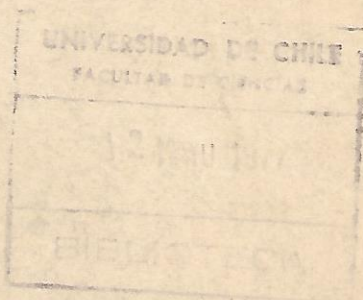


LE



FUNCIÓNES VIBRACIONALES.



SERGIO ORTEGA

DEPARTAMENTO DE FÍSICA

FACULTAD DE CIENCIAS

UNIVERSIDAD DE CHILE

1968

SANTIAGO - CHILE

Para el estudio de algunas propiedades de moléculas es necesario calcular elementos de matriz de diversos operadores electrónicos. Estos elementos se calculan habitualmente usando funciones de onda que dependen solo de las coordenadas electrónicas, esto es, se supone que los electrones se mueven dentro del campo de los núcleos supuestos fijos en sus posiciones. Esta hipótesis sobre los núcleos conduce a que el Hamiltoniano que se usa para describir el sistema no incluya términos que dependan de las coordenadas nucleares.

En este trabajo vamos a partir de un esquema en que consideramos posibles vibraciones de los núcleos. El Hamiltoniano que usaremos para describir el sistema, electrones y núcleos, deberá incluir ahora un término de energía cinética nuclear y una energía potencial que dependerá de coordenadas electrónicas y nucleares. También incluiremos la interacción Spin Orbita.

El trabajo consistirá básicamente en el cálculo de funciones de onda de este hamiltoniano, funciones vibrónicas. Veremos que la posibilidad de encontrar una forma explícita para las funciones de onda depende de la magnitud de la interacción Spin Orbita. En el caso más general no se obtiene una forma explícita para las funciones vibrónicas. Esto si es posible en el caso que Spin Orbita sea suficientemente débil como para ser tratado como perturbación. En tal caso veremos que la función de orden cero que se encuentra tiene una forma muy simple. En tal caso las funciones tienen la propiedad que al calcular elementos de matriz de operadores electrónicos estos van a quedar afectados por un factor de reducción (quenching). La influencia de esta reducción sobre el momento angular y parámetros de resonancia magnética que se calculan a partir de él, se discute en otro trabajo. (*)

Estudiaremos en particular el caso de un electrón d que está en un estado triplete de simetría T_2 en una molécula de simetría O_h . Las vibraciones nucleares las consideramos formando un modo normal de simetría E. En realidad aquí hacemos la aproximación de considerar interacción con uno solo de los modos vibracionales posibles ya que hay también uno de simetría T_1 y uno totalmente simétrico

(*) Vibrational Structure of E.S.R Spectra

Chem Phys. Lett. 3, 35

de simetría A_1 . Sin embargo veremos que esta simplificación no quita generalidad al planteo del problema

Para el sistema formado por electrones y núcleos el Hamiltoniano será :

$$H_t = T_e + T_n + V(q, Q) + H_{so}$$

- siendo :
- T_e = energía cinética de los electrones
 - T_n = energía cinética de los núcleos
 - $V(q, Q)$ = energía potencial del sistema
 - H_{so} = interacción spin-órbita
 - q = coordenadas electrónicas
 - Q = coordenadas nucleares (normales)

Separaremos el problema en dos partes : primero consideraremos el Hamiltoniano $H_e = T_e + V(q, Q)$ y encontraremos sus funciones propias, ψ_e (funciones electrónicas). Luego usaremos estas funciones ψ_e para expandir en términos de ellas la función de onda Ψ (función vibrónica) que es la función propia del Hamiltoniano total del sistema H_t . (1)

Veamos primero las funciones ψ_e . Estas son funciones propias de $H_e = T_e + V(q, Q)$. Este Hamiltoniano depende en forma paramétrica de las coordenadas nucleares Q . Expandamos H_e en torno a una cierta configuración nuclear $Q = Q_0$, en la forma (2)

$$H_e = T_e + V(q, Q_0) + \sum_K \left(\frac{\partial V(q, Q)}{\partial Q_K} \right)_{Q_K=Q_0} Q_K + \sum_K \left(\frac{\partial^2 V}{\partial Q_K^2} \right)_{Q_K=Q_0} Q_K^2 \dots \dots \dots (1)$$

y de igual manera las funciones ψ_e

$$\psi_e = \psi^{(0)} + \sum_K \psi_K^{(1)} Q_K + \sum_K \psi_K^{(2)} Q_K^2 \dots \dots \dots (2)$$

Los valores propios de H_e , ϵ , son constantes respecto de las coordenadas electrónicas, pero dependen paramétricamente de las coordenadas nucleares :

$$\epsilon(A) = \epsilon^{(0)} + \sum_K \epsilon_K^{(1)} Q_K + \sum_K \epsilon_K^{(2)} Q_K^2 \dots \dots \dots (3)$$

reemplazando (1), (2) y (3) en la ecuación de onda correspondiente (3)

$$H_e \psi_e(q, Q) = \epsilon(A) \psi_e(q, Q) \dots \dots \dots (4)$$

e igualando potencias de Q obtenemos :

$$[T_e + V(Q_0)] \psi^{(0)} = \epsilon^{(0)} \psi^{(0)} \dots \dots \dots (5)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial Q_k}\right) \psi^{(0)} + [T_e + V(Q_0)] \psi_k^{(1)} = \epsilon_k^{(1)} \psi^{(0)} + \epsilon^{(0)} \psi_k^{(1)} \dots \dots \dots (6)$$

La ecuación (5) representa el problema puramente electrónico no perturbado por las vibraciones, es decir, con los núcleos fijos en la posición $Q = Q_0$. Este problema lo supondremos conocido, o sea, supondremos que tenemos un nivel electrónico $\epsilon^{(0)}$, m veces degenerado, con un conjunto de m autofunciones $\{\phi_j\}_{m \times 1}$. Más adelante veremos el caso en que $\epsilon^{(0)}$ corresponde a un nivel triplete T_2 en simetría O_h .

Para la función de onda electrónica usaremos solo la aproximación de orden cero, $\psi^{(0)}(r, Q_0)$, que no incluye términos dependientes de las coordenadas nucleares. (Apéndice 1). Esta función de orden cero la planteamos como una combinación lineal de las ϕ_j ya que al quitar la perturbación (vibraciones) se tendrá en general una combinación de las ϕ_j y no una de ellas en particular. (5) (8)

$$\psi^{(0)}(r) = \sum_j a_j \phi_j(r)$$

Expandiendo también $\psi_k^{(1)}$ en el conjunto de las $\{\phi_j\}$

$$\psi_k^{(1)}(r) = \sum_j A_{kj} \phi_j(r)$$

y reemplazando en (6) tenemos

$$\sum_j a_j \left(\frac{\partial V}{\partial Q_k}\right)_{Q_0} \phi_j + \sum_j A_{kj} [T_e + V(r, Q_0)] \phi_j = \sum_j A_{kj} \epsilon^{(0)} \phi_j + \sum_j \epsilon_k^{(1)} a_j \phi_j$$

pero según (5)

$$[T_e + V(r, Q_0)] \phi_j = \epsilon^{(0)} \phi_j$$

$$\Rightarrow \sum_j a_j \left(\frac{\partial V}{\partial Q_k}\right)_{Q_0} \phi_j = \sum_j \epsilon_k^{(1)} a_j \phi_j$$

$$\Rightarrow \sum_j V_{ij}(k) a_j - \epsilon_k^{(1)} a_i = 0 \dots \dots \dots (7)$$

en que
$$V_{ij}(k) = \left\langle \phi_i \left| \left(\frac{\partial V}{\partial Q_k}\right)_{Q_0} \right| \phi_j \right\rangle$$

Para que el sistema de ecuaciones (7), que determina los coeficientes Q_j , tenga solución se debe cumplir que

$$|V_{ij}(K) - \epsilon_K^{(i)} \delta_{ij}| = 0 \dots\dots\dots(8)$$

Los $\epsilon_K^{(i)}$ que resultan como raíces de esta ecuación secular, representan la primera corrección a la energía electrónica $\epsilon^{(0)}$, debida a las vibraciones nucleares en torno a la posición $Q=Q_0$.

Vemos entonces que si los $\epsilon_K^{(i)}$ son distintos de cero, se va a romper la degeneración electrónica inicial, por efecto de las vibraciones nucleares. La ruptura de la degeneración electrónica se va a traducir en una disminución de simetría del sistema, o sea, en una distorsión. (2) (4)

Esta ruptura de la degeneración electrónica que se produce a través de las vibraciones nucleares se llama efecto Jahn-Teller. La condición para que los $\epsilon_K^{(i)}$ sean distintos de cero y se produzca efecto Jahn Teller es que $V_{ij}(K) \neq 0$

Veamos esta condición en términos de representaciones de grupos:

Si ϕ_i pertenece a una representación Γ

si ϕ_j pertenece a una representación Γ'

y Q_K pertenece a una representación $\bar{\Gamma}$

dado que $(\frac{\partial V}{\partial Q_K})_{Q_0}$ también pertenece a $\bar{\Gamma}$, la condición para que el elemento de matriz $V_{ij}(K)$ no se anule es que: $\bar{\Gamma} \in \Gamma \otimes \Gamma'$

o sea, que para una molécula tal que $\phi_i \in \Gamma$, $\phi_j \in \Gamma'$, exista un modo normal $\bar{\Gamma}$ tal que $\bar{\Gamma}$ esté contenido en el producto directo $\Gamma \otimes \Gamma'$. Lo que afirma el teorema de Jahn Teller es que para todos los posibles Γ, Γ' hay siempre un tal modo normal por lo menos. (2) (4)

Podemos distinguir dos casos límites del efecto Jahn Teller. Si consideramos por ejemplo una coordenada normal de tipo E (componentes Q_1 y Q_2) podemos construir una superficie de energía potencial en función de esas coordenada normal. Esta superficie tendrá en general varios mínimos que corresponden a otras tantas posiciones de equilibrio del sistema distorsionado, separadas entre sí por barreras de potencial.

- a) Si la altura de la barrera es grande comparada con la energía vibracional, el sistema se encuentra efectivamente "congelado" en una de las posiciones distorsionadas. (efecto Jahn-Teller estático)
- b) Si la altura de la barrera es pequeña comparada con la energía vibracional, el sistema podrá alternar libremente entre las varias configuraciones distorsionadas y no se observará, en promedio, ninguna distorsión. (efecto Jahn Teller dinámico). En el caso general, puede ser que el resultado (la observación de uno u otro caso) dependa de la relación entre el tiempo efectivo propio de la interacción que conduce a la medición del efecto, y el tiempo medio de permanencia en una u otra de las posiciones distorsionadas.

Volviendo a la ecuación secular (8), aparecen allí los elementos de matriz $V_{ij}(k) = \langle \phi_i | \left(\frac{\partial V}{\partial Q_k} \right)_0 | \phi_j \rangle$. Una expresión para estos elementos la podemos encontrar usando el teorema de Wigner Eckhart.

si ϕ_i transforma como la componente ℓ de Γ
 ϕ_j transforma como la componente ℓ' de Γ'
 y Q_k transforma como la componente m de $\bar{\Gamma}$
 entonces

$$\langle \phi_i | \left(\frac{\partial V}{\partial Q_k} \right)_0 | \phi_j \rangle = C(\Gamma, \ell, \Gamma', \ell', \bar{\Gamma}, m) V(\Gamma, \Gamma', \bar{\Gamma})$$

en que $C(\Gamma, \ell, \Gamma', \ell', \bar{\Gamma}, m)$ es un coeficiente de Clebsh Gordon que depende solo de la simetría del sistema y V es un elemento de matriz "reducido" que no depende de ℓ, ℓ', m

Como estamos considerando un solo nivel electrónico ($\Gamma = \Gamma' = \Gamma(\epsilon^{(0)})$) y si consideramos interacción con un solo modo normal $\bar{\Gamma} = \Gamma(Q)$ de modo que $\Gamma, \Gamma', \bar{\Gamma}$ sean fijos, podemos tratar V como un parámetro para indicar la magnitud del efecto Jahn Teller.

Con esta forma encontrada para los elementos $V_{ij}(k)$ podemos resolver la ecuación secular (8) (en función del parámetro V). Obtendremos, para cada k , un conjunto de m valores de $\epsilon_k^{(1)}$ que denotamos por $\epsilon_{kp}^{(1)}$ $p=1, \dots, m$

Reemplazando cada uno de estos valores en el sistema de ecuaciones (7) obtendremos m valores de a_j , para cada k , que denotamos $a_{jp}(k)$. De modo que la función electrónica será

$$\psi_{kp} = \sum_{j=1}^m a_{jp}(k) \phi_j$$

Ahora bien, vemos que tenemos una función electrónica ψ_{kp} para cada coordenada normal $k(Q_k)$. Como todas estas funciones son igualmente "buenas", la función electrónica más general será una combinación lineal de los diversos ψ_{kp}

$$\psi_p = \sum_k B_k \psi_{pk}$$

$$\Psi_p = \sum_K \mathcal{B}_K \left[\sum_j a_{jp}(k) \phi_j \right]$$

llamando $b_{jp} = \sum_K \mathcal{B}_K a_{jp}(k)$

$$\Rightarrow \Psi_p = \sum_j b_{jp} \phi_j \quad p=1, \dots, m$$

y estas son las m componentes del estado electrónico $\epsilon^{(0)}$, m veces degenerado.

Estas funciones electrónicas las usamos ahora para expresar en términos de ellas, la función de onda total del sistema (función vibrónica) ⁽⁹⁾

Las funciones vibrónicas son funciones propias de

$$H_T = H_2 + T + H_{s,0}$$

sea
$$\Psi_n = \sum_{ps} F_{ps}^n(Q) \Psi_{ps}(\tau) \quad \dots \quad (9)$$

(como en el H_T aparece $H_{s,0}$, consideramos para cada Ψ_p las posibles proyecciones de s_z . Los $F_{ps}^n(Q)$ no dependen del spin; el subíndice s se refiere solo a la función Ψ_{ps} que les corresponde)

Los Ψ_n satisfacen la ecuación

$$H_T \Psi_n = E_n \Psi_n$$

reemplazando aquí la expresión (9) e integrando sobre las coordenadas electrónicas, obtenemos una ecuación para las funciones $F_{ps}^n(Q)$

$$[T_n + \epsilon(Q) - E_n] F_{ps}^n + \sum_{i s'} \left[\langle \Psi_{ps} | H_{s,0} | \Psi_{i s'} \rangle + C_{pi}^{ss'} \right] F_{i s'}^n = 0$$

en que

$$C_{pi}^{ss'} = \left[\frac{1}{M_K} \int \Psi_{ps} P_K \Psi_{i s'} d\tau ds \right] P_K + \frac{1}{M_K} \int \Psi_{ps} P_K^2 \Psi_{i s'} d\tau ds$$

Con la aproximación que hemos tomado para la función de onda electrónica, $\Psi = \sum b_{jp} \phi_j$, que es una aproximación de orden cero, en que la función de onda no incluye términos dependientes de las coordenadas nucleares, tenemos que

$$P_K \Psi_{i s'} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial Q_K} \Psi_{i s'} = 0$$

$$\Rightarrow C_{pi}^{ss'} = 0$$

en este caso.

La ecuación para las funciones vibracionales queda entonces

$$[T_N + \epsilon(Q) - E_N] F_{ps} + \sum_{i,s'} \langle \psi_{ps} | H_{so} | \psi_{is'} \rangle F_{is'} = 0 \dots (10)$$

Tratemos de encontrar para F_{ps} una expresión de la forma

$$F_{ps} = \sum_{m=0}^{\infty} (A_{ps})_m f_m(Q)$$

en que $f_m(Q)$ es función propia de $[T_N + \epsilon(Q)]$, o sea, de un Hamiltoniano en el cual el autovalor electrónico hace las veces de potencial ⁽⁷⁾⁽⁸⁾. Teníamos que

$$\epsilon(Q) = \epsilon^{(0)} + \sum_K \epsilon_K^{(1)} Q_K + \sum_K \epsilon_K^{(2)} Q_K^2$$

$\epsilon^{(0)}$ es constante en nuestro problema ya que estamos considerando un solo nivel electrónico inicial. Para cada coordenada nuclear Q_K hay m valores de $\epsilon_K^{(1)}$ que hemos denotado por el subíndice p . Si no consideramos el desdoblamiento producido en el nivel electrónico producido por el término de segundo orden $\epsilon_K^{(2)}$ tendríamos m valores para $\epsilon(Q)$

$$\epsilon_p(Q) = \epsilon^{(0)} + \sum_K \epsilon_{Kp}^{(1)} Q_K + \sum_K \epsilon_K^{(2)} Q_K^2 \quad p = 1, \dots, m$$

La ecuación de autovalores para $f_m(Q)$, $[T_N + \epsilon(Q)] f_m = \epsilon_m f_m$ queda entonces

$$[T_N + \epsilon^{(0)} + \sum_K \epsilon_{Kp}^{(1)} Q_K + \sum_K \epsilon_K^{(2)} Q_K^2] f_m(Q) = \epsilon_m f_m(Q)$$

Como $T_N = \sum_K \frac{1}{2M_K} P_K^2 \Rightarrow f_m(Q)$ es función propia de un Hamiltoniano que se puede escribir como una suma de términos

$$\sum_K \left[\frac{1}{2M_K} P_K^2 + \epsilon_{Kp}^{(1)} Q_K + \epsilon_K^{(2)} Q_K^2 \right]$$

cada uno dependiente de una coordenada normal $Q_K \Rightarrow f_m(Q)$ se puede escribir como un producto de funciones

$$f(Q_1) \dots f(Q_N)$$

en que cada factor $f(Q_i)$ satisface

$$\left[\frac{1}{2M_k} P_k^2 + \epsilon_{kp}^{(1)} Q_k + \epsilon_k^{(2)} Q_k^2 \right] f_{m_k}(Q_k) = \left[g_{m_k} - \epsilon^{(0)} \right] f_{m_k}(Q_k)$$

Esta es la ecuación de un oscilador armónico cuya posición de equilibrio está desplazada del origen ($Q_k=0$)

$$\Rightarrow f(Q_k) \equiv f_{m_k}(Q_k + \beta_{kp}) \quad \beta_{kp} = \frac{\epsilon_{kp}^{(1)}}{2 \epsilon_k^{(2)}}$$

y cuyos niveles de energía están también desplazados :

$$g_{m_k} = (m_k + \frac{1}{2}) \hbar \omega - \alpha_{kp} \quad \alpha_{kp} = \frac{1}{4} \frac{|\epsilon_{kp}^{(1)}|^2}{\epsilon_k^{(2)}}$$

$f_{m_k}(Q_k + \beta_{kp})$ es una función de oscilador armónico (función de Hermite) de argumento $Q_k + \beta_{kp}$, o sea, corrida en β_{kp} debido al término lineal en Q_k que aparece en el Hamiltoniano y que es justamente el característico del efecto Jahn Teller. La función f_n entonces

$$f_n(Q) = f_{m_1}(Q_1 + \beta_{1p}) \dots f_{m_N}(Q_N + \beta_{Np})$$

y el autovalor que le corresponde es :

$$g_n = \epsilon^{(0)} + \sum_k (m_k + \frac{1}{2}) \hbar \omega - D_p \quad D_p = \sum_k \alpha_{kp}$$

La función vibracional queda entonces :

$$F_{ps}(Q) = \sum_{m_1 \dots m_N} (A_{ps})_{m_1 \dots m_N} f_{m_1}(Q_1 + \beta_{1p}) \dots f_{m_N}(Q_N + \beta_{Np})$$

reemplazando esta expresión en la ecuación (10), que satisfacen las funciones F_{ps} , tenemos

$$\left[\frac{Q}{2} m - E_{\nu} \right] (A_{ps})_m + \sum_{i s'} \langle \phi_{ps} | H_{so} | \phi_{i s'} \rangle \sum_{m'} \left[X_{m m'}^{(ip)} \quad X_{m m'}^{(is')} \right] (A_{i s'})_{m'} = 0$$

donde que $X_{m m'}^{(ip)}(Q_k) = \langle f_m(Q_k + \beta_{ki}) | f_{m'}(Q_k + \beta_{kp}) \rangle$

es una integral (recubrimiento) entre dos funciones de oscilador armónico, que debido al corrimiento β_{kp} que aparece y que depende del índice electrónico p , no son ortogonales si $p \neq i$.

Como las funciones $f_m(Q + \beta_{ki})$ tienen una forma conocida, funciones de Hermite, podemos obtener una expresión para los recubrimientos $X_{m m'}^{(ip)}$ (Apéndice I)

$$X_{m_k m'_k}^{(ip)} = (-1)^{m_k} \frac{e^{-\frac{1}{2}(\beta_{ki} - \beta_{kp})^2} \sum_{j=0}^{\min(m_k, m'_k)} \binom{m_k}{j} \binom{m'_k}{j} (-1)^j \left(\frac{\beta_{ki} - \beta_{kp}}{\sqrt{2}} \right)^{m_k - m'_k - 2j}}{\sqrt{m_k! m'_k!}}$$

Para recubrimientos entre el estado vibrónico fundamental ($m=0$) y estados excitados tenemos

$$X_{0 m_k}^{(ip)} = \frac{e^{-\frac{1}{2}(\beta_{ki} - \beta_{kp})^2}}{\sqrt{m_k!}} \left(\frac{\beta_{ki} - \beta_{kp}}{\sqrt{2}} \right)^{m_k}$$

Ahora vamos a particularizar el tratamiento para el caso en que el estado electrónico inicial $\mathcal{E}^{(0)}$ corresponde a un triplete T_2 (en simetría O_h) en interacción con un modo vibracional doblemente degenerado, de simetría E

La ecuación (1) para los coeficientes $(A_{ps})_n$ con $n=0$ queda:

$$\left[\frac{Q}{2} m - E_{\nu} \right] (A_{ps})_{00} + \sum_{i s'} \sum_{m_1 m_2} \langle \phi_{ps} | H_{so} | \phi_{i s'} \rangle \frac{1}{\sqrt{m_1! m_2!}} \left(\frac{\beta_{1p} - \beta_{1i}}{\sqrt{2}} \right)^{m_1} \times$$

$$\times \left(\frac{\beta_{2p} - \beta_{2i}}{\sqrt{2}} \right)^{m_2} e^{-\frac{1}{2}[(\beta_{1p} - \beta_{1i})^2 + (\beta_{2p} - \beta_{2i})^2]} (A_{i s'})_{m_1 m_2} = 0$$

Recordemos que $\beta_{kp} = \frac{\epsilon_{kp}^{(1)}}{2 \epsilon_K^{(2)}}$ y que habíamos supuesto que no había desdoblamiento sobre los $\epsilon_K^{(1)}$. Los $\epsilon_{kp}^{(1)}$ eran los autovalores de $|V_{ij}(k) - \epsilon_K^{(1)} \delta_{ij}| = 0$ ✓

Para los elementos $V_{ij}(k)$ teníamos la forma

$$V_{ij}(k) = C_{ij}(k) V \quad \checkmark$$

Para esta simetría particular que estamos considerando los coeficientes $C_{ij}(k)$ tienen los valores (9)

$$C_{ij}(1) \rightarrow \begin{pmatrix} 1/2 & 0 & 0 \\ 0 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad C_{ij}(2) \rightarrow \begin{pmatrix} -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Como los coeficientes $C_{ij}(k)$ son diagonales, los podemos designar simplemente por $C_p(k)$

$$\Rightarrow \epsilon_{kp}^{(1)} = C_p(k) V \quad \checkmark$$

Recordando que el argumento de las funciones de oscilador armónico no es q sino que en realidad $\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} q$

$$\Rightarrow \beta_{kp} = C_p(k) \tau \quad \text{en que} \quad \tau^2 = \frac{V^2}{m\omega^2 (\hbar\omega)}$$

Vemos que τ depende de la relación entre el parámetro V y la energía vibracional. Podemos decir entonces que el parámetro τ se podría usar para indicar el tipo de efecto Jahn-Teller que se tenga: valores pequeños de τ corresponderían al efecto dinámico, mientras que valores grandes corresponderían al efecto estático.

La ecuación (11) para los coeficientes $(A_{ps})_{00}$ queda finalmente en la forma

$$\left[g_{00} - E_x \right] (A_{ps})_{00} + \sum_{i s'} \sum_{m_1 m_2} \left[\langle \psi_{ps} | H_{so} | \psi_{is'} \rangle \frac{(C_p(1) - C_p(2))(C_p(2) - C_p(3))}{\sqrt{m_1! m_2!}} (\sqrt{\tau})^{m_1+m_2} \right] \times$$

$$\times e^{-\frac{3}{4} \tau} (A_{is'})_{m_1 m_2} = 0$$

----- (12)

Si bien no podemos dar una forma general de la solución de esta ecuación, podemos ver la forma que toma para algunos casos especiales. Por ejemplo, si no consideramos la interacción Spin-Orbita, la ecuación (12) queda :

$$[g_{m_1, m_2} - E_r] (A_{ps})_{m_1, m_2} = 0$$

(ya que no aparecen los elementos $\chi_{m_1}^{p_i}$, eliminamos la restricción de considerar $m_1 = m_2 = 0$)

$$\Rightarrow E_r = g_{m_1, m_2}$$

$$\Rightarrow E_r = E^{(0)} + \sum_{k=1}^{\infty} (m_k + \frac{1}{2}) \hbar \omega - D_p$$

que serían las energías del espectro vibrónico. El estado vibrónico fundamental corresponderá al menor de estos valores, que se obtiene justamente para $m_k = 0$

$$\Rightarrow E_0^p = E^{(0)} + \hbar \omega - D_p$$

Colocamos E_0^p porque los D_p pueden producir un desdoblamiento. En la simetría particular que estamos considerando, los D_p ($p=1, 2, 3$) son todos iguales, de modo que el estado fundamental vibrónico tiene la misma degeneración del estado electrónico (triplete). Se produce solo un corrimiento en los niveles de energía.

Veamos la función vibrónica que corresponde a E_0^p . De la ecuación (10) para las funciones F_{ps} vemos que en ausencia de Spin Orbita los diversos F_{ps} no quedan acoplados, de modo que las funciones de onda vibrónicas del estado fundamental son de la forma

$$\psi_0^p = F_p(Q) \varphi_p$$

$$y F_p(Q) = (A_p)_{00} f_0(Q_1 + \beta_{1p}) f_0(Q_2 + \beta_{2p})$$

$$\Rightarrow \psi_0^p = (A_p)_{00} f_0(Q_1 + \beta_{1p}) f_0(Q_2 + \beta_{2p}) \varphi_p$$

La función $\Psi_p(q)$ era una combinación lineal de las funciones electrónicas que forman el triplete $\mathcal{E}^{(0)}$. Los coeficientes de esta combinación lineal salen de resolver la ecuación secular (8) : $|V_{ij}(K) - \mathcal{E}_K^{(0)} \delta_{ij}| = 0$. Como estos determinantes son diagonales en este caso, la combinación se reduce a un solo término, o sea, no hay mezcla de funciones electrónicas: las funciones $\Psi_p(q)$ son directamente las funciones correspondientes al nivel $\mathcal{E}^{(0)}$ o sea,

$$\Psi_p(q) = \phi_p(q) \quad \text{en que } \phi_p(q) = d_{x_1}, d_{x_2}, d_{y_2}$$

La función vibrónica queda entonces

$$\Psi_0^p = (A_p)_{00} f_0(\alpha_1 + \beta_{1p}) f_0(\alpha_2 + \beta_{2p}) \phi_p \quad (12)$$

De la forma de estas funciones se deriva una propiedad muy interesante al calcular elementos de matriz de operadores electrónicos. En efecto, vamos a tener:

$$\begin{aligned} O_{p\lambda} &= \langle \Psi_0^p | O | \Psi_0^\lambda \rangle \\ &= \langle f_0(\alpha_1 + \beta_{1p}) | f_0(\alpha_1 + \beta_{1\lambda}) \rangle \langle f_0(\alpha_2 + \beta_{2p}) | f_0(\alpha_2 + \beta_{2\lambda}) \rangle \langle \phi_p | O | \phi_\lambda \rangle \end{aligned}$$

ya que O no actúa sobre las coordenadas nucleares

$$\begin{aligned} O_{p\lambda} &= \chi_{00}^{p\lambda}(\alpha_1) \chi_{00}^{p\lambda}(\alpha_2) \langle \phi_p | O | \phi_\lambda \rangle \\ &= e^{-\frac{1}{2}[(\beta_{1p} - \beta_{1\lambda})^2 + (\beta_{2p} - \beta_{2\lambda})^2]} \langle \phi_p | O | \phi_\lambda \rangle \end{aligned}$$

pero se cumple que $(\beta_{1p} - \beta_{1\lambda})^2 + (\beta_{2p} - \beta_{2\lambda})^2 = 3\tau \quad \forall p, \lambda$

$$\Rightarrow O_{p\lambda} = e^{-\frac{3}{4}\tau} \langle \phi_p | O | \phi_\lambda \rangle$$

Es decir, los elementos de matriz de cualquier operador

electrónico, dentro del estado fundamental vibrónico, van a quedar afectados por un factor de reducción (quenching) de la forma $Q^{-3/2}$ que depende de la magnitud del efecto Jahn Teller. La aparición de este factor de reducción en los elementos de matriz de operadores electrónicos es el llamado "efecto Ham".

Aquí vemos que este efecto surge del tipo de función vibrónica que se usa, en forma de un simple producto de una función nuclear por una electrónica. Esta forma simple de la función vibrónica se obtiene en este caso porque no se considera el acoplamiento entre las funciones $F(Q)$ que introduce la interacción Spin Orbita en la ecuación (10). En todo caso, vemos de la ecuación (12) que en presencia de Spin Orbita, si bien no podemos encontrar una forma explícita de la solución, se tendrá siempre el factor de reducción $Q^{-3/2}$ y la función vibrónica ya no va a ser un solo término de la sumatoria (9). Es decir, en el caso más general es de esperar que se siga produciendo el efecto Ham, a través de la presencia del factor $Q^{-3/2}$, aunque seguramente no tendrá la forma tan simple del presentado anteriormente.

Debemos notar también el hecho que la forma simple para la función vibrónica (12) se obtenga con solo eliminar el acoplamiento Spin Orbita se debe a la aproximación que usamos para la función electrónica $\psi(r)$ que anulaba el acoplamiento debido a los coeficientes C_{r_i} (ec. 10). En una aproximación más alta para las funciones electrónicas, en que incluyan términos dependientes de las coordenadas nucleares, van a aparecer estos coeficientes mezclando las funciones nucleares, lo que también complicaría la forma del efecto Ham.

En resumen, podemos decir que la función de onda vibrónica toma la forma de un simple producto $F(Q)\psi(r)$ en el caso de no considerar Spin Orbita y de tomar una aproximación que anule los coeficientes C_{r_i} .

Vemos también que esta forma $F(Q)\psi(r)$ de la función vibrónica es la dada por la aproximación de Born-Oppenheimer. O sea, las condiciones del párrafo anterior son también las que harían aplicable la aproximación de Born-Oppenheimer a este problema. (2)(3)(1)

Apéndice I

Se trata de calcular una integral de recubrimiento entre dos funciones de oscilador armónico, de distinto índice n y además de distinto argumento. O sea,

$$I_{nm}(k) = N_n N_m \int H_n(x) H_m(x+k) e^{-\frac{1}{2}[x^2 + (x+k)^2]} dx$$

si hacemos $u = x + \frac{k}{2}$ tenemos

$$I_{nm}(k) = N_n N_m \int H_n\left(u - \frac{k}{2}\right) H_m\left(u + \frac{k}{2}\right) e^{-u^2} du e^{-\frac{k^2}{4}}$$

Sabemos que $H_n(z) = (-1)^n e^{-z^2} \frac{d^n}{dz^n} (e^{-z^2})$

desarrollando esta expresión para $z + q$ en vez de z tenemos:

$$H_n(z+q) = \sum_{i=0}^n \binom{n}{i} H_i(z) (2q)^{n-i}$$

con esto podemos escribir:

$$H_n\left(u - \frac{k}{2}\right) = \sum_{j=0}^n \binom{n}{j} H_j(u) (-k)^{n-j} \quad ; \quad H_m\left(u + \frac{k}{2}\right) = \sum_{i=0}^m \binom{m}{i} H_i(u) k^{m-i}$$

Reemplazando en $I_{mm}(k)$ tenemos

$$I_{mm}(k) = N_m N_m \sum_{i=0}^m \sum_{j=0}^n \binom{m}{i} \binom{n}{j} e^{-\frac{k^2}{2}} \int H_i(u) H_j(u) e^{-u^2} du (-1)^{n-i} k^{m+n-i-j}$$

pero $\int H_i(u) H_j(u) = 2^i i! \sqrt{\pi} \delta_{ij}$

y reemplazando las constantes de normalización

queda

$$I_{mm}(k) = (-1)^n \frac{e^{-\frac{k^2}{2}}}{\sqrt{m!n!}} \sum_{i=0}^{\min(m,n)} \binom{m}{i} \binom{n}{i} (-1)^i i! \left(\frac{k}{\sqrt{2}}\right)^{m+n-2i}$$

(La suma va desde $i=0$ hasta mínimo de m, n

porque en $\binom{m}{i} \binom{n}{i}$ se debe tener que $i \leq m, n$)

REFERENCIAS

- (1) Born Huang, Dynamics of cristal lattice.
- (2) Sturge, The Jahn Teller effect in solids.
- (3) Bratoz, Calcul des fonctions d'onde moleculaire,
Paris, 1968.
- (4) Ballhausen, Ligand field theory.
- (5) Eyring-Walter-Kimbal, Quantum Chemistry.
- (6) Moffit-Liher, Phys. Rev. 108, 1195.
- (7) Moffit-Thorson, Phys. Rev. 108, 1251.
- (8) Landau, Quantum Mechanics.
- (9) Ham, Phys. Rev. 138, 1727.



VIBRATIONAL STRUCTURE OF EPR-SPECTRA ?

S. ORTEGA, L. D. KANDEL, M. C. PASSEGGI and T. BUCH
Facultad de Ciencias, Universidad de Chile, Santiago, Chile

Received 29 November 1968

The possible appearance of a resolvable vibrational structure of electron paramagnetic resonance spectra in transition-metal-ion complexes is investigated. It is shown that such a structure is to be expected in principle, but that the resulting vibrational satellite lines are probably too weak and too close to the "zero-phonon" line to be observed experimentally.

The magnetic properties of the unpaired electrons in a paramagnetic complex are traditionally calculated on the basis of a completely static model, in which the interatomic distances are fixed and in which the wavefunctions are entirely independent of nuclear motions. Only rather recently have dynamic effects been taken into account, as in the classical paper by F. S. Ham [1] on the dynamic Jahn-Teller effect in orbital multiplets.

In this note we wish to consider the case of an orbital singlet, and investigate whether it might be possible to expect vibrational effects in such a case also. The g -shift tensor component ij for such a case is (for one unpaired electron, e.g. $\text{Cu}^{++} d^9$)

$$\Delta g_{ij} = g_{ij} - 2.0023 = -2 \sum_K \frac{\langle 0 | \mathcal{L}_i | K \rangle \langle K | l_j | 0 \rangle}{E_K - E_0} \quad (1)$$

where $\mathcal{L}_i = \sum_{\alpha} \xi_{\alpha}(r_{\alpha}) l_i^{\alpha}$ is the multi-atom orbital angular momentum factor effective in the spin-orbit coupling Hamiltonian, $\mathcal{H}_{\text{SO}} = \mathcal{L} \cdot s$, l_i^{α} is the i -th component of the angular momentum of the electron relative to nucleus α , l_i is the same relative to the central ion and $\xi_{\alpha}(r_{\alpha})$ represents the spin-orbit coupling function of atom α^2 . Usually the wavefunctions $|0\rangle$ and $|K\rangle$ are taken to be pure electronic wavefunctions of a rigid molecule. We wish to examine whether this assumption is justified; for that purpose we take the next simplest approximation and write $|0\rangle$ and $|K\rangle$ as products of electronic and vibrational wavefunctions. This corresponds to the adiabatic approximation [3].

Thus

$$|J\rangle = |j, v_j\rangle = |j\rangle |v_j\rangle \quad (2)$$

where $|j\rangle$ is a pure electronic function and the vi-

brational function $|v_j\rangle$ can be taken as a product of harmonic oscillator wavefunctions, one for each normal mode of vibration Q of the complex; thus the total (vibronic) energy of the denominator in (1) is

$$E_j = \epsilon_j + \hbar \sum_Q \omega_j^Q (n_j^Q + \frac{1}{2}) \quad (3)$$

where ω_j^Q is the angular frequency of the Q -th normal mode in the j -th electronic state.

Substitution of (2) and (3) into (1) leads to

$$\Delta g_{ij} = -2 \sum_k \frac{\langle 0 | \mathcal{L}_i | k \rangle \langle k | l_j | 0 \rangle}{\epsilon_k - \epsilon_0} v_k(n_0) \quad (4)$$

where $v_k(n_0)$ is a vibrational correction factor depending on the electronic state k and on the vibrational state (n_0) of the electronic ground state:

$$v_k(n_0) = \sum_{n_k^1 n_k^2 \dots} \prod_Q |\langle n_k^Q | n_0^Q \rangle|^2 \times \left\{ 1 + \frac{\hbar}{\epsilon_k - \epsilon_0} \sum_Q \left[\omega_Q^k (n_k^Q + \frac{1}{2}) - \omega_Q^0 (n_0^Q + \frac{1}{2}) \right] \right\}^{-1} \quad (5)$$

The dependence of v_k on the vibrational level n_0 (here the symbol n_0 stands for the whole set of vibrational quantum numbers $n_0^1, n_0^2, \dots, n_0^Q, \dots$) of the ground state may lead us to expect a vibrational structure. Let us try to evaluate the magnitude of this effect.

The overlap integrals $\langle n_k^Q | n_0^Q \rangle$ between oscillator functions of the same coordinate Q but with different frequencies can be calculated exactly using properties of the Hermite functions. They are a function only of the quotient $\xi_Q^k = \omega_Q^k / \omega_Q^0$ and, of course, tend to δ_{k0} when $\xi \rightarrow 1$. For ξ values relatively close to unity, this means that there will be strong contributions to (5) only for

$n_k = n_0$. We thus take $|\langle n_k^Q | n_0^Q \rangle|^2 = f_n(Q) \delta_{n_k n_0}$ and find

$$v_k(n_0) = \prod_Q f_n(Q) \delta_{n_k n_0} \left\{ 1 + \frac{\hbar \omega_0^Q}{\epsilon_k - \epsilon_0} (\xi_Q - 1) (n_0^Q + \frac{1}{2}) \right\}^{-1} \quad (5')$$

within terms of higher order in $\hbar \omega_0^Q / (\epsilon_k - \epsilon_0) \ll 1$.

Only those modes will contribute to v_k for which $\xi \neq 1$, that is, those which are directly affected by the change in electronic motion upon excitation to the electronic level $|k\rangle$. Let us assume only one such mode to be present. Let us put $\hbar \omega_0 = 1000 \text{ cm}^{-1}$, $\epsilon_k - \epsilon_0 = 10 \text{ kK}$; v_k is then a function of ξ and n_0 only. It seems difficult to estimate a reasonable value for ξ in a complex, but for CO, ξ for the first excited state is about 0.85 [4] and a paramagnetic complex is probably not going to be "softer" than that, especially for those low-lying excited states that contribute strongly to eq. (1). Using this value, we find $v_k(n)$ values larger than unity by one or two per cent, for the first few vibronic states.

Vibrations may thus produce a change in the g -value affecting at best the third decimal in the vibrational ground state, an effect that is, however, within the experimental error of g -value measurements. As far as the higher vibrational states are concerned ($n_0 \neq 0$), the spectrum should show a number of closely spaced vibrational satellites. But since the higher vibrational levels are very scarcely populated at temperatures where EPR measurements are made, it is hardly to be expected that these satellites can be observed.

Let us complete this analysis with a discussion of the type of normal modes likely to contribute to the shift and intensity of the satellites. It is reasonable to expect metal-ligand stretching modes to be "softer" - more affected by excitation - than bending modes; at the same time, the stretching modes have higher frequencies and thus less populated vibronic states, and a lower intensity in the satellites.

The reverse is true for bending modes. Thus the greater splitting between the satellites parallels their lower frequencies, defeating their detectability still more.

Thus the general conclusion of this study is negative.

REFERENCES

- [1] F. S. Ham, Phys. Rev. 138 (1965) 1727.
- [2] A. A. Missetich and T. Buch, J. Chem. Phys. 41 (1964) 2524.
- [3] M. Born and K. Huang, Dynamical Theory of Crystal Lattices (Oxford University Press, Oxford, 1962).
- [4] G. Herzberg, Spectra of Diatomic Molecules (Van Nostrand Co., Princeton, 1950).