o a partir do valor $v_o = 410\text{cm}^{-1} \cdot c = 12.4 \times 10^{12}\text{Hz}$. Já os elementos de matriz de T_θ e T_E entre os nossos estados eletrônicos são encontrados na TABELA III.

Quando incluímos estados com dois fônons passamos a ter elementos de matriz de $\mathcal{H}_{JT}$ acoplando estados de um fônon com estados de dois fônons. Se os dois fônons tiverem a mesma frequência, a expressão (5-21) parecerá no elemento de matriz multiplicada por $\sqrt{2}$. Se os dois fônons tiverem frequências diferentes, uma delas será igual à do estado de um fônon, e a outra deverá ser considerada na expressão (5-21), a qual aparecerá sem modificação no elemento de matriz correspondente.

Montadas as duas matrizes 5x5 e a matriz 10x10, os resultados da diagonalização foram comparados com os obtidos das duas matrizes 15x15 e da matriz 30x30. Em ambos os casos fixamo-nos nos autovetores Γ_6 , Γ_7 , Γ_8

e Γ'_8 com menor mistura da parte vibracional com a eletrônica, isto é, fixamo-nos, para cada simetria, na combinação linear de estados vibroeletrônicos em que o coeficiente do termo $|x0000\rangle$ é máximo. Este termo é $|-a0000\rangle$, $|-a0000\rangle$, $|3b0000\rangle$ ou $|3\beta0000\rangle$ nos casos das simetrias Γ_6 , Γ_7 , Γ_8 ou Γ'_8 , respectivamente. Tais autovetores que resultaram do cálculo com no máximo um fônon tiveram autvalores -24cm^{-1} , 315cm^{-1} , 1012cm^{-1} e 1115cm^{-1} , respectivamente para os estados Γ_6 , Γ_8 , Γ'_8 e Γ_7 . No caso de estados com no máximo dois fônons estes autovalores foram, respectivamente, -25cm^{-1} , 311cm^{-1} , 996cm^{-1} e 1094cm^{-1} , e se apresentaram com grau de mistura de estados eletrônicos e vibracionais, nos autovetores correspondentes, maior do que no caso anterior. Uma vez que os valores experimentais das separações dos níveis Γ_8 e Γ'_8 para Γ_6 podem ser considerados como 305cm^{-1} e 935cm^{-1} , verificamos que a inclusão dos estados de dois fônons, embora aparentemente pouco significativa, aproximam ainda mais nossos resultados dos experimentais. Por outro lado o aumento da mistura de estados (observada pela diminuição do coeficiente do termo $|x0000\rangle$ em cada autovetor) quando passamos a incluir estados de dois fônons, significa um alargamento da linha que descreve a distribuição de energia para cada autovetor. Este alargamento se manifesta também, por consequência, nas linhas que caracterizam as transições Raman de Γ_6 para Γ_8 e Γ'_8 , fato que pelo menos em parte pode explicar as diferenças nas larguras de linhas dos espectros em relação aos experimentais, pois estes, com efeito, apresentam linhas perceptivelmente mais largas. Parece, portanto, que a não consideração, nos cálculos, de estados com dois fônons, pode explicar boa parte dos desvios entre nossos resultados e os experimentais.

Além dos autovetores com predominância de termos $|x0000\rangle$ em que nos fixamo-nos acima, existem outros, nas imediações daqueles, nos quais a presença de termos $|x0000\rangle$ é ainda acentuada, porém menos forte do que a de termos envolvendo estados com dois fônons. Assim é que em 322cm^{-1} , 1007cm^{-1} , 1015cm^{-1} e 1033cm^{-1} se encontram autovetores Γ_8 (o primeiro deles) e Γ'_8 (os demais) que satisfazem a esta circunstância. Deve-se observar que nestes autovetores a contribuição de estados de um fônon é praticamente nula, de modo que a inclusão dos estados de dois fônons acabaria sendo responsável pelo aparecimento, nos nossos espectros, de uma intensidade Raman adicional nas energias correspondentes. Isso reforça nosso argumento de que tal inclusão aumenta as larguras de linha, podendo também provocar o aparecimento de máximos secundários. Outros autovetores de $\mathcal{H}_S$ com forte presença de estados de dois fônons que surgiram dos nossos cálculos praticamente não tiveram contribuição de estados $|x0000\rangle$ e não precisam ser considerados por nós.

Voltando ao problema inicial, que é o da diagonalização das matrizes construídas com estados de no máximo um fônon com o maior número possível de frequências, trabalhamos com 13 frequências e assim formamos duas matrizes 27x27 (estados Γ_6 e Γ_7) e duas matrizes idênticas 54x54 (estados Γ_8 e Γ'_8). Teremos agora elementos de matriz de $\mathcal{H}_{JT}$ acoplando o estado $|0\rangle$ com estados de um fônon. Em cada um deles aparecerá a energia $E_0(w)$ dada por:

$$E_0(w_j) = \sqrt{\hbar V_E \left(1 - \frac{\sin 2Rq}{2Rq}\right) \frac{\rho(w_j) \Delta w_j}{2Nm_0 w_j}}. \quad (5-22)$$

Utilizamos as curvas $\rho(w)$ para fônons acústicos e ópticos que descrevemos no Capítulo IV. As duas curvas, como vimos, são escolhidas de modo que a soma das duas contribuições reproduza aproximadamente a curva de Peckhan. Enumeramos abaixo as frequências w_j que foram escolhidas e respectivos intervalos Δw_j , indicando em cada caso a natureza acústica ou óptica da mesma:

frequências acústicas ($\times 10^{12}$ Hz)		frequências ópticas ($\times 10^{12}$ Hz)	
$v_1=5.8$	$\Delta v_1=3.0$	$v_1=10.8$	$\Delta v_1=1.8$
$v_2=7.5$	$\Delta v_2=1.0$	$v_2=11.9$	$\Delta v_2=1.0$
$v_3=8.3$	$\Delta v_3=0.6$	$v_3=12.5$	$\Delta v_3=0.2$
$v_4=8.7$	$\Delta v_4=0.2$	$v_4=13.3$	$\Delta v_4=1.4$
$v_5=9.4$	$\Delta v_5=1.4$	$v_5=15.0$	$\Delta v_5=2.0$
$v_6=11.5$	$\Delta v_6=2.8$	$v_6=18.4$	$\Delta v_6=5.0$
$v_7=14.4$	$\Delta v_7=4.0$		

Preocupamo-nos em escolher intervalos mais estreitos nas regiões em que as curvas são mais agudas. Pode ser observado na FIGURA 2 que a soma das larguras Δv_j , notadamente para fônons acústicos, é menor do que a distância entre os pontos de intercessão de cada curva com o eixo horizontal. Isto porque tomamos $\rho(v)=0$ entre $v=0$ e $v=4.3 \times 10^{12}$ Hz e entre $v=20.6 \times 10^{12}$ e $v=21.2 \times 10^{12}$ Hz. O valor de $\rho(v_j)$ para cada v_j foi encontrado através da expressão (4-37) apropriada, e o valor correspondente de q através da expressão (4-39) também apropriada. Observe-se que o valor de V_E que tomamos aqui não foi 2.4×10^{11} cm⁻¹/cm, mas o valor aparentemente mais impróprio 2.8×10^{11} cm⁻¹/cm. Isto não constitui problema desde que comparemos os resultados com aqueles obtidos pelo método de funções de Green usando $V_E=2.8 \times 10^{11}$ cm⁻¹/cm. Aliás

este valor foi considerado no cálculo anterior, mas como foi adotado tanto no caso de estados com no máximo um fônon quanto no caso em que foram incluídos estados de dois fônons, não interfere nas conclusões a que então chegamos.

Escrevemos programas FORTRAN para montar nossas três matrizes, usando a mesma sub-rotina para efetuar cada diagonalização. Tivemos ao longo das diagonais a soma de energias eletrônicas com vibracionais, as primeiras como autovalores de $\mathcal{H}_0$ e as últimas dadas na forma $\hbar\omega_j$. Os elementos de matriz de $\mathcal{H}_0$ e $\mathcal{H}_1$ entre estados eletrônicos foram tirados da TABELA III. Concluído o processo de diagonalização, os autovetores de $\mathcal{H}_0$ com simetria Γ_6 vão aparecer como combinações lineares dos estados vibroeletônicos $|-A^1\rangle$, $|-A^2\rangle \dots |-A^{27}\rangle$, e semelhantemente os autovetores Γ_7 vão aparecer como combinações lineares de $|-C^1\rangle$, $|-C^2\rangle \dots |-C^{27}\rangle$ e os autovetores Γ_8 como combinações de $|3B^1\rangle$, $|3B^2\rangle \dots |3B^{54}\rangle$. As transições Raman entre estados descritos por tais autovetores poderão ocorrer, nos casos de nosso interesse, de qualquer estado Γ_6 para qualquer Γ_7 ou Γ_8 . Todavia vamos nos fixar nas transições que tenham início no estado fundamental, isto é, no estado descrito pelo autovetor Γ_6 no qual o coeficiente de $|-A^1\rangle$ ($|-a000\dots\rangle$) seja máximo.

De acordo com o Capítulo III, a intensidade Raman para transições de Γ_6 para qualquer um dos 54 estados Γ_8 é proporcional a

$$|\langle \Gamma_6 | \hat{R} | \Gamma_8 n \rangle|^2 = \left| \sum_{ij} \hat{R}_{ij} \langle \Gamma_6 | B_i^\dagger B_j | \Gamma_8 n \rangle \right|^2 \quad (5-22)$$

onde $\hat{R}_{ij}$ são elementos de matriz do tensor Raman entre estados eletrônicos. Lançando em gráfico os resultados de (5-22) para os 54 estados em função dos autovalores correspondentes (medidos com relação à posição do autovalor Γ_6), podemos obter uma reconstituição, em escala arbitrária, do espectro Raman para transições $\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_8$ e $\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_8'$. O autovetor Γ_6 que obtivemos para o estado fundamental pode ser escrito como

$$|\Gamma_6\rangle = 0.983 |-A^1\rangle = 0.983 |-a000\dots\rangle \quad (5-23)$$

e o autovalor correspondente foi -40cm^{-1} . Os demais termos que apareceriam nesta combinação linear foram ignorados por apresentarem coeficientes inferiores a 0.1 (isto é discutido adiante). Os estados Γ_8 obtidos com autovalores na faixa de 0 a 1200cm^{-1} (medidos com relação à energia do estado fundamental Γ_6) podem ser reuni-

dos em dois grupos. Em um deles os autovalores vão de 0 a 500cm^{-1} , e os autovetores, quando retemos apenas os termos com coeficiente acima de 0.1, são dados por

$$|\Gamma_8 n\rangle = (a_n + ib_n) |3B^1\rangle + \sum_m (c_{nm} + id_{nm}) |3B^3_m\rangle \quad (5-24)$$

onde $|3B^3_m\rangle$ é o estado $|3B^3\rangle$ (cf. 5-16) mas com os fônons na frequência w_m . No outro grupo os autovalores vão de 500cm^{-1} até 1200cm^{-1} e os autovetores, novamente retendo apenas os termos com coeficiente acima de 0.1, são dados por

$$|\Gamma_8 n\rangle = (a'_n + ib'_n) |3B^2\rangle + \sum_m (c'_{nm} + id'_{nm}) |3B^4_m\rangle \quad (5-25)$$

onde $|3B^4_m\rangle$ é o estado $|3B^4\rangle$ mas com os fônons na frequência w_m . Não existem elementos de matriz de $B_i^+ B_j$ em (5-22) acoplando estados com diferentes números de fônons e assim, para efeito do cálculo da intensidade no espalhamento Raman eletrônico, podemos escrever

$$\begin{aligned} |\Gamma_8 n\rangle &= (a_n + ib_n) |3B^1\rangle = (a_n + ib_n) |3b000\dots\rangle \\ |\Gamma_8 n\rangle &= (a'_n + ib'_n) |3B^2\rangle = (a'_n + ib'_n) |3\beta 000\dots\rangle \end{aligned} \quad (5-26)$$

no lugar de (5-24) e (5-25), respectivamente. Portanto para o primeiro grupo de estados, que caracteriza a transição $\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_8$, temos

$$|\langle \Gamma_6 | \vec{R} | \Gamma_8 n \rangle|^2 = | \langle -a | \vec{R} | 3b \rangle 0.983 (a_n + ib_n) |^2 \quad (5-27)$$

e para o segundo grupo, que caracteriza a transição $\Gamma_6 \rightarrow \Gamma'_8$, temos

$$|\langle \Gamma_6 | \vec{R} | \Gamma_8 n \rangle|^2 = | \langle -a | \vec{R} | 3\beta \rangle 0.983 (a'_n + ib'_n) |^2. \quad (5-27)$$

Verificamos que o elemento de matriz do tensor Raman pode ser tomado como comum a todas as transições em cada grupo de estados, e isso como consequência de termos ignorado, nas combinações lineares, os coeficientes inferiores a 0.1. Sem esta aproximação, trabalharíamos com diferentes elementos de matriz do tensor Raman, e o nosso desconhecimento dos respectivos valores certamente representaria uma fonte de erros mais grosseiros do que a representada pela aproximação adotada. Dentro da mesma aproximação, observando os 27 autovetores Γ_7 obtidos no processo de diagonalização chegamos a que a intensidade Raman, no caso, é proporcional a

$$|\langle \Gamma_6 | \vec{R} | \Gamma_7 n \rangle|^2 = | \langle -a | \vec{R} | -\alpha \rangle 0.983 (c_n + id_n) |^2 \quad (5-28)$$

onde $(c_n + id_n)$ são os coeficientes do estado $|-C^1\rangle = |-\alpha 000\dots\rangle$.

Para calcular os espectros Raman fizemos $\langle -a|\vec{R}|3b\rangle = \langle -a|\vec{R}|3\rangle = \langle -a|\vec{R}|1\rangle = 1$ e encontramos os resultados que estão na FIG. 11 e na FIG. 12, a primeira das quais valendo para as transições $\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_8$ e $\Gamma_6 \rightarrow \Gamma'_8$ e a segunda valendo para transições $\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_7$. O autovetor Γ_6 utilizado nestes cálculos corresponde a um autovalor cerca de 230cm^{-1} abaixo do estado vibroeletônico com energia imediatamente superior; trata-se do estado dentro das nossas aproximações que vamos supor possa ser descrito basicamente pelo produto simples da função eletrônica Γ_6 com a função vibracional de simetria A_{1g} correspondente à menor das nossas 13 frequências. (Estritamente falando, todos os estados deste tipo, ou seja, representados pelo produto de uma função eletrônica Γ_n com uma função vibracional A_{1g} correspondente a qualquer das 13 frequências, se apresentam misturados, através do termo A_{1g} no Hamiltoniano JT, com os correspondentes estados $|\Gamma_n 000 \dots\rangle$. Se o coeficiente V_A deste termo for suficientemente pequeno, a diferença de energia hw_i entre cada um destes estados e o correspondente $|\Gamma_n 000 \dots\rangle$ poderá ser suficientemente maior do que $E_0(w_i)$ (com V_A no lugar de V_E) para que o grau de mistura possa ser desprezado; vamos supor que tal condição seja satisfeita para então desprezar a mistura de estados. De qualquer modo nossos resultados, conforme veremos, parecerão confirmar a validade desta aproximação, na medida em que as curvas aqui obtidas vão se assemelhar com aquelas resultantes do cálculo com as funções de Green, onde o termo A_{1g} não contribui efetivamente). Para temperaturas próximas de 0°K , conforme supomos até aqui, o nosso primeiro estado Γ_6 excitado e outros com energias mais elevadas teriam grau de ocupação praticamente nulo e não precisam ser considerados nos cálculos. Os pontos nas duas figuras foram unidos por curvas suaves a fim de facilitar a comparação com as curvas obtidas pelo método das funções de Green. Estas últimas estão mostradas nas Figs. 13 e 14 e foram calculadas com o mesmo programa FORTRAN do Cap. IV usando valores dos parâmetros V_E , V_T e K considerados nas Figs. 11 e 12. De passagem observemos que a FIG. 10 só difere da FIG. 13 na escolha do valor de V_T (tomado como $0.34 \times 10^{11} (\text{cm}^{-1}/\text{cm})$ na primeira e como zero na segunda: a notável semelhança entre as duas mostra que é razoável ignorar o termo T_{2g} no Hamiltoniano JT, como fizeram alguns autores.

Na comparação da FIG. 13 com a 11, ambas valendo para transições $\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_8$ e $\Gamma_6 \rightarrow \Gamma'_8$, fica evidente uma razoável semelhança entre as duas, mostrando que o cálculo por diagonalização basicamente confirma aquele baseado no método das funções de Green. As posições das linhas não coincidem, mas isso seria esperar demais diante das aproximações que distinguem os dois cálculos. Por outro lado existe uma boa concordância na intensidade relativa dos três máxi-

mos principais nas duas figuras, e certamente ela sô não é maior devido a tais aproximações. Em particular, o número reduzido de frequências que fomos obrigados a escolher para representar o espectro de fônons é responsável por um número de pontos na FIG. 11 insuficiente para ressaltar a estrutura fina destas linhas. Cabe neste ponto ser observado que ao traçar a curva que une os pontos desta figura buscamos um traçado que salientasse a existência do máximo em 298cm^{-1} . O aparecimento de máximos secundários em torno de 350cm^{-1} e na região de 700cm^{-1} a 900cm^{-1} , máximos estes que não foram obtidos pelo método das funções de Green, sô pode aqui ser atribuído à interrupção do cálculo destas funções em segunda ordem. A verificação direta desta hipótese implica num cálculo longo e tedioso, mas indiretamente poderíamos nos aproveitar da eventual evidência destes máximos nos espectros experimentais. Infelizmente, contudo, parece que tanto numa região como na outra existem linhas vibracionais a mascarar tais máximos. Com efeito, a curva experimental levantada por Mon referente ao MgO puro (FIG. 9) mostra uma forte presença de linhas vibracionais correspondentes a transições Raman de segunda ordem na região $700\text{--}900\text{cm}^{-1}$. O mesmo parece acontecer em torno de 350cm^{-1} , sô que referente a transições Raman de primeira ordem, conforme podemos observar na FIG. 15, onde encontramos curvas teóricas obtidas por Guha para o espectro vibracional do $\text{Co}^{++}:\text{MgO}$. De qualquer modo este problema nos parece um aspecto secundário do nosso trabalho, bastando-nos então constatar que sem dúvida, diante das aproximações que foram empregadas, o grau de concordância da FIG. 11 com a 13 é bastante satisfatório. Inclusive esta constatação nos permite manter a conclusão do Capítulo IV, de que o fator $\langle a|\vec{R}|3b\rangle$ não é muito diferente de $\langle a|\vec{R}|3b\rangle$.

A concordância da FIG. 14 com a 12 é menos notável, mas ainda assim em grau significativo. Com efeito, temos nos dois casos um pico bastante pronunciado entre 1050cm^{-1} e 1100cm^{-1} , e um pico secundário, quase imperceptível no resultado do cálculo com as funções de Green, na região em torno de 550cm^{-1} . Se aqui aceitarmos a validade do argumento quanto à limitação do cálculo com as funções de Green, a principal diferença entre as duas figuras, que transparece na diferença de altura no máximo secundário, estará explicada. Pelo menos aqui a favor de tal argumento existe um vestígio deste máximo na figura resultante do cálculo com as funções de Green, de

modo que então aparentemente fará sentido atribuir as demais diferenças entre esta figura e a 14 às mesmas demais aproximações enfatizadas anteriormente.

Para encerrar este capítulo acreditamos que seja possível dizer que a conclusão segundo a qual os espectros obtidos por diagonalização da matriz de $\mathcal{H}_S$ basicamente confirmam aqueles obtidos com as funções de Green, não seja infundada. A importância do cálculo desenvolvido neste capítulo com estados de até dois fônons só se manifesta na comparação destes dois tipos de espectros com os experimentais, e será enfatizada no texto dedicado ao sumário de todo o trabalho e às conclusões finais, vindo a seguir.

SUMÁRIO E CONCLUSÕES

Buscamos em nosso trabalho avaliar a contribuição do efeito JT no espectro Raman eletrônico do Cobalto no MgO a baixas temperaturas. Na ausência do efeito JT e contanto que o estado da rede permaneça inalterado, este espectro corresponderia a transições do nível eletrônico fundamental Γ_6 para cada um dos níveis Γ_7 , Γ_8 e Γ'_8 , todos resultantes do desdobramento spin-órbita do orbital $4T_{1g}$ na presença do campo cristalino octaédrico; cada autoestado do sistema total seria o produto direto de um autoestado vibracional da rede MgO com um autoestado do Co^{++} . O efeito JT, introduzido como perturbação, mistura os diferentes autoestados de ordem zero, fazendo com que as transições Raman passem a ocorrer entre estados vibroeletrônicos do sistema. A consequência disso nos espectros Raman é o deslocamento e o alargamento de cada linha em relação à posição e à largura que teriam em ordem zero, de modo que, para avaliar a parte da contribuição do efeito JT no deslocamento das linhas, fomos obrigados a calcular as posições que teriam em ordem zero.

Neste cálculo, com o qual iniciamos o Capítulo I do nosso trabalho, consideramos a mistura dos orbitais T_{1g} com os orbitais $4P$ e introduzimos os efeitos de covalência através de dois parâmetros apropriados. O cálculo foi efetuado com base em Hamiltoniano efetivo deduzido por Kanamori, e embora tenhamos naquele capítulo chegado a resultados numéricos, podemos aqui nos limitar a dizer que os resultados apareceram em função dos dois parâmetros.

Ao obter o Hamiltoniano JT de forma fenomenológica, introduzimos dois outros parâmetros no problema. Trata-se no caso dos coeficientes V_E e V_T , e contando com um último parâmetro de covalência (a que nos referimos adiante), passamos a lidar com um total de cinco parâmetros. Assim, para encontrar um conjunto de valores para estes parâmetros que viessem a ser consistentes diante dos resultados experimentais, teríamos que dispor de pelo menos cinco destes resultados. Serviu para isso, embora nossa preocupação tenha sido buscar uma avaliação da contribuição do efeito JT no resultado do espectro EPR para o duplete Γ_6 , a inclusão, na parte seguinte do nosso trabalho,

ainda no Capítulo I, o cálculo do fator g para este dupletto. Uma vez que, no caso o efeito JT seria tratado como perturbação capaz de modificar o valor de g , fomos obrigados a calcular seu valor em ordem zero. O cálculo foi desenvolvido com base em outro Hamiltoniano efetivo de Kanamori, sob consideração da mistura dos orbitais T_{1g} com 4P e também dos efeitos de covalência através de dois parâmetros, sendo um deles o quinto a que nos referimos acima. Novamente aqui podemos nos limitar a dizer que os resultados apareceram em função dos dois parâmetros de covalência, de modo que, ao incluir mais tarde a contribuição do efeito JT, a expressão resultante (na qual tomaríamos o valor experimental de g), conteria estes dois parâmetros além de V_E e V_T .

Dois outros resultados de que nos aproveitamos aqui foram extraídos de medidas de EPR na presença de tensões externas apropriadas. Com efeito, e conforme estudamos no Capítulo II do nosso trabalho, na presença destas tensões o tensor g sofre modificações que estão relacionadas com os dois coeficientes V_E e V_T , e recorrendo à teoria das perturbações pudemos obter as expressões que por sua vez relacionam cada um dos coeficientes com dados experimentais extraídos por Tucker. São que nestas expressões, aparecendo a diferença de energia do nível Γ_8 para Γ_6 , trabalhamos também com os dois parâmetros de covalência correspondentes. Substituímos valores numéricos para os dois não muito diferentes daqueles que acabaram prevalecendo no final do trabalho e verificamos que V_E se apresentava cerca de sete vezes maior do que V_T ; como os dados experimentais foram obtidos com precisão de 20%, ficava uma indeterminação muito grande acerca de quais valores experimentais especificamente seriam tomados nas nossas duas expressões, de modo que, diante do pequeno valor de V_T comparado com V_E , acabamos tomando o resultado de Tucker na expressão envolvendo V_T e permitindo que na outra o resultado experimental correspondente variasse no intervalo estabelecido por Tucker (se fizéssemos o contrário o valor de V_T poderia atingir uma diferença bem maior do que os 20% em relação ao que seria calculado com o resultado de Tucker).

Antes de passar ao estudo da contribuição do efeito JT ao fator g e chegar à terceira expressão utilizada dos nossos

cálculos, tivemos de encontrar, o que fizemos no Capítulo II, a forma do Hamiltoniano JT. Isso feito supondo a aproximação de que a interação elétron-fônon se desse apenas em relação aos vizinhos mais próximos. Ficamos dessa forma restritos a três termos no $\mathcal{H}_{JT}$, dois deles incluindo a contribuição de fônons E_g e T_{2g} e o terceiro, que acabou sendo desprezado, incluindo a contribuição dos fônons A_{1g} . Em seguida passamos ao estudo da contribuição do efeito JT ao fator g, encarando $\mathcal{H}_{JT}$ como perturbação ao Hamiltoniano efetivo de Kanamori. Neste cálculo os fônons acústicos foram considerados dentro do modelo de Debye e os ópticos foram incluídos numa única frequência, o que nos pareceu uma aproximação das curvas de dispersão levantadas experimentalmente por Peckhan melhor do que a de Koloskova e Kochelaev; estes autores, procurando igualmente avaliar a contribuição do efeito JT sobre o fator g do duplete Γ_6 , consideraram também os fônons ópticos dentro da curva de dispersão de Debye. Consideramos ainda, tal como Koloskova e Kochelaev, que o cristal fosse isotrópico e que cada fônon tivesse polarização estritamente longitudinal ou transversal. Poderia parecer que um terceiro parâmetro - a velocidade de propagação dos fônons acústicos - tivesse sido introduzido aqui. Entretanto na nossa análise salientamos o fato de que pouca diferença no cálculo da magnitude da contribuição do efeito JT sobre g faria a escolha do espectro de fônons entre o decorrente do uso das nossas curvas de dispersão acima ou o próprio espectro real, calculado pelo mesmo Peckhan (estamos supondo que as aproximações envolvidas no cálculo de Peckhan permitem-nos dizer que a curva então obtida é um reflexo do espectro real). Em outras palavras, é como se nos nossos cálculos o valor tomado para aquela velocidade fosse real (no sentido acima), de modo que na expressão final obtida para o fator g, incluindo a contribuição do efeito JT, ficamos restritos aos quatro parâmetros originais.

Os outros dois resultados experimentais utilizados por nós foram extraídos do próprio espectro Raman, um deles referente à posição da linha $\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_8$ e o outro à da linha $\Gamma_6 \rightarrow \Gamma'_8$. Os espectros experimentais disponíveis não acusam nenhuma linha na região onde dentro do nosso modelo esperaríamos que aparecesse

a linha correspondente à transição $\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_7$, e assim não nos foi possível contar com mais este resultado. Nos Capítulos III e IV nos preocupamos em desenvolver as expressões para o cálculo da intensidade Raman correspondentes às várias transições. Em primeiro lugar obtivemos estas expressões em termos das transformadas de Fourier de funções de Green definidas em função da temperatura. Aqui nós valemos de uma suposição feita a priori com respeito às posições dos níveis eletrônico do Cobalto com energias muito elevadas e com respeito às regras de seleção para elementos de matriz do momento de dipolo elétrico que acoplariam estes níveis com outros próximos do fundamental;

nos valemos também de algumas aproximações decorrentes desta suposição (o assunto foi discutido no texto). Em segundo lugar, usando um Hamiltoniano para o sistema que incluía o $\mathcal{H}_{JT}$, resolvemos a equação de movimento para as funções de Green, tendo nesse caso introduzido uma aproximação que mais tarde se revelou objeto de crítica: o processo de resolução implica em que cada função de Green seja obtida em termos de novas funções de Green de ordem cada vez mais elevadas, e acabamos truncando o processo em segunda ordem. Uma outra aproximação, esta responsável pela exclusão dos fônons A_{1g} , e que aparentemente se constituiu numa boa aproximação, foi feita ao ignorarmos a contribuição dos estados T_{2g} e outros de energias mais elevadas. O argumento para esta aproximação se baseou justamente no fato de que estes níveis tem separação relativamente grande em relação aos níveis T_{1g} quando comparada com a separação relativa destes últimos. Finalmente substituímos as soluções da equação de movimento nas expressões da intensidade Raman e as obtivemos em termos dos coeficientes V_E e V_T e de dois dos parâmetros de covalência.

Estas expressões vieram a corresponder a curvas Lorentzianas deformadas, e isto porque tanto o termo relacionado com o deslocamento de linha quanto o relacionado com a largura de linha dependiam da diferença de frequência entre a luz espalhada e a incidente. No cálculo destes termos, ambos envolvendo a soma sobre estados vibracionais, usamos um espectro de estados de um fônon aproximado daquele obtido por Peckhan, e novamente

consideramos que os fônons fossem estritamente longitudinais ou transversais.

As duas expressões da intensidade Raman correspondentes às transições $\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_8$ e $\Gamma_6 \rightarrow \Gamma'_8$, reunidas às referentes a modificações sofridas pelo tensor g na presença do efeito JT e de tensões externas, formavam um sistema de equações através das quais, substituindo os dados experimentais disponíveis, poderíamos calcular um conjunto consistente de valores para os nossos cinco parâmetros. Na verdade o trabalho foi feito na base da tentativa, de modo que os valores destes parâmetros finalmente adotados não vieram a corresponder a resultados exatamente coincidentes com os experimentais. Em todo caso nos restringimos a diferenças inferiores a 3% no que se refere aos resultados dos espectros Raman e do valor de g corrigido pelo efeito JT. O valor de V_E foi encontrado a menos de 20% de diferença com relação àquele que seria encontrado com os dados de Tucker, e o de V_T , como já vimos, foi escolhido de modo a satisfazer estes mesmos dados.

Com nossos valores para os parâmetros de covalência, as diferenças de energia dos níveis Γ_8 , Γ'_8 e Γ_7 com relação ao nível Γ_6 e o valor de g ficaram, na ausência do efeito JT, um pouco diferentes daqueles encontrados por outros autores. As diferenças surgiram do fato de que estes autores, ignorando o efeito JT, acabaram trabalhando com valores inadequados destes parâmetros. Nossos valores se apresentam mais próximos da unidade, e assim acabamos mostrando que reduzindo a importância dos efeitos de covalência, então a apropriada consideração do efeito JT é capaz de reduzir a menos de 3% as diferenças dos três resultados acima com respeito aos experimentais.

As curvas Raman aqui obtidas para as transições do tipo $\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_8$ com nossos valores do conjunto de parâmetros acabou se revelando compatível com a curva experimental correspondente também no que se refere à intensidade relativa dos máximos principais. Na verdade restou um problema quanto à intensidade relativa de dois destes máximos, um em 280cm^{-1} e outro em 300cm^{-1} : enquanto na nossa curva o segundo apareceu um pouco mais intenso, na curva experimental aconteceu o contrário. Mas existe um argumento com o qual conseguimos manter a afirmação quanto à

compatibilidade das duas curvas. Na FIGURA 15 estão mostrados uma sequência de curvas Raman calculadas por Guha na região $0-600\text{cm}^{-1}$. Como no caso trata-se de curvas Raman vibracionais, isto é, correspondentes a transições de um estado inicial para um final que são diferentes na parte vibracional, poderíamos, a menos de pequenas correções representadas pelo efeito JT, considerá-las como complementares às nossas curvas na mesma região. Em outras palavras, a menos de tais correções deveríamos superpor as curvas de Guha às nossas curvas para conseguir reproduzir o espectro experimental. Guha não considerou o efeito JT, mas sua sequência de curvas, resultante da consideração de vizinhos cada vez mais distantes na interação elétron-fônon (aqui responsável pelo espalhamento vibracional), é suficiente para vermos que na região em torno de 280cm^{-1} existe uma linha que poderia se superpor à nossa linha existente na mesma região para alcançar uma intensidade total superior à da segunda linha do nosso cálculo, dessa forma satisfazendo a situação experimental. De qualquer modo esta é uma hipótese que deve ser investigada mais profundamente, tendo em vista a dificuldade existente em calcular elementos de matriz do tensor Raman e assim determinar a intensidade relativa das contribuições eletrônica e vibracional nos espectros aqui considerados.

A curva Raman que obtivemos, com nossos valores para o conjunto de parâmetros, correspondente às transições $\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_7$, mostrou uma linha estreita e intensa acima de 1000cm^{-1} . O fato dela não ter sido detectada experimentalmente acabou não tendo outra explicação que não fosse baseada na pouca magnitude do termo envolvendo o tensor Raman. Reforça esta explicação o fato de que também as linhas $\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_8$ não tenham sido observadas no mesmo espectro. Trata-se no caso do espectro T_{2g} , e como estas linhas acabaram sendo observadas no espectro E_g , a pouca magnitude do termo envolvendo o tensor Raman na expressão da intensidade da luz espalhada seria característica do espectro T_{2g} .

No Capítulo V diagonalizamos a matriz do Hamiltoniano que descreve o sistema $\text{Co}^{++}:\text{MgO}$ em duas circunstâncias. Primeira na situação em que consideramos estados com no máximo dois fônons em duas frequências. Os resultados foram comparados

com aqueles resultantes do cálculo com estados de no máximo um fônon nas mesmas duas frequências, e permitiram verificar, pela simples observação das posições dos autovalores e do grau de mistura de estados nos autovetores em ambos os casos, que a inclusão de estados de dois fônons aproximaria ainda mais nossos resultados dos experimentais, tanto no aspecto das posições das linhas quanto no das respectivas larguras. Em particular a inclusão destes estados aumentaria o grau de mistura e portanto a largura de cada linha, fazendo com que elas se aparentassem mais de acordo com o que existe nos espectros experimentais. Esta consequência seria de se esperar. A outra circunstância na qual diagonalizamos a matriz do Hamiltoniano envolveu estados com no máximo um fônon em 13 frequências. A curva de Peckhan foi aqui utilizada para determinar o número de estados de cada frequência. Como nos resultados apareceram máximos secundários não obtidos pelo método das funções de Green, tivemos de considerar que a interrupção do cálculo destas funções em segunda ordem não seria uma aproximação tão boa quanto podíamos esperar. Na verdade isso seria nada menos do que uma conclusão do nosso trabalho, caso por um lado os mesmos máximos aparecessem de forma nítida nos espectros experimentais e também pudesse ficar estabelecida sua origem eletrônica. Como as duas condições não se verificam na prática, preferimos aqui considerar a questão em aberto, lembrando que para ela ficar elucidada será necessário antes contornar o problema do cálculo dos elementos de matriz do tensor Raman.

Por fim queremos salientar que de acordo com o nosso trabalho a linha na posição 300cm^{-1} nos espectros E_g seria basicamente eletrônica, ao passo que aquela na posição 280cm^{-1} poderia envolver significativa contribuição vibracional. Estaríamos então em condições de contradizer tanto a Wagner e Koidl, para quem ambas as linhas seriam basicamente eletrônicas, quanto a Billat, Mon e Voisin, os quais em um trabalho acabaram concluindo que as mesmas linhas seriam de natureza vibracional. No caso de Wagner e Koidl, todavia, devemos nos lembrar de que o espalhamento de neutrons, por eles explorado, tem origem física diferente do espalhamento Raman, e assim de que não é impossível que as duas linhas por eles observadas se

jam mesmo eletrônicas. Já no caso dos outros autores poderia se tratar de um erro de interpretação decorrente do fato de-les não terem considerado o desdobramento de níveis mostrado na FIGURA 1.

Pretendemos no futuro imediato tentar aplicar o método de estudo aqui desenvolvido ao sistema $\text{Fe}^{++}:\text{MgO}$. A respeito existe o trabalho de Ham e outros autores⁽⁷⁾ mencionado no texto, mas limitado a considerar uma única frequência efetiva para representar o espectro de fônons. Pretendemos no caso calcular a contribuição eletrônica nos espectros Raman e verificar se existem aspectos nas curvas experimentais disponíveis que então poderão ficar explicados.

REFERENCIAS

1. W. Low- Phys.Rev. 109,256(1958)
2. E.B. Tucker- Phys. Rev. 143,264(1966)
3. K.W.H. Stevens- Proc. Roy. Soc. (London) A219,542(1953)
4. M. Tinkham- Proc. Roy. Soc. (London) A236,535(1956)
5. H.A. Jahn e E. Teller- Proc. Roy. Soc. (London) A161,220(1937)
6. F.S. Ham- Artigo 68-C-246 da General Electric (1968)
7. F.S. Ham, W.M. Schwarz e M.C.O'Brien- Phys. Rev. 185,2,548(1969)
8. N.G. Koloskova e B.I. Kochelaev- Soviet Phys.(Sol. St.) 9,2317(1968)
9. T. Ray e J.R. Regnard- Phys. Rev. B9,2110(1974)
10. Soumyendu Guha- Phys. Rev. B21,5808(1980)
11. R.T. Harley, J.B. Page e C.T. Walker- Phys. Rev. B3,1365(1971)
12. M.J.L. Sangster, G. Peckhan e D.H. Souderson- J.Phys. C3,1026(1970)
13. A. Billat, J.P. Mon e M. Voisin- Phys. Stat. Sol. (b)67,335(1975)
14. V. Wagner e P. Koidl- J. Magn. and Magn. Mat. 15-18(1980)
15. G. Peckhan- Proc. Phys. Soc. 90,657(1967)
16. M.E. Foglio- Phys. Stat. Sol. (b)86,459 e 87,87(1978)
17. M.E. Foglio- J. Phys. C,11,4171(1978)
18. D.N. Zubarev- Soviet Phys. Uspekhi 3,320(1960)
19. Junjiro Kanamori- Progr. Theor. Phys. 17,2,177(1957)
20. G.D. Watkins e E. Feher- Bull. A., Phys. Soc. 7,29(1962)
21. E.R. Feher- Phys. Rev. 136,A145(1964)
22. R. Filkenstein e J.H. Van Vleck- J. Chem. Phys. 8,790(1940)
23. M.D. Sturge e H.J. Guggenheim- Phys. Rev. B4,2092(1971)
24. "Properties of the Thirty-Two Point Groups"- G.F. Koster, J.O. Dimmock
R.C. Wheeler e H. Statz- Technology Press, Cambridge, Massachusetts
(1963)
25. J.C. Henning e J.H. den Boef- Phys. Rev. B14,1,26(1976)
26. "Handbook of Mathematical Functions"- Editado por M. Abramowitz e I.
Stegun- Dover (New York)
27. J.P.Mon- Phys. Letter 36A,6(1971)

TABELA I

$$|-a\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|1, \frac{-3}{2}\rangle - \frac{1}{\sqrt{3}}|0, \frac{-1}{2}\rangle + \frac{1}{\sqrt{6}}|-1, \frac{1}{2}\rangle$$

$$|a\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}}|1, \frac{-1}{2}\rangle - \frac{1}{\sqrt{3}}|0, \frac{1}{2}\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}|-1, \frac{3}{2}\rangle$$

$$|-3b\rangle = \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{5}}|1, \frac{-3}{2}\rangle + \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{5}}|-1, \frac{1}{2}\rangle$$

$$|-b\rangle = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{5}}|1, \frac{-3}{2}\rangle - \frac{1}{\sqrt{15}}|0, \frac{-1}{2}\rangle + \frac{\sqrt{8}}{\sqrt{15}}|-1, \frac{1}{2}\rangle$$

$$|b\rangle = \frac{-\sqrt{8}}{\sqrt{15}}|1, \frac{-1}{2}\rangle + \frac{1}{\sqrt{15}}|0, \frac{1}{2}\rangle + \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{5}}|-1, \frac{3}{2}\rangle$$

$$|3b\rangle = -\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{5}}|1, \frac{1}{2}\rangle + \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{5}}|0, \frac{3}{2}\rangle$$

$$|-3\beta\rangle = \frac{\sqrt{5}}{\sqrt{6}}|1, \frac{3}{2}\rangle + \frac{1}{\sqrt{15}}|0, \frac{-3}{2}\rangle + \frac{1}{\sqrt{10}}|-1, \frac{-1}{2}\rangle$$

$$|-\beta\rangle = \frac{-1}{\sqrt{10}}|1, \frac{-3}{2}\rangle - \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{5}}|0, \frac{-1}{2}\rangle - \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{10}}|-1, \frac{1}{2}\rangle$$

$$|\beta\rangle = \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{10}}|1, \frac{-1}{2}\rangle + \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{5}}|0, \frac{1}{2}\rangle + \frac{1}{\sqrt{10}}|-1, \frac{-3}{2}\rangle$$

$$|3\beta\rangle = \frac{-1}{\sqrt{10}}|1, \frac{1}{2}\rangle - \frac{1}{\sqrt{15}}|0, \frac{3}{2}\rangle - \frac{\sqrt{5}}{\sqrt{6}}|-1, \frac{-3}{2}\rangle$$

$$|-\alpha\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|1, \frac{1}{2}\rangle + \frac{1}{\sqrt{3}}|0, \frac{3}{2}\rangle - \frac{1}{\sqrt{6}}|-1, \frac{-3}{2}\rangle$$

$$|\alpha\rangle = \frac{-1}{\sqrt{6}}|1, \frac{3}{2}\rangle + \frac{1}{\sqrt{3}}|0, \frac{-3}{2}\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}|-1, \frac{-1}{2}\rangle$$

Autovetores do Hamiltoniano $\mathcal{H}_{SO}$: os dois primeiros pertencem à representação irreduzível Γ_6 , os quatro seguintes pertencem à Γ_8 , os outros quatro à Γ'_8 e os dois últimos à Γ_7 . Eles estão expressos em termos de autoestados de $\vec{l}$, $\vec{S}$, l_z e S_z .

TABELA II

$$\sum_{\delta m} |V_{66}^{\delta m}|^2 = 0$$

$$\sum_{\delta m} |V_{68}^{\delta m}|^2 = \frac{2E^2 + 4T^2}{20}$$

$$\sum_{\delta m} |V_{68'}^{\delta m}|^2 = \frac{9E^2 + 8T^2}{10}$$

$$\sum_{\delta m} |V_{67}^{\delta m}|^2 = T^2$$

$$\sum_{\delta m} |V_{8'6}^{\delta m}|^2 = \frac{9E^2 + 8T^2}{20}$$

$$\sum_{\delta m} |V_{8'8}^{\delta m}|^2 = \frac{9E^2 + 58T^2}{50}$$

$$\sum_{\delta m} |V_{8'8'}^{\delta m}|^2 = \frac{8E^2 + T^2}{25}$$

$$\sum_{\delta m} |V_{8'7}^{\delta m}|^2 = \frac{E^2 + 8T^2}{20}$$

$$\sum_{\delta m} |V_{86}^{\delta m}|^2 = \frac{E^2 + 2T^2}{20}$$

$$\sum_{\delta m} |V_{88}^{\delta m}|^2 = \frac{8E^2 + 16T^2}{25}$$

$$\sum_{\delta m} |V_{88'}^{\delta m}|^2 = \frac{9E^2 + 58T^2}{50}$$

$$\sum_{\delta m} |V_{87}^{\delta m}|^2 = \frac{9E^2 + 2T^2}{20}$$

$$\sum_{\delta m} |V_{76}^{\delta m}|^2 = T^2$$

$$\sum_{\delta m} |V_{78}^{\delta m}|^2 = \frac{9E^2 + 2T^2}{10}$$

$$\sum_{\delta m} |V_{78'}^{\delta m}|^2 = \frac{E^2 + 8T^2}{10}$$

$$\sum_{\delta m} |V_{77}^{\delta m}|^2 = 0$$

Elementos de matriz do operador $\sum_{\delta m} |V_{\alpha\gamma}^{\delta m}|^2 = |E_{T_\theta}|^2 + |E_{T_e}|^2 + |T_{T_\xi}|^2 + |T_{T_\eta}|^2 + |T_{T_\zeta}|^2$; os elementos de matriz independem dos parceiros das representações irredutíveis Γ_α e Γ_γ . Tomamos $E=V_E$ e $T=V_T$.

TABELA III

	00						10						01					
	-a	3b	-b	3β	-β	-α	-a	3b	-b	3β	-β	-α	-a	3b	-b	3β	-β	-α
-a	0								$\frac{-1}{2\sqrt{5}}$		$\frac{-3}{2\sqrt{5}}$			$\frac{-1}{2\sqrt{5}}$		$\frac{-3}{2\sqrt{5}}$		
3b		E_8						$\frac{-2}{5}$		$\frac{3}{10}$		$\frac{-3}{2\sqrt{5}}$	$\frac{-1}{2\sqrt{5}}$		$\frac{-2}{5}$		$\frac{3}{10}$	
-b			E_8				$\frac{-1}{2\sqrt{5}}$		$\frac{2}{5}$		$\frac{-3}{10}$			$\frac{-2}{5}$		$\frac{3}{10}$		$\frac{3}{2\sqrt{5}}$
3β				E'_8				$\frac{3}{10}$		$\frac{2}{5}$		$\frac{1}{2\sqrt{5}}$	$\frac{-3}{2\sqrt{5}}$		$\frac{3}{10}$		$\frac{2}{5}$	
-β					E'_8		$\frac{-3}{2\sqrt{5}}$		$\frac{-3}{10}$		$\frac{-2}{5}$			$\frac{3}{10}$		$\frac{2}{5}$		$\frac{-1}{2\sqrt{5}}$
-α						E_7	$\frac{-3}{2\sqrt{5}}$		$\frac{1}{2\sqrt{5}}$					$\frac{3}{2\sqrt{5}}$		$\frac{-1}{2\sqrt{5}}$		
-a			$\frac{1}{2\sqrt{5}}$		$\frac{3}{2\sqrt{5}}$		hw											
3b		$\frac{2}{5}$		$\frac{-3}{10}$		$\frac{3}{2\sqrt{5}}$	E_8^+ hw											
-b	$\frac{1}{2\sqrt{5}}$		$\frac{-2}{5}$		$\frac{3}{10}$			E_8^+ hw										
3β		$\frac{-3}{10}$		$\frac{-2}{5}$		$\frac{-1}{2\sqrt{5}}$			E_8^+ hw									
-β	$\frac{3}{2\sqrt{5}}$		$\frac{3}{10}$		$\frac{2}{5}$					E_8^+ hw								
-α		$\frac{3}{2\sqrt{5}}$		$\frac{-1}{2\sqrt{5}}$							E_7^+ hw							
-a		$\frac{1}{2\sqrt{5}}$		$\frac{3}{2\sqrt{5}}$									hw					
3b	$\frac{1}{2\sqrt{5}}$		$\frac{2}{5}$		$\frac{-3}{10}$								E_8^+ hw					
-b		$\frac{2}{5}$		$\frac{-3}{10}$		$\frac{-3}{2\sqrt{5}}$								E_8^+ hw				
3β	$\frac{3}{2\sqrt{5}}$		$\frac{-3}{10}$		$\frac{-2}{5}$										E_8^+ hw			
-β		$\frac{-3}{10}$		$\frac{-2}{5}$		$\frac{1}{2\sqrt{5}}$										E_8^+ hw		
-α			$\frac{-3}{2\sqrt{5}}$		$\frac{1}{2\sqrt{5}}$												E_7^+ hw	

TABELA IV

	$-A^1$	$-A^2$	$-A^3$	$-C^1$	$-C^2$	$-C^3$	$3B^1$	$3B^2$	$3B^3$	$3B^4$	$3B^5$	$3B^6$
$-A^1$	0	$\frac{-1}{\sqrt{10}}$	$\frac{-3}{\sqrt{10}}$									
$-A^2$	$\frac{1}{\sqrt{10}}$	E_8^+ hw										
$-A^3$	$\frac{3}{\sqrt{10}}$		E_8^+ hw									
$-C^1$				E_7	$\frac{-3}{\sqrt{10}}$	$\frac{1}{\sqrt{10}}$						
$-C^2$				$\frac{3}{\sqrt{10}}$	E_8^+ hw							
$-C^3$				$\frac{-1}{\sqrt{10}}$		E_8^+ hw						
$3B^1$							E_8		$\frac{1}{2\sqrt{5}}$	$\frac{-4}{5\sqrt{2}}$	$\frac{3}{5\sqrt{2}}$	$\frac{-3}{2\sqrt{5}}$
$3B^2$								E_8'	$\frac{3}{2\sqrt{5}}$	$\frac{3}{5\sqrt{2}}$	$\frac{4}{5\sqrt{2}}$	$\frac{1}{2\sqrt{5}}$
$3B^3$							$\frac{-1}{2\sqrt{5}}$	$\frac{-3}{2\sqrt{5}}$	hw			
$3B^4$							$\frac{4}{5\sqrt{2}}$	$\frac{-3}{5\sqrt{2}}$		E_8^+ hw		
$3B^5$							$\frac{-3}{5\sqrt{2}}$	$\frac{-4}{5\sqrt{2}}$			E_8^+ hw	
$3B^6$							$\frac{3}{2\sqrt{5}}$	$\frac{-1}{2\sqrt{5}}$				E_7^+ hw

Na TABELA III a matriz de $\mathcal{H}_S = \mathcal{H}_{S_0} + \mathcal{H}_r + \mathcal{H}_{JT}$ é calculada entre estados descritos por simples produtos de funções eletrônicas com vibracionais tendo no máximo um fônon; as energias estão dadas em relação ao estado fundamental; os elementos fora da diagonal devem ser multiplicados por $iE_{JT}(w)$. Na TABELA IV acima a matriz de $\mathcal{H}_S$ é calculada entre estados que aparecem na redução do produto direto de funções eletrônicas com vibracionais tendo no máximo um fônon na mesma frequência w ; temos uma outra submatriz 6×6 envolvendo os estados $|-B^n\rangle$ que é idêntica à que envolve os estados $|3B^n\rangle$.

TABELA V

	$3B^1$	$3B^2$	$3B^3$	$3B^4$	$3B^5$	$3B^6$	$3B^7$	$3B^8$	$3B^9$	$3B^{10}$
$3B^1$	E_8		$\frac{-1}{2\sqrt{5}}$	$\frac{-4}{5\sqrt{2}}$	$\frac{3}{5\sqrt{2}}$	$\frac{-3}{\sqrt{5}}$	$\frac{-1}{2\sqrt{5}}$	$\frac{-4}{5\sqrt{2}}$	$\frac{3}{5\sqrt{2}}$	$\frac{-3}{\sqrt{5}}$
$3B^2$		E'_8	$\frac{-3}{2\sqrt{5}}$	$\frac{3}{5\sqrt{2}}$	$\frac{4}{5\sqrt{2}}$	$\frac{1}{2\sqrt{5}}$	$\frac{-3}{2\sqrt{5}}$	$\frac{3}{5\sqrt{2}}$	$\frac{4}{5\sqrt{2}}$	$\frac{1}{2\sqrt{5}}$
$3B^3$	$\frac{1}{2\sqrt{5}}$	$\frac{3}{2\sqrt{5}}$	hw_1							
$3B^4$	$\frac{4}{5\sqrt{2}}$	$\frac{-3}{5\sqrt{2}}$		E_8^+ hw_1						
$3B^5$	$\frac{-3}{5\sqrt{2}}$	$\frac{-4}{5\sqrt{2}}$			E_8^+ hw_1					
$3B^6$	$\frac{3}{\sqrt{5}}$	$\frac{-1}{5\sqrt{2}}$				E_7^+ hw_1				
$3B^7$	$\frac{1}{2\sqrt{5}}$	$\frac{3}{2\sqrt{5}}$					hw_2			
$3B^8$	$\frac{4}{5\sqrt{2}}$	$\frac{-3}{5\sqrt{2}}$						E_8^+ hw_2		
$3B^9$	$\frac{-3}{5\sqrt{2}}$	$\frac{-4}{5\sqrt{2}}$							E_8^+ hw_2	
$3B^{10}$	$\frac{3}{\sqrt{5}}$	$\frac{-1}{2\sqrt{5}}$								E_7^+ hw_2

Matriz de $\mathcal{H}_3$ calculada entre estados que aparecem na redução do produto direto das funções eletrônicas com vibracionais tendo no máximo um fônon nas frequências w_1 e w_2 ; os elementos fora da diagonal devem ser multiplicados por $iE_{JT}(w_1)$ ou $iE_{JT}(w_2)$.

TABELA VI

	$-A^1$	$-A^2$	$-A^3$	$-A^4$	$-A^5$	$-A^6$	$-C^1$	$-C^2$	$-C^3$	$-C^4$	$-C^5$	$-C^6$
$-A^1$	0	$\frac{-1}{\sqrt{10}}$	$\frac{-3}{\sqrt{10}}$									
$-A^2$	$\frac{1}{\sqrt{10}}$	$E_8^+ hw$		$\frac{-1}{2\sqrt{5}}$	$\frac{2+\sqrt{2}}{-5}$	$\frac{6+3\sqrt{2}}{20}$						
$-A^3$	$\frac{3}{\sqrt{10}}$		$E_8^+ hw$	$\frac{-3}{2\sqrt{5}}$	$\frac{6+3\sqrt{2}}{20}$	$\frac{2+\sqrt{2}}{5}$						
$-A^4$		$\frac{1}{2\sqrt{5}}$	$\frac{3}{2\sqrt{5}}$	$2hw$								
$-A^5$		$\frac{2+\sqrt{2}}{5}$	$\frac{6+3\sqrt{2}}{-20}$		$E_8^+ 2hw$							
$-A^6$		$\frac{6+3\sqrt{2}}{-20}$	$\frac{2+\sqrt{2}}{-5}$			$E_8^+ 2hw$						
$-C^1$							E_7	$\frac{-3}{\sqrt{10}}$	$\frac{1}{\sqrt{10}}$			
$-C^2$							$\frac{3}{\sqrt{10}}$	$E_8^+ hw$		$\frac{-3}{2\sqrt{5}}$	$\frac{2+\sqrt{2}}{5}$	$\frac{6+3\sqrt{2}}{-20}$
$-C^3$							$\frac{-1}{\sqrt{10}}$		$E_8^+ hw$	$\frac{1}{2\sqrt{5}}$	$\frac{6+3\sqrt{2}}{-20}$	$\frac{2+\sqrt{2}}{-5}$
$-C^4$								$\frac{3}{2\sqrt{5}}$	$\frac{-1}{2\sqrt{5}}$	$E_7^+ 2hw$		
$-C^5$								$\frac{2+\sqrt{2}}{-5}$	$\frac{6+3\sqrt{2}}{20}$		$E_8^+ 2hw$	
$-C^6$								$\frac{6+3\sqrt{2}}{20}$	$\frac{2+\sqrt{2}}{5}$			$E_8^+ 2hw$

Matriz de $\mathcal{H}_s$ calculada entre estados que aparecem na redução do produto direto das funções eletrônicas com vibracionais tendo no máximo dois fônons em uma frequência w : a matriz só envolve estados Γ_6 e Γ_7 .

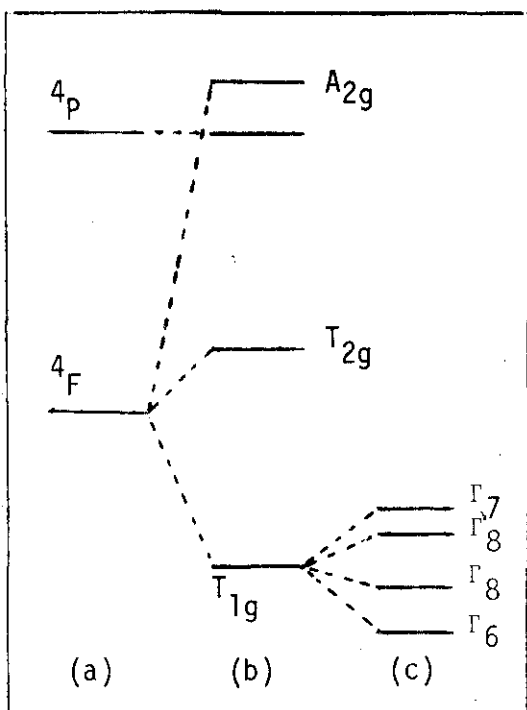


FIGURA 1 - (a) Esquema de níveis do Co^{++} em estado livre; (b) níveis orbitais na presença do campo cristalino cúbico; (c) o nível fundamental diante da interação spin-órbita

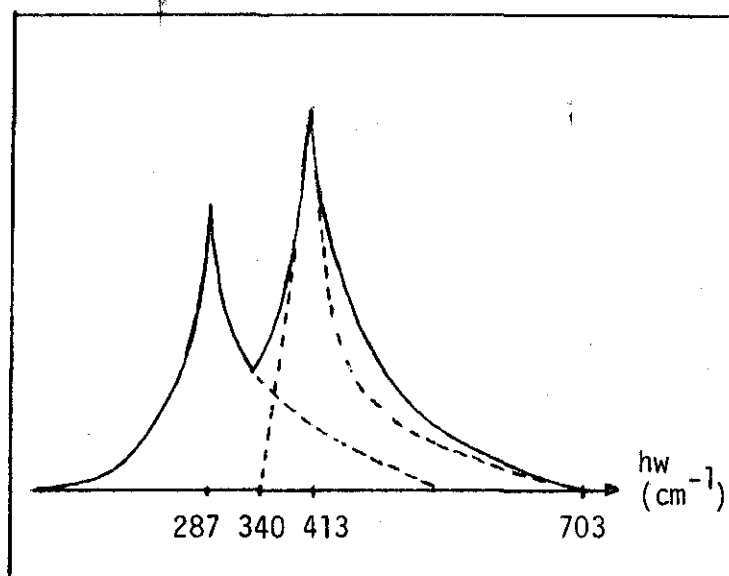


FIGURA 2 - Contribuições acústica e óptica (linhas tracejadas) para a densidade de estados de um fônon no MgO calculadas de acordo com as expressões (4-37)

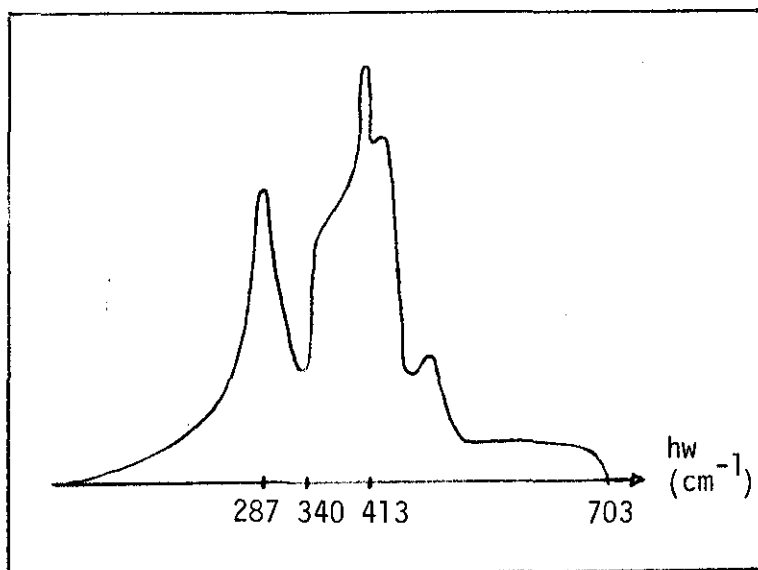


FIGURA 3 - Densidade de estados de um fônon no MgO obtida por Peckhan

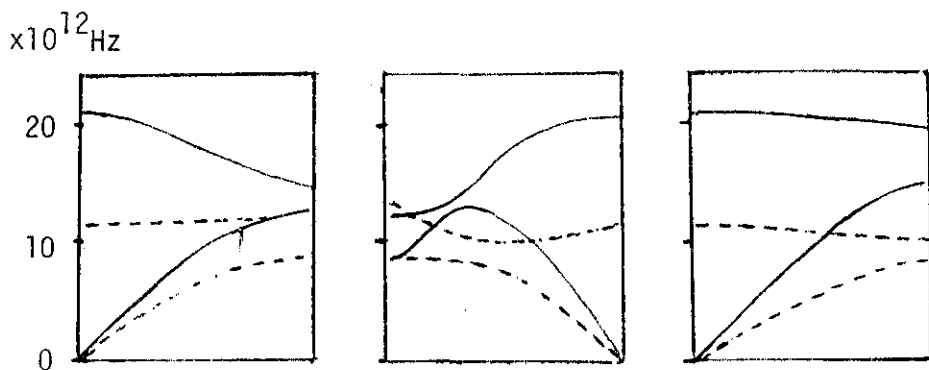
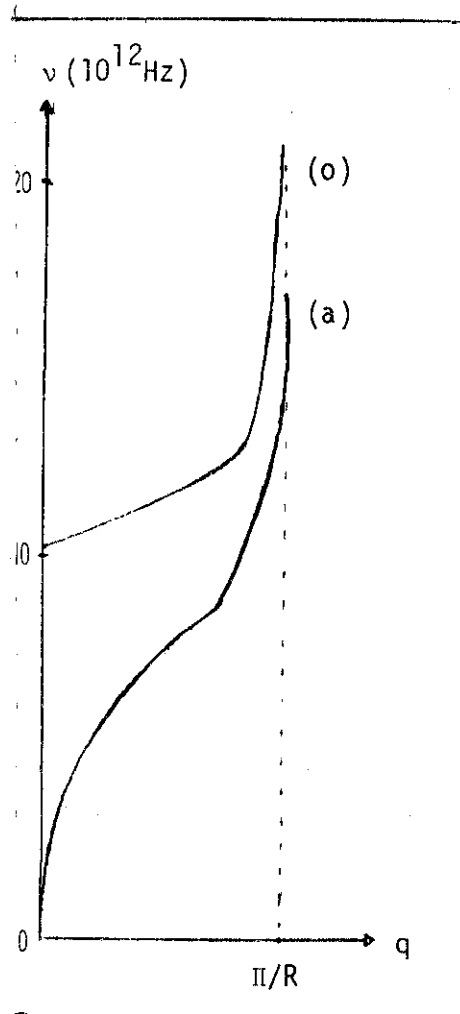


FIGURA 5 - Curvas de dispersão obtidas por Peckhan para as direções cristalinas (1,0,0), (1,1,0) e (1,1,1) respectivamente. As linhas tracejadas valem para modos transversais e os modos acústicos satisfazem a $\nu(0)=0$.

FIGURA 4 - Curvas de dispersão $\nu(q)$ para fônons acústicos e ópticos no MgO consistentes com as densidades de estados na Fig. 2.

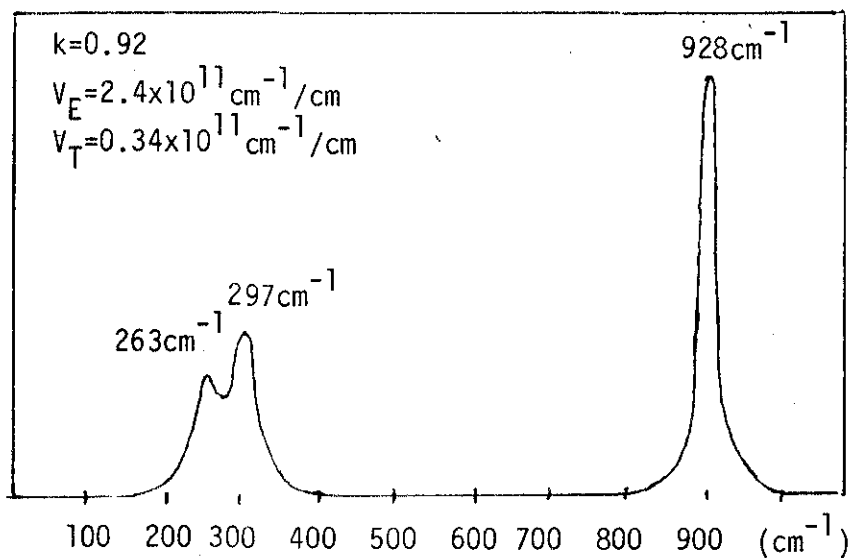


FIGURA 6 - Espectro Raman para transições $\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_8$ calculado pelo método das funções de Green.

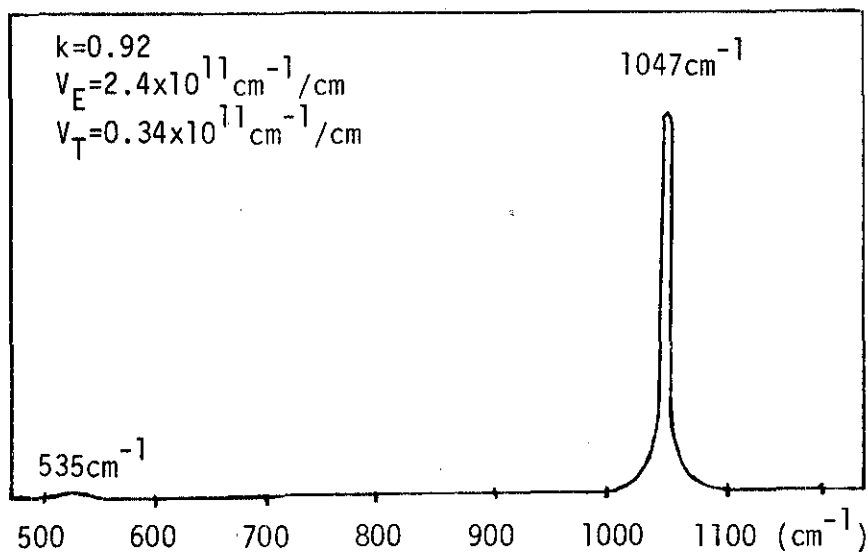


FIGURA 7 - Espectro Raman para transições $\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_7$ calculado pelo método das funções de Green: a curva se apresenta numa escala vertical cerca de quatro vezes maior do que a da figura anterior.

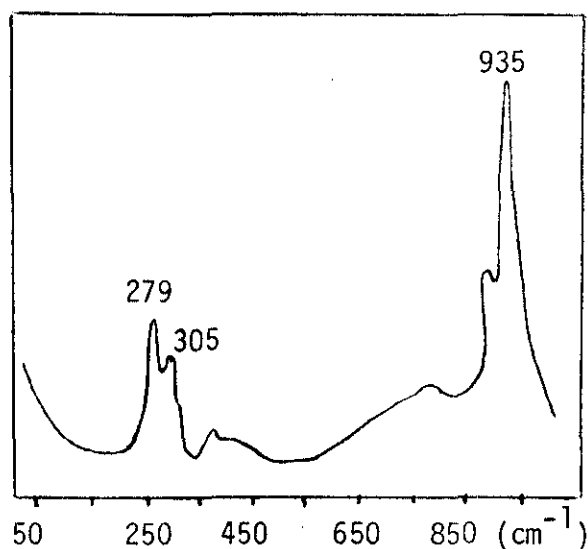


FIGURA 8 - Espectro Raman experimental para transições $\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_8$ levantado por Guha a 18°K .

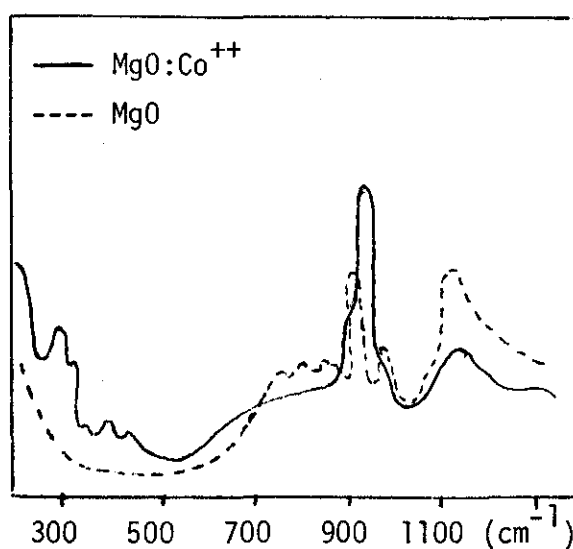


FIGURA 9 - Espectro Raman experimental para transições $\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_8$ levantado por Mon à temperatura do nitrogênio líquido; a linha tracejada é o espectro do MgO puro.

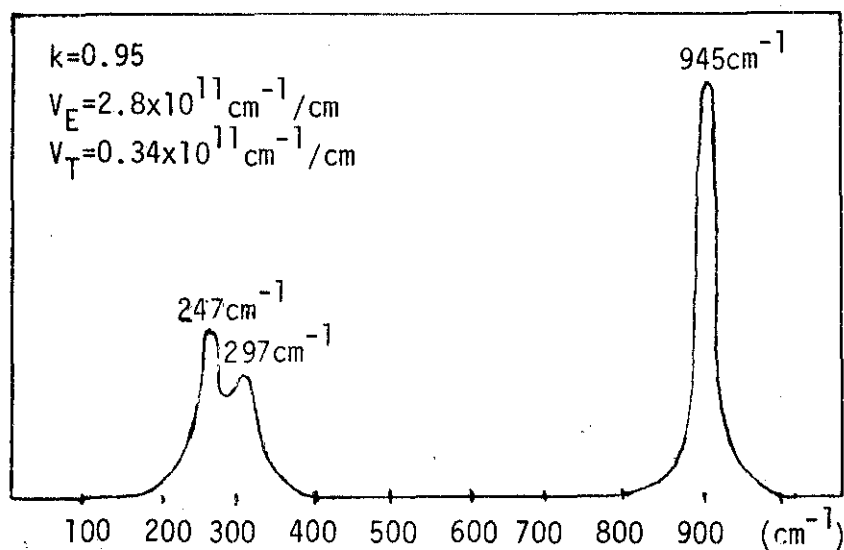


FIGURA 10 - Espectro Raman para transições $\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_8$ calculado pelo método das funções de Green com um valor diferente de V_E .

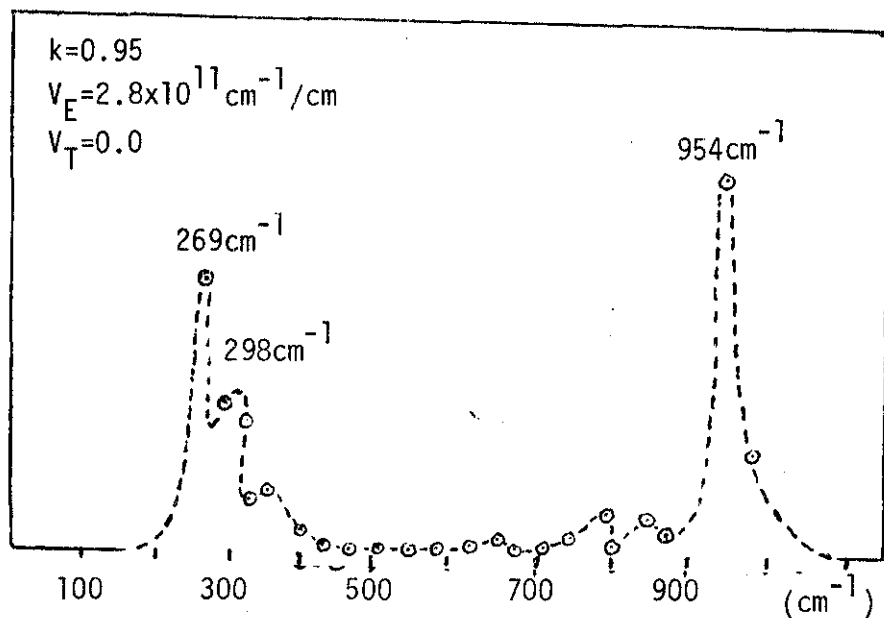


FIGURA 11 - Espectro Raman para transições $\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_8$ obtido por diagonalização de $\mathcal{H}_S$.

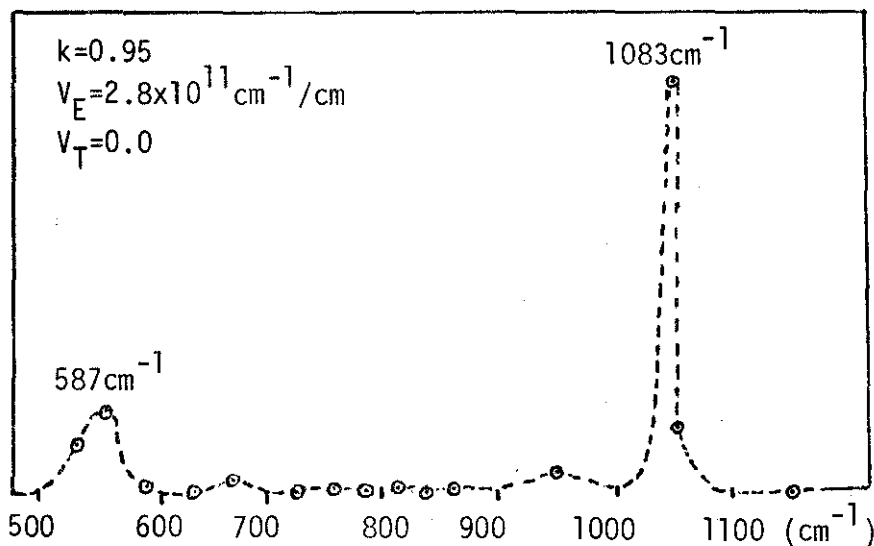


FIGURA 12 - Espectro Raman para transições $\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_7$ obtido por diagonalização de $\mathcal{H}_S$.

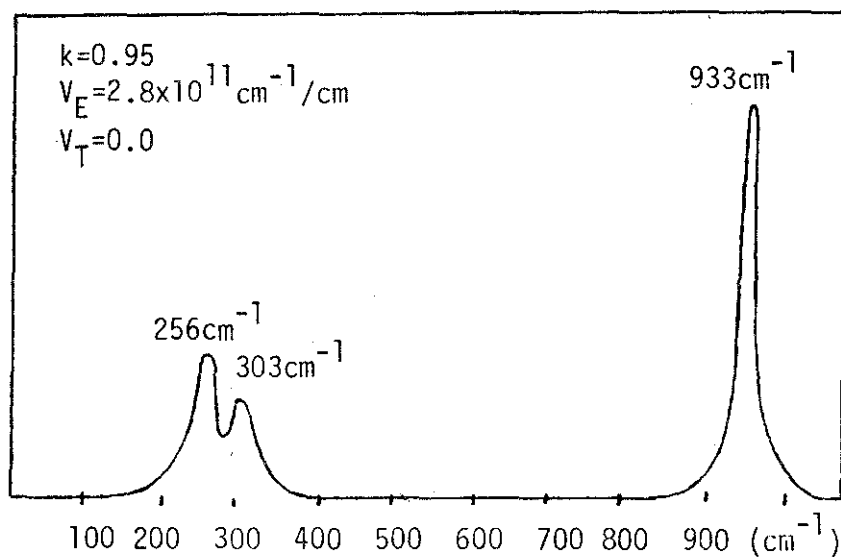


FIGURA 13 - Espectro Raman para transições $\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_8$ obtido pelo método das funções de Green; para ser comparado com o espectro da FIG. 11.

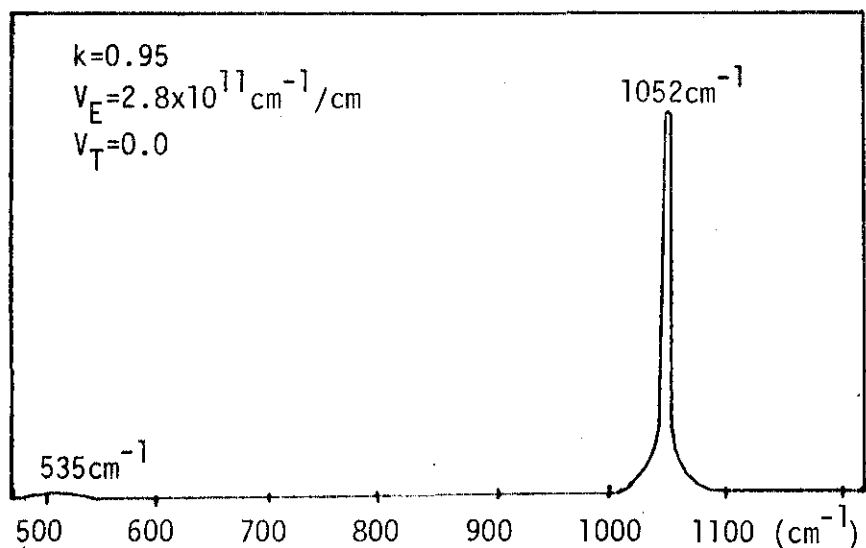


FIGURA 14 - Espectro Raman $\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_7$ calculado pelo método das funções de Green; para ser comparado com o da FIG. 12.

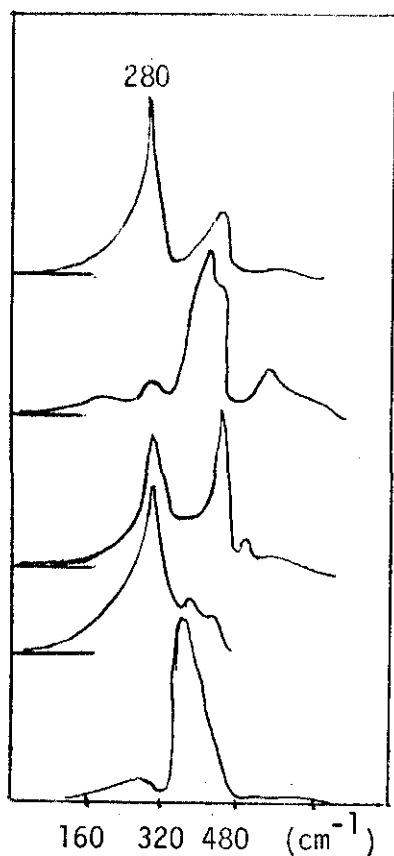


FIGURA 15 - Espectros Raman calculados por Guha quando são considerados vizinhos cada vez mais distantes na interação elétron-fônon; na primeira curva são considerados apenas os vizinhos mais próximos.