

Alves, Jose Luiz

Estrutura eletrônica e absorção
óptica de impurezas de prata
e cobre em cloreto de potássio
043/A474e/T

(99778201/82)

ESTRUTURA ELETRÔNICA E ABSORÇÃO ÓPTICA DE
IMPUREZAS DE PRATA E COBRE EM CLORETO DE
POTÁSSIO

Jose Luiz Alves

ESTRUTURA ELETRÔNICA E ABSORÇÃO ÓPTICA DE IMPUREZAS DE PRATA E
COBRE EM CLORETO DE POTÁSSIO

José Luiz Alves

Tese apresentada à Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito
parcial para obtenção do grau de Doutor em Ciências

Julho - 1976

ao Brício (*in memoriam*)

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Manoel Lopes de Siqueira, meu orientador, ao Luiz Guimarães Ferreira, ao Humberto Siqueira Brandi e ao Francisco César de Sã Barreto pelo que me ajudaram na realização deste trabalho.

Agradeço às instituições FINEP, CNPq, BNDE e COPERTIDE pelo suporte financeiro, que deram a este trabalho.

Os centros de cor constituídos pelas impurezas Ag^0 , Ag^+ , Ag^{++} , Cu^0 , Cu^+ e Cu^{++} em cristais de KCl foram estudados pelo método de espalhamento múltiplo- X_α .

Os cálculos mostram que considerando apenas a primeira camada de íons vizinhos à impureza é possível obterem-se resultados satisfatórios para as estruturas eletrônicas e absorções ópticas. As interações de contacto de Fermi ficam sub-estimadas sobre a impureza e super-estimadas sobre os íons vizinhos.

ÍNDICE

CAPÍTULO I	INTRODUÇÃO	
CAPÍTULO II	O MÉTODO X_{α} - MODELO DE ESPALHAMENTO MÚLTIPLO	
	2.1. Introdução	4
	2.2. Método X_{α}	7
	2.3. O modelo de espalhamento múltiplo	12
CAPÍTULO III	ESTRUTURAS ELETRÔNICAS E ABSORÇÕES ÓPTICAS DOS CENTROS DE COR Ag^{+} E Cu^{+} EM CRISTAIS DE KCl	
	3.1. Introdução	18
	3.2. Construção dos aglomerados atômicos que simulam os centros de cor Ag^{+} e Cu^{+} em KCl	21
	3.3. As estruturas eletrônicas	24
	3.4. Transições ópticas	30
	3.5. Comentários	40
CAPÍTULO IV	ESTRUTURAS ELETRÔNICAS, ABSORÇÕES ÓPTICAS E INTERAÇÕES DE CONTACTO DOS CENTROS DE COR Ag^{0} E Cu^{0} EM CRISTAIS DE KCl	
	4.1. Introdução	47
	4.2. Construção dos aglomerados atômicos que simulam os centros de cor Ag^{0} e Cu^{0} em KCl	50
	4.3. As estruturas eletrônicas	51
	4.4. As transições ópticas	56
	4.5. As interações de contacto	64
	4.6. Comentários	66

CAPÍTULO V	ESTRUTURAS ELETRÔNICAS, ABSORÇÕES ÓPTICAS E INTERAÇÕES DE CONTACTO DOS CENTROS DE COR Ag^{++} E Cu^{++} EM CRISTAIS DE KCl	
	5.1. Introdução	67
	5.2. Construção dos aglomerados atômicos que simulam os centros Ag^{++} e Cu^{++} em KCl	69
	5.3. As estruturas eletrônicas	69
	5.4. As transições ópticas	79
	5.5. As interações de contacto	79
	5.6. Comentários	82
CAPÍTULO VI	CONCLUSÕES GERAIS	83
	BIBLIOGRAFIA	85

Os picos de baixa energia à direita correspondem à absorção na faixa do infravermelho associada com os fônons ópticos; à esquerda ficam os associados às excitações eletrônicas, o de mais baixa energia correspondendo a um exciton.

Os elétrons mais externos do íon halogeneto têm energia muito maior que os mais externos do íon alcalino; quando o sólido é formado as bandas de valência mais altas são compostas de estados provenientes dos elétrons "p" dos íons halogenetos (3p no caso do Cl^-). A banda de condução mais baixa normalmente é considerada como tendo caráter de elétrons "s" devido ao fato de que a orbital desocupada de menor energia do íon alcalino é do tipo "s" (4s no caso do K^+).

As impurezas nos halogenetos alcalinos dão origem a bandas de absorção que podem cobrir toda a faixa espectral óptica e são comumente interpretadas como segue ⁽¹⁾:

- absorção na região de ultra-violeta de vácuo, além do pico do exciton;
- absorção na região de ultra-violeta devida a excitons localizados;
- espectro de transferência de carga na região de ultra-violeta;
- absorção no ultra-violeta próximo e na região visível devido ao "splitting" cristalino dos níveis de energia da impureza.

As interações com defeitos da rede, fônons e com os íons vizinhos podem remover algumas das degenerescências da impureza. Transições que são proibidas no íon livre podem tornar-se parcialmente permitidas e novos níveis de energia podem ser formados pela mistura das funções de onda da impureza e dos íons da rede.

No presente trabalho a atenção está voltada para o estudo de impurezas de prata e cobre em cristais de KCl.

Os cristais de KCl são de estrutura cúbica de face centrada com parâmetro de rede $6,293 \text{ \AA}$ ⁽⁴⁾; o "gap" entre as bandas de valência e condução é de $8,6 \text{ eV}$ ⁽¹⁾.

Desde 1950 existe um grande interesse no estudo de impurezas de prata e cobre em cristais de halogenetos alcalinos⁽⁵⁾.

Os átomos de prata e cobre têm configurações eletrônicas semelhantes $4d^{10}5s$ e $3d^{10}4s$ respectivamente. Historicamente o estudo de centros de prata em halogenetos alcalinos serviu como guia para o estudo de centros de cobre. Todavia, além de semelhanças foram observadas diferenças importantes em suas propriedades.

Os íons Ag^+ e Cu^+ não são paramagnéticos, de modo que medidas de EPR (Ressonância Eletrônica Paramagnética) e ENDOR (Ressonância Dupla Eletrônica e Nuclear) não podem ser usadas para estudar tais centros. Se os cristais contendo Ag^+ e Cu^+ são expostos a raios-X, a baixas temperaturas, pelo menos dois outros centros de cor são formados. Um centro é substitucional divalente, Cu^{++} ou Ag^{++} ; o outro é um átomo de prata ou cobre, também substitucional. Tais centros são paramagnéticos, passíveis então de serem estudados por EPR e ENDOR.

Ao lado da grande quantidade de dados experimentais referentes às propriedades das impurezas de prata e cobre em halogenetos alcalinos, o progresso na investigação teórica tem sido mais no nível semi-empírico que no nível fundamental. Aliás este é um fato comum no estudo de centros de cor em geral⁽¹⁾.

No presente trabalho é feito um estudo teórico das estruturas eletrônicas, absorções ópticas e das interações de contacto de Fermi dos centros de prata e cobre em cristais de KCl.

É utilizado o método MSX_{α} (Método de espalhamento múltiplo- X_{α}) que é descrito de forma resumida no Capítulo II.

No Capítulo III são estudadas as impurezas Ag^+ e Cu^+ , no Capítulo IV as impurezas atômicas Ag^0 e Cu^0 e no Capítulo V as impurezas Ag^{++} e Cu^{++} .

Em cada um destes capítulos são comentados os resultados obtidos cujas conclusões gerais são resumidas no Capítulo VI.

2.1. INTRODUÇÃO

A dificuldade básica dos estudos teóricos de um sistema de elétrons é o conhecimento da função de onda adequada a ele. É um problema difícil por envolver muitos corpos ⁽⁶⁾. Para tornar os cálculos viáveis comumente são feitas aproximações que reduzem um sistema de N partículas não separável, devido à presença de termos de interação no Hamiltoniano, a um sistema separável em que o Hamiltoniano pode ser escrito na forma ⁽⁶⁾

$$H(1,2,\dots,N) = \sum_i^N H_i(i) \quad (2.1)$$

e obtém-se um conjunto de equações diferenciais independentes.

Neste aspecto, o método de campo auto-consistente de Hartree-Fock ⁽⁷⁾ conduz à melhor função de onda que pode ser obtida na forma de um determinante de Slater, composto de funções de "um elétron". Consequentemente a função de onda Hartree-Fock pode servir como um ponto de partida conveniente para aproximações melhores. As funções de onda de "um elétron" chamadas "órbitalis Hartree-Fock" são encontradas em tabelas, em geral na forma de combinações lineares de gaussianas, ou de orbitais atômicas do tipo Slater,

$$u_{n,\ell,m} = A(n,\sigma) r^{n-1} e^{-\sigma r} Y_{\ell m}(\theta,\phi), \quad (2.2)$$

em que $A(n,\sigma)$ é uma constante de normalização dependente do número quântico principal n e do "expoente orbital σ ".

Geralmente os expoentes orbitais são tomados do trabalho de Clementi e Raimondi ⁽⁸⁾ ou das tabelas de Clementi ⁽⁹⁾.

A avaliação de integrais moleculares que ocorrem no cálculo de $\langle H \rangle$ pode todavia, ser tremendamente trabalhosa. Se são requeridas integrais de mais

de dois centros o problema fica então ainda mais complicado. A grosso modo são calculadas cerca de N^4 integrais quando se usa uma base de N funções (10).

O fato de ocorrer um grande número de integrais num cálculo auto-consistente não é todo o problema. A dificuldade de avaliá-las constitui o outro lado do problema. Integrais de dois centros não são grande problema, embora as "integrais de exchange" sejam particularmente difíceis e calculadas como uma série infinita. Integrais de três e quatro centros são ordens de grandeza mais trabalhosas.

Em todos os métodos do tipo auto-consistente usando a aproximação de um elétron, e energia eletrônica exata do sistema não é simplesmente a energia total calculada em cada um deles. Se o cálculo é restrito a obter a melhor função de onda na forma de um determinante de Slater, pela solução da equação Hartree-Fock.

$$H \Psi_{\text{HF}} = E_{\text{HF}} \Psi_{\text{HF}} \quad (2.3)$$

em que H é o operador de Fock, a diferença entre a energia exata e energia Hartree-Fock é chamada *energia de correlação*

$$E_{\text{CORR}} = E_{\text{EXATA}} - E_{\text{HF}} \quad (2.4)$$

Não se pode calcular nenhuma parte da energia de correlação sem incluir mais de um determinante de Slater na função de onda ou então abandonar a restrição de "partícula independente".

O método de *interação de configurações* (10) é uma opção para obter funções de onda que energeticamente ultrapassam o nível de qualidade das de Hartree-Fock. Neste método a função de onda é escrita como uma combinação linear de um conjunto de determinantes de Slater construído a partir de um conjunto de funções ortonormais. O termo principal é frequentemente a função de onda auto-consistente para o sistema. A função de onda é escrita:

$$\Psi(1, \dots, N) = \sum_j C_j D_j(1, 2, \dots, N) \quad (2.5)$$

em que $D_j (1,2,\dots,N)$ é um determinante de Slater ou uma combinação linear de determinantes associados com a configuração. Os coeficientes C_j são obtidos da equação secular

$$\det(H-SE) = 0 \quad (2.6)$$

em que $H_{ij} = \langle D_i | H | D_j \rangle \quad (2.7)$

$$S_{ij} = \langle D_i | D_j \rangle \quad (2.8)$$

Os problemas básicos que ocorrem no método de interação de configurações são a seleção das funções base e a dificuldade em selecionar a configuração mais favorável em qualquer estágio do cálculo.

O método é exato, em princípio, embora tenha que ser aproximado na prática, desde que as bases mais completas são também infinitas e um truncamento deve ocorrer em algum lugar. A convergência das expansões é em geral muito lenta.

Entre os métodos semi-empíricos, o CNDO (Complete Neglect of Differential Overlap Method) ⁽¹⁰⁾ constitui um método capaz de obter resultados próximos dos obtidos pelo modelo de campo auto-consistente, para moléculas de tamanho razoável.

O método MSX_α , a ser descrito nas secções que se seguem, representa uma alternativa muito boa para o cálculo de sistemas poliatômicos com muitos elétrons.

O método MSX_α , auto-consistente, usa também a aproximação de um elétron mas é computacionalmente muito mais simples que os métodos tradicionais de campo auto-consistente baseados na representação de funções orbitais moleculares como combinações lineares de funções orbitais atômicas (SCF-LCAO).

Além de não envolver cálculo de integrais de multi-centros é superior às versões simplificadas do Hartree-Fock LCAO, comumente usadas, nos seguintes aspectos:

- Para uma determinada molécula a energia média converge aproximadamente para a soma das energias totais dos átomos livres, quando as distâncias intermoleculares são aumentadas para o limite dos átomos livres.
- O método satisfaz a estatística de Fermi assegurando a ordenação e ocupação corretas dos níveis de energia eletrônicos.
- As funções orbitais excitadas, relevantes para o cálculo das transições ópticas, são disponíveis dentro do método, usando o conceito de estado de transição.

Uma descrição detalhada do método MSX_α pode ser encontrada em vários trabalhos (11,12,13,14). Nas seções que se seguem é apresentado um resumo dos fatos principais concernentes ao método.

2.2. MÉTODO X_α

Na obtenção de soluções aproximadas das equações de Hartree-Fock é usual a introdução de um potencial de "exchange" local, em substituição ao termo de "exchange" de Hartree-Fock (6). O método X_α , desenvolvido inicialmente por Slater (11), é uma das várias maneiras como isto pode ser feito. Aliado ao modelo de espalhamento múltiplo, sugerido inicialmente por Slater (15) e desenvolvido por Johnson (13), é muito útil na solução numérica das equações diferenciais.

A energia total de Hartree-Fock para um sistema de elétrons e certa configuração de núcleos (aproximação de Born-Oppenheimer (1)), pode ser escrita (11):

$$\begin{aligned}
 E_{\text{HF}} = & \sum_i \int u_i^*(1) f_1 u_i(1) d\vec{r}_1 + \\
 & + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left[\iint u_i^*(1) u_j^*(2) g_{12} u_i(1) u_j(2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 - \right. \\
 & \left. - \iint u_i^*(1) u_j^*(2) g_{12} u_j(1) u_i(2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \right] \quad (2.9)
 \end{aligned}$$

em que f_1 é um operador de um elétron e g_{12} é um operador de dois elétrons. No caso de um átomo $f_1 = -\nabla_1^2 - \frac{2Z}{r_1}$; $g_{12} = \frac{2}{r_{12}}$ (em unidades atômicas).

cas); então tem-se

$$E_{\text{HF}} = T - \int \rho(1) \frac{2Z}{r_1} d\vec{r}_1 + \frac{1}{2} \int \rho(1) V_C(1) d\vec{r}_1 + \frac{1}{2} \sum_i \int u_i^*(1) u_i(1) V_{x,i}(1) d\vec{r}_i \quad (2.10)$$

em que

$$V_C(1) = 2 \int \frac{\rho(2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 \quad (2.11)$$

$$V_{x,i}(1) = - \sum_{j//i} \frac{u_j(1)}{u_i(1)} \int u_j^*(2) g_{12} u_i(2) d\vec{r}_2. \quad (2.12)$$

Na expressão (2.10) T é a energia cinética e na expressão (2.12) a soma abrange as funções spin-orbitais u_j de spin paralelo ao da u_i . Podemos definir $V_{x,i}(1)$ de maneira análoga a $V_C(1)$:

$$V_{x,i} = 2 \int \frac{\rho_x^{(i)}(1,2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 \quad (2.13)$$

em que

$$\rho_x^{(i)}(1,2) = - \sum_{j//i} \frac{u_i^*(1) u_j^*(2) u_j(1) u_i(2)}{u_i^*(1) u_i(1)} \quad (2.14)$$

Tem-se (7) :

$$\lim_{\vec{r}_1 \rightarrow \vec{r}_2} \rho_x^{(i)}(1,2) = - \rho_{//i}(1) \text{ e } \int \rho_x^{(i)}(1,2) d\vec{r}_2 = -1 \quad (2.15)$$

Fazendo agora a aproximação

$$\rho_x^{(i)}(1,2) = \bar{\rho}_x^{(i)}(\vec{r}_1, r_{12}) \quad (2.16)$$

com as condições

$$\bar{\rho}_x^{(i)}(\vec{r}, 0) = - \rho_{//i}(1) \text{ e } \int \bar{\rho}_x^{(i)}(\vec{r}, r_{12}) d\vec{r}_{12} = -1 \quad (2.17)$$

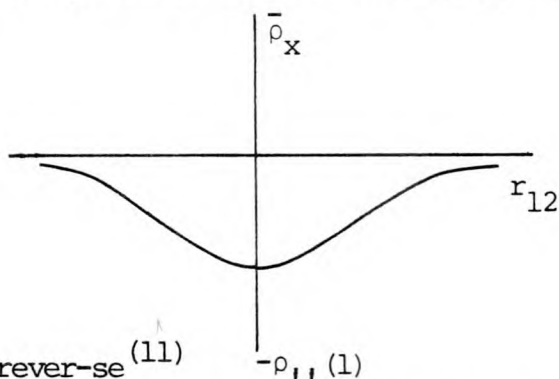
e mudando $d\vec{r}_2$ para $d\vec{r}_{12}$,

$$V_{x,i}(1) = 2 \int \frac{\bar{\rho}_x^{(i)}(\vec{r}_1, r_{12})}{r_{12}} d\vec{r}_{12} \quad (2.18)$$

Qualquer que seja a forma esfericamente simétrica de $\bar{\rho}_x^{(i)}$ encontra-se

$$V_{x,i}(1) = K \rho_{//i}^{1/3}(1). \quad (2.19)$$

a constante K dependendo da forma do chamado "buraco de Fermi" ⁽⁷⁾



É usual escrever-se ⁽¹¹⁾

$$V_{x\alpha\uparrow} = \alpha \left[-6 \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \rho_{\uparrow}^{1/3} (1) \right], \quad (2.20)$$

com uma expressão semelhante para spin "para baixo".

Este potencial depende apenas da densidade de carga eletrônica local $\rho_{\uparrow}(1)$ e do parâmetro α . O valor $\alpha=1$ é obtido no potencial de "exchange" derivado originalmente por Slater ⁽¹⁶⁾ e corresponde ao potencial de "exchange" para um gás de elétrons livres. O valor $\alpha = \frac{2}{3}$ conduz ao potencial de Gaspar ⁽¹⁷⁾ e Kohn-Sham ⁽¹⁸⁾.

Os valores de α convenientes para cálculos de átomos, moléculas e sólidos encontram-se, em geral, entre estes dois limites.

A energia total X_{α} , fica então

$$\begin{aligned} E_{X\alpha} = & \sum_i \int u_i^*(1) f_{1i} u_i(1) d\vec{r}_1 + \\ & + \frac{1}{2} \int \rho_{\uparrow}(1) \left[\int \rho(2) g_{12} d\vec{r}_2 + \frac{3}{2} V_{x\alpha\uparrow}(1) \right] d\vec{r}_1 + \\ & + \frac{1}{2} \int \rho_{\downarrow}(1) \left[\int \rho(2) g_{12} d\vec{r}_2 + \frac{3}{2} V_{x\alpha\downarrow}(1) \right] d\vec{r}_1. \end{aligned} \quad (2.21)$$

Tomando a variação de (2.21) em relação a uma das funções spin-orbitais u_i e impondo $\delta E_{X\alpha} = 0$, obtém-se o conjunto de "equações de um elétron"

$$f_{1i} u_i(1) + \int \rho(2) g_{12} d\vec{r}_2 u_i(1) + V_{x\alpha}(1) u_i(1) = \epsilon_{ix\alpha} u_i(1) \quad (2.22)$$

$$\begin{aligned}
e \quad \epsilon_{ix\alpha} = & \int u_i^*(1) f_1 u_i(1) d\vec{r}_1 + \\
& + \int u_i^*(1) u_i(1) \rho(2) g_{12} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + \\
& + \int u_i^*(1) u_i(1) V_{x\alpha}(1) d\vec{r}_1
\end{aligned} \quad (2.23)$$

Tomando

$$\rho(1) = \sum_i n_i u_i^*(1) u_i(1) \quad (2.24)$$

em que a soma abrange as orbitais i de ocupação n_i , a energia total $E_{x\alpha}$ pode ser posta em termos de n_i . Encontra-se então (11)

$$\frac{\partial E_{x\alpha}}{\partial n_i} = \epsilon_{ix\alpha} \quad (2.25)$$

Cabem aqui algumas observações:

- Na equação (2.21) o termo contendo o operador f_1 representa a média das energias cinética e potencial dos elétrons no campo eletrostático dos núcleos. O termo envolvendo o operador de dois elétrons g_{12} representa a interação coulombiana média dos elétrons com a nuvem eletrônica e inclui a interação de um elétron com ele próprio. O termo g_{12} pode também incluir a média da repulsão coulombiana intermolecular que, para posições nucleares fixas, é uma constante a ser adicionada à energia eletrônica total. Os termos envolvendo $V_{x\alpha\uparrow}(1)$ e $V_{x\alpha\downarrow}(1)$ removem a interação do elétron com ele próprio e leva em conta efeitos de "exchange". Estes termos são diferentes para spin "para cima" e "para baixo".
- A energia $E_{x\alpha}$ é aproximadamente linear em α .
- O valor do parâmetro α pode ser determinado pela utilização de algum critério tal como:

$$i) \frac{\partial E_{HF}(u_i^{x\alpha})}{\partial \alpha} = 0, \text{ isto é, tornando mínima a energia total Hartree-Fock calculada por meio das funções } u_i^{x\alpha}.$$

ii) $E_{x\alpha} = E_{HF}$ (exata), no limite atômico

iii) $T_{HF}(u_i^{x\alpha}) = -\frac{1}{2} V_{HF}(u_i^{x\alpha})$, isto é, que o teorema do virial seja respeitado pelas energias Hartree-Fock calculadas por meio das $u_i^{x\alpha}$.

As três maneiras acima conduzem praticamente aos mesmos valores de α . Schwarz^(19,20), usando os procedimentos ii) e iii), determinou os parâmetros α desde o hidrogênio até o nióbio⁽¹⁹⁾ e desde o molibidênio até ao raônio⁽²⁰⁾, encontrando valores variando na terceira casa decimal ao passar do critério ii) ao critério iii)

- A energia de transição entre dois níveis i (ocupado) e j (desocupado) é:

$$\Delta E_{ij} = E_{x\alpha}(n_i = 0, n_j = 1) - E_{x\alpha}(n_i = 1, n_j = 0) \quad (2.26)$$

em que $E_{x\alpha}$ designa a energia total do sistema.

Expandindo $E_{x\alpha}$ em torno de $n_i = \frac{1}{2}$, $n_j = \frac{1}{2}$ encontra-se :

$$\Delta E_{ij} = (\epsilon_j - \epsilon_i)_{trans} + 0 \left(\frac{\partial^3 E_{x\alpha}}{\partial n_i^3} \right) + \dots \quad (2.27)$$

em que $(\epsilon_j - \epsilon_i)_{trans}$ significa a diferença de energia entre as orbitais i e j no estado $(n_i = \frac{1}{2}, n_j = \frac{1}{2})$, chamado "estado de transição". Ou seja, a energia de uma transição pode ser calculada pela diferença das energias das orbitas correspondentes no "estado de transição", supondo que os termos de ordem 3 sejam desprezíveis. Tal cálculo leva em consideração a "relaxação" da função de onda do sistema durante a transição.

- No método Hartree-Fock as energias são calculadas pela diferença entre as energias totais calculadas respectivamente quando a i -ésima orbital está ocupada e quando está vazia, isto é

$$\epsilon_{iHF} = E_{HF}(n_i = 1) - E_{HF}(n_i = 0) \quad (2.28)$$

Em geral $E_{x\alpha}$ não é uma função linear de n_i , de modo que os valores de $\epsilon_{ix\alpha}$ em geral são diferentes dos valores de ϵ_{iHF} . Isto é verdade mesmo que as energias totais sejam as mesmas e as funções spin-orbitais usadas também as mesmas.

- Ainda no método Hartree-Fock as energias de ionização e transição são geralmente calculadas com base no teorema de Koopmans⁽⁶⁾. Tal teorema estabelece que a energia de ionização associada com um elétron de uma orbital é igual ao negativo da energia da orbital. Tal teorema supõe então que a função de onda do átomo e do íon sejam as mesmas, ignorando a "relaxação" da orbital, que acompanha a ionização.

Nos cálculos relatados nos Capítulos III, IV e V foram aplicadas as duas maneiras de cálculo de energias de transição, denominadas com relaxação (usando o conceito de estado de transição) e sem relaxação (usando o teorema de Koopmans).

2.3. O MODELO DE ESPALHAMENTO MÚLTIPLO

O modelo de espalhamento múltiplo é baseado numa divisão arbitrária da matéria em aglomerados de átomos.

Num cristal, por exemplo, um aglomerado pode ser tomado como formado de determinado átomo e dos outros que constituem sua vizinhança.

Um aglomerado, por sua vez, é dividido em três regiões:

- I. Região atômica que compreende as regiões interiores de esferas centradas nos átomos, sem se superporem.
- II. Região inter-atômica que compreende o espaço entre as esferas atômicas e uma esfera maior que envolve todo o aglomerado.
- III. Região extra-molecular que corresponde à região externa à esfera que envolve o aglomerado.

O problema que se propõe no modelo é resolver as equações de um elétron

$$\left[-\nabla^2 + V_C(1) + V_{X\alpha}(1) \right] u_i(1) = \epsilon_i u_i \quad (2.29)$$

em que $V_C(1)$ é a energia potencial eletrostática na posição (1) devida às cargas eletrônicas e nucleares, para obter as funções "spin-orbitais" e os auto-valores da energia ϵ_i , sujeitas às condições de contorno do aglomerado. O modelo de espalhamento múltiplo aliado à utilização do método X_α constitui o método MSX_α . A cada função spin-orbital pode ser associado um spin "para cima" ou "para baixo". Assim a densidade de carga eletrônica

$$\rho(1) = \sum_i n_i u_i^*(1) u_i(1) \quad (2.30)$$

em que n_i é o número de ocupação da i -ésima função "spin-orbital", pode ser separada numa parte de spin para cima $\rho^+(1)$ e numa parte de spin para baixo $\rho^-(1)$.

As expressões (2.20), (2.29) e (2.30) definem um problema de campo auto-consistente que pode ser resolvido iterativamente. Para facilitar a solução numérica das equações (2.20) o potencial $V_\alpha = V_C(1) + V_{X_\alpha}(1)$ é tomado em média esférica dentro de cada esfera atômica j :

$$\bar{V}_\alpha(r_j) = \frac{1}{4\pi} \iint V_\alpha(\vec{r}) \sin\theta d\theta d\phi \quad 0 \leq r_j \leq b_j \quad (2.31)$$

em que b_j é o raio da esfera atômica e \vec{r}_j é um vetor de origem no centro do átomo. O potencial é suposto constante na região inter-atômica, igual à média volumétrica de V_α nesta região:

$$\bar{V} = \frac{1}{\Omega} \iiint_\Omega V_\alpha(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.32)$$

em que Ω é o volume da região inter-atômica.

Para o caso das orbitais localizadas, o potencial é tomado em média esférica, com relação ao centro do aglomerado, na região extramolecular:

$$\bar{V}_\alpha(\vec{r}_0) = \frac{1}{4\pi} \iint V_\alpha(\vec{r}) \sin\theta d\theta d\phi \quad b_0 \leq r_0 \leq \infty \quad (2.33)$$

em que b_0 é o raio da esfera externa e \vec{r}_0 é um vetor de origem no centro do aglomerado.

Os valores iniciais dos potenciais são baseados nos potenciais dos átomos livre ou dos íons livres, que podem ser gerados por cálculos de campo auto-consistente em programas do tipo desenvolvidos por Herman e Skillman⁽²¹⁾.

Dentro de cada esfera j , as funções spin-orbitais são expandidas na forma

$$u_i^I = \sum_L C_L^j R_\ell^j(\epsilon, r) Y_L(\hat{r}) \quad (2.34)$$

em que as funções $Y_L(\hat{r})$ são harmônicos esféricos indicados pelos momentos angulares $L=(\ell, m)$. As funções $R_\ell^j(\epsilon, r)$ são soluções da equação radial de Schrödinger

$$-\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR_\ell}{dr} \right) + \left(\frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + \bar{V}_\alpha(r) - \epsilon_i \right) R_\ell = 0 \quad (2.35)$$

e os C_L^j são coeficientes a serem determinados. As funções radiais são geradas por integração numérica para cada ℓ e cada valor tentativa da energia ϵ_i .

Na região extra-molecular a expansão é na forma

$$u_i^{III} = \sum_L C_L^O R_\ell^O(\epsilon, r) Y_L(\hat{r}) \quad (2.36)$$

em que as funções $R_\ell^O(\epsilon, r)$ são obtidas de maneira análoga às $R_\ell^j(\epsilon, r)$ e os C_L^O são também coeficientes a serem determinados.

Na região inter-atômica a equação (2.29) reduz-se à equação de Helmholtz:

$$(\nabla^2 + K^2) u_i^{II} = 0 \quad (2.37)$$

em que

$$K = (\epsilon_i - \bar{V})^{1/2} \quad (2.38)$$

e \bar{V} está definido na expressão (2.32).

As soluções da equação (2.37) podem ser escritas⁽¹³⁾,

no caso $\epsilon_i < \bar{V}$

$$u_i^{II} = \sum_L i^{-\ell} A_L^O \gamma_\ell(iKr_O) Y_L(\hat{r}) - \sum_j \sum_L i^{-\ell} A_L^j h_\ell^{(1)}(iKr_j) Y_L(\hat{r}_j) \quad (2.39)$$

em que $K = (\bar{V} - \epsilon_i)^{\frac{1}{2}}$, γ é uma função de Bessel esférica e $h^{(1)}$ é uma função de Hankel de l^{a} espécie ;

no caso $\epsilon_i > \bar{V}$

$$U_i^{\text{II}} = \sum_L A_L^{\text{O}} \gamma_L(Kr_0) Y_L(\hat{r}_0) + \sum_j \sum_L A_L^{\text{J}} \eta_L(Kr_j) Y_L(\hat{r}_j) \quad (2.40)$$

em que, $K = (\epsilon_i - \bar{V})^{\frac{1}{2}}$ e η_L é uma função de Neumann esférica.

Os primeiros termos das expressões (2.39) e (2.40) podem ser interpretadas como uma superposição de ondas esféricas "espalhadas" pela região extra-molecular em direção ao centro de aglomerado. O segundo termo de cada uma das expressões pode ser interpretado como uma superposição de ondas esféricas "espalhadas" pelas regiões atômicas.

Exigindo-se que as funções (2.34) e (2.36) e suas derivadas primeiras sejam contínuas com as soluções (2.39) e (2.40) são então determinados os coeficientes C_L^{J} e A_L^{J} e as energias ϵ_i . Estas condições conduzem diretamente a um conjunto de equações lineares para os coeficientes A_L^{J} , que têm soluções não identicamente nulas somente para certos valores da energia ϵ , os auto-valores:

$$\left[t_{\ell}^{\text{J}}(\epsilon_i) \right]^{-1} A_{\ell m}^{\text{J}} + \sum_{i \neq j} \sum_{\ell' m'} G_{\ell m \ell' m'}^{\text{ij}} A_{\ell' m'}^{\text{i}} = 0 \quad (2.41)$$

(incluindo $i=0$)

em que para $i, j \neq 0; \epsilon < \bar{V}$ ($K = \sqrt{\bar{V} - \epsilon}$)

$$G_{\ell m \ell' m'}^{\text{ij}} = 4\pi (-1)^{\ell + \ell'} \sum_{LM} I_{LM}(\ell m \ell' m') K_L^{(1)}(KR_{ij}) Y_{LM}(\hat{R}_{ij}) \quad (2.42)$$

$$G_{\ell m \ell' m'}^{\text{io}} = 4\pi (-1)^{\ell + \ell'} \sum_{LM} I_{LM}(\ell m \ell' m') i_L(KR_{ij}) Y_{LM}(\hat{R}_{ij}) \quad (2.43)$$

e para $i, j \neq 0; \epsilon > \bar{V}$ ($K = \sqrt{\epsilon - \bar{V}}$)

em que

$$K_{\ell}(x) = - (i)^{-\ell} h_{\ell}(ix) \quad e$$

$$i_{\ell}(x) = i^{-\ell} \gamma_{\ell}(ix)$$

$$G_{\ell m \ell' m'}^{ij} = 4\pi (i)^{\ell - \ell'} \sum_{LM} (i)^{-L} I_{LM}^{-L}(\ell m \ell' m') \eta_L(KR_{ij}) Y_{LM}(\hat{R}_{ij}) \quad (2.44)$$

$$G_{\ell m \ell' m'}^{io} = 4\pi (i)^{\ell - \ell'} \sum_{LM} (i)^{-L} I_{LM}^{-L}(\ell m \ell' m') \gamma_L(KR_{ij}) Y_{LM}(\hat{R}_{ij}) \quad (2.45)$$

Nestas expressões

$$I_{LM}(\ell m \ell' m') = \iint Y_{\ell m}(\hat{r}) Y_{LM}(\hat{r}) Y_{\ell' m'}(\hat{r}) \sin\theta d\theta d\phi \quad (2.46)$$

são coeficientes de Gaunt, e

$$R_{ij} = |\vec{R}_i - \vec{R}_j| \text{ são as distâncias interatômicas.}$$

Se um átomo está centrado em \vec{R}_O (ou seja é concêntrico com a esfera externa)

$$G_{\ell m \ell' m'}^{oo} = \delta_{\ell \ell'} \delta_{mm'} \text{ para } \varepsilon \lesssim \bar{V}$$

Os $G_{\ell m \ell' m'}^{ij}$ são chamados "fatores de estrutura" que só dependem da geometria do aglomerado.

Por outro lado,

$$t_{\ell}^j(\varepsilon) = \left\{ \frac{W[\gamma_{\ell}(Kr), R_{\ell}^j(r)]}{W[f_{\ell}(Kr), R_{\ell}^j(r)]} \right\}_{r=b_j} \quad (2.47)$$

$$t_{\ell}^o(\varepsilon) = \left\{ \frac{W[f_{\ell}(Kr), R_{\ell}^o(r)]}{W[\gamma_{\ell}(Kr), R_{\ell}^o(r)]} \right\}_{r=b_o} \quad (2.48)$$

em que $W(u, v) = u (dv/dr) - v (du/dr)$ é uma função Wronskiana e f_{ℓ} corresponde a $h_{\ell}^{(1)}$ ou η_{ℓ} conforme o caso; b_j = raio da esfera j .

Os t_{ℓ}^j são os "fatores de espalhamento" que só dependem dos átomos em si através das derivadas logarítmicas das funções radiais, nos vários raios das esferas que separam as diversas regiões.

As equações relacionando os coeficientes A_L^j e A_L^o aos C_L^j e C_L^o são também determinadas pelas condições de contorno :

$$A_L^j = \beta K b_j^2 \{ W [\gamma_\ell(Kr), R_\ell^j(r, \epsilon)] \}_{r=b_j} C_L^j \quad (2.49)$$

$$A_L^0 = \beta K b_0^2 \{ W [R_\ell^j(r, \epsilon), f_\ell(kr)] \}_{r=b_0} C_L^0 \quad (2.50)$$

em que

$$\beta = -i \text{ para } \epsilon < \bar{V} \text{ e } \beta = +1 \text{ para } \epsilon < \bar{V}.$$

A equação secular do problema é então

$$\det [(t_\ell^j)^{-1} \delta_{ij} \delta_{\ell\ell'}, \delta_{mm'} + (1 - \delta_{ij}) G_{\ell m \ell' m'}^{ij}(\epsilon)] = 0 \quad (2-51)$$

As auto-funções das equações de um elétron (2.29) para um potencial atômico inicial $V_C + V_{X\alpha}$ são então o ponto de partida para um cálculo auto-consistente pelo método de espalhamento. O conjunto inicial de funções u_ℓ é substituído na expressão (2.30) para determinar a densidade de carga eletrônica ao longo do aglomerado. Esta densidade de carga é então substituída na equação de Poisson para determinar o novo potencial coulombiano e na equação (2.20) para determinar o novo potencial de "exchange". Como anteriormente, estes novos potenciais são tomados esfericamente simétricos nas regiões I e III e em média volumétrica na região II. Uma média ponderada entre o potencial novo e o inicial é usada para a primeira iteração. Um novo conjunto de funções u_ℓ é calculado pelo método de espalhamento e todo o processo computacional é repetido até que seja atingida a auto-consistência.

O tamanho da equação secular é determinado pelo número de átomos no aglomerado e pelo número de componentes de momento angular (ℓ, m) necessário para atingir a convergência. A equação secular pode ser diagonalizada em bloco, em determinantes menores, fazendo-se uso das propriedades de simetria do aglomerado⁽²²⁾.

Para aproximar os efeitos de estabilização eletrostática da vizinhança cristalina de um aglomerado, é comum introduzir uma capa esférica de carga, coincidente ou não com a esfera de fora do aglomerado, de uma maneira semelhante à adotada originalmente por Watson⁽²³⁾ nos cálculos do tipo Hartree-Fock do íon O^{2-} . Esta carga, uniformemente distribuída sobre a capa esférica é chamada "carga de Watson".

3.1. INTRODUÇÃO

Absorção óptica do Ag^+ em halogenetos alcalinos

A absorção óptica do íon Ag^+ em halogenetos alcalinos é relatada em trabalhos de Smakula⁽²⁴⁾, Forró⁽²⁵⁾, Kato⁽²⁶⁾, Lushchik e Lushchik⁽²⁷⁾, Fussgänger⁽³¹⁾ Weber⁽³²⁾, Gebhardt e Mohler⁽³³⁾.

O espectro é caracterizado por várias bandas de absorção relativamente fracas com "oscillator strength" variando de 10^{-3} a 10^{-2} e dependendo bastante da temperatura. As posições das bandas de absorção variam de cristal para cristal e no caso do KCl localizam-se em torno das energias $5,05\text{eV}$ (A') ; $5,45\text{eV}$ (A) ; $5,60\text{eV}$ (B) ; $5,65\text{eV}$ (D) ; $5,90\text{eV}$ (E) ; $6,43\text{eV}$ (F). Onaka et al.⁽³⁰⁾ observaram uma outra banda em $7,20\text{eV}$ (G) que é forte ("oscillator strength" da ordem de 0,6) e independente da temperatura.

Seitz⁽⁵⁾ interpretou as bandas A, B, D e F como sendo correspondentes às transições proibidas por paridade no íon livre, $d^{10}(^1S_0) \rightarrow d^9s(^1D, ^3D)$. O que Seitz sugeriu é que as vibrações da rede produzem um efeito Stark cristalino misturando estados de paridade par e ímpar tornando as transições parcialmente permitidas. Assim, em tal interpretação tais bandas são devidas a transições proibidas tornadas parcialmente permitidas por interação elétron-fônon. Fussgänger et al.⁽²⁹⁾ concluíram, dentro desta idéia, que a dependência do "oscillator strength" com a temperatura pode ser explicada supondo o íon Ag^+ ocupando um sítio de um íon K^+ , na rede do KCl . Gebhardt e Mohler⁽³³⁾ estudaram o Ag^+ usando um campo elétrico estático ao longo dos eixos $[100]$, $[111]$ e $[110]$ do cristal e várias polarizações da luz incidente. Para um íon Ag^+ substitucional, o campo elétrico reduz a simetria da vizinhança de O_h para C_{4v} , C_{3v} , C_{2v} respectivamente (a paridade deixando de ser um bom número quântico), provocando mudanças nos "oscillator strength". Seus resultados são coerentes com a idéia do Ag^+ ser substitucional.

Por outro lado, Wilson e Hatcher⁽³⁴⁾, usando um modelo de cargas pontuais com polarização, parametrizando as posições dos íons vizinhos, concluíram que para o caso do Ag^+ substitucional tem-se a configuração de menor energia no KCl. A banda F possui um "oscillator strength" cerca de 10 vezes maior que o das bandas A, B e D e é atribuída por Gebhardt e Mohler⁽³³⁾ a uma transferência eletrônica proibida do íon halogeneto para o íon Ag^+ . A banda G é interpretada por Onaka como proveniente de uma transição permitida.

Com exceção dos trabalhos de Potekhina^(35,36) todo os outros trabalhos de análise teórica giram em torno da sugestão de Seitz. Potekhina supôs que a absorção do Ag^+ fosse devida às transições permitidas $4d^{10} \rightarrow 4d^9 5p$. Fazendo um cálculo clássico baseado no método de Williams⁽³⁷⁾ e um quântico pelo método de Löwdin⁽³⁸⁾ obteve um resultado em boa concordância com os valores experimentais para o caso Ag^+ em NaCl. Todavia Gold⁽³⁹⁾ criticou o processo de ortogonalização no trabalho de Potekhina e sugeriu que a boa concordância com os valores experimentais poderia ser acidental.

Partindo do modelo de Seitz, Knox⁽⁴⁰⁾ calculou as energias dos níveis excitados do Ag^+ , com teoria de campo cristalino, para o NaCl: Ag^+ , de uma maneira semi-fenomenológica em que variou os parâmetros de spin-órbita e campo cristalino até obter um resultado comparável satisfatoriamente com os resultados experimentais; calculou as intensidades relativas das bandas, supondo a existência de acoplamento com apenas um modo de vibração, o que conduz a um "oscillator strength" dado por

$$f = f_0 \coth(\hbar \omega / 2KT) \quad (3.1)$$

em que ω é a frequência do fónon envolvido. Todavia as experiências de Gebhardt e Mohler⁽³³⁾ mostraram que o efeito de campos elétricos sobre as bandas do Ag^+ não podem ser analisados pelo método de Knox, exigindo um maior número de parâmetros livres.

Fussgänger et al.⁽²⁹⁾ concluíram que uma expressão simples como a (3.1) é inadequada; um ajuste melhor é conseguido introduzindo um termo quadrático em $\coth(\hbar \omega / 2KT)$ que decorre da possibilidade de um acoplamento envolvendo dois fónons.

Absorção óptica do Cu^+ em halogenetos alcalinos

A absorção do íon Cu^+ em halogenetos alcalinos foi estudada em trabalhos de MacMahon⁽⁴¹⁾, Oggioni e Scaramelli⁽⁴²⁾, Glasner et al.⁽⁴³⁾, Kratzig et al.⁽⁴⁴⁾, Nagasaka et al.⁽⁴⁵⁾, Gyunsburg et al.⁽⁴⁶⁾, Fussgänger⁽²⁸⁾, Sumida et al.⁽⁴⁷⁾, Sitting⁽⁴⁸⁾, Bateman⁽⁴⁹⁾, Kishishita⁽⁵⁰⁾.

Em comparação com o caso do Ag^+ , quando o íon Cu^+ está presente em halogenetos alcalinos observam-se transições em que os "oscillator strength" são maiores ($\sim 10^{-1}$) e, em geral, insensíveis à temperatura⁽⁴⁹⁾. As posições das bandas de absorção são praticamente independentes do cristal em que o íon está e no caso do $\text{KCl}:\text{Cu}^+$ localizam-se em torno das energias indicadas na tabela (3.1) :

TABELA (3.1.) - Absorção do Cu^+ em KCl

Referência	Energias (eV)
27	<u>5,25</u> ; <u>4,70</u> ; <u>4,30</u> ; (300K)
44	<u>4,75</u> (300K, 72K, 20K)
45	<u>4,73</u> ; <u>5,28</u> ; <u>6,09</u> ; <u>6,39</u> ; <u>6,67</u> ; (4K)
46	<u>4,77</u> ; <u>4,68</u> ; (300K)
47	3,35; 4,42 (300K)

Baseado nas medidas de Mac Mahon⁽⁴¹⁾ para Cu^+ em NaCl, Seitz⁽⁵⁾ sugeriu que analogamente ao caso do Ag^+ as transições deveriam corresponder à $3d^{10} \rightarrow 3d^9 4s$, assistida por fônons. Todavia medidas posteriores em outros cristais^(42,44,45) mostraram que é difícil a analogia entre os casos dos dois íons.

Lushchik e Lushchik⁽²⁷⁾ atribuíram as bandas as transições a $3d^{10} \rightarrow 3d^9 4p$. Outra possibilidade poderia ser transferência eletrônica; todavia tal possibilidade tem que se confrontar com a insensibilidade da localização das energias de transição quando se passa de um cristal a outro.

Presumivelmente o íon Cu^+ "fora do centro" poderia explicar a independência do "oscillator strength" com a temperatura^(48,34). Nesta caso um efeito Stark cristalino destruiria a seleção por paridade tornando outras transições permitidas. Ainda assim não fica claro porque as transições localizam-se onde estão e porque são tão independentes do cristal hospedeiro.

As medidas de Sittig⁽⁴⁸⁾ e Fussgänger⁽²⁸⁾ são consistente com o modelo "fora do centro". Kwok e Fowler⁽⁵¹⁾, baseados num cálculo de níveis de energia usando o método de Hückel estendido⁽¹⁰⁾ para $\text{NaCl}:\text{Cu}^+$ e $\text{KCl}:\text{Cu}^+$, com o íon Cu^+ "no centro", concluíram que no segundo caso poderiam obter resultados mais compatíveis com a experiência se o íon Cu^+ fosse considerado "fora do centro".

Medidas recentes usando a técnica de "corrente termo-iônica" (ITC)⁽⁵²⁾ evidenciam um comportamento característico de "fora do centro" para o Cu^+ em KCl ⁽⁵³⁾.

3.2. CONSTRUÇÃO DOS AGLOMERADOS ATÔMICOS QUE SIMULAM OS CENTROS DE COR Ag^+ E Cu^+ EM KCl

Nos cálculos que seguem são estudados aglomerados octaédricos tendo os íons Ag^+ ou Cu^+ como íons centrais e íons Cl_6^- como ligantes (Figura 3.1). As esferas são tomadas tangentes, com raios proporcionais aos raios fornecidos na referência (54). As distâncias inter-atômicas são iguais às experimentais para os cristal de KCl ⁽⁴⁾. Os valores dos parâmetros α são os atômicos sugeridos por Schwarz⁽¹⁹⁾. Os dados numéricos para os aglomerados Ag^+Cl_6^- e Cu^+Cl_6^- estão relacionados a seguir

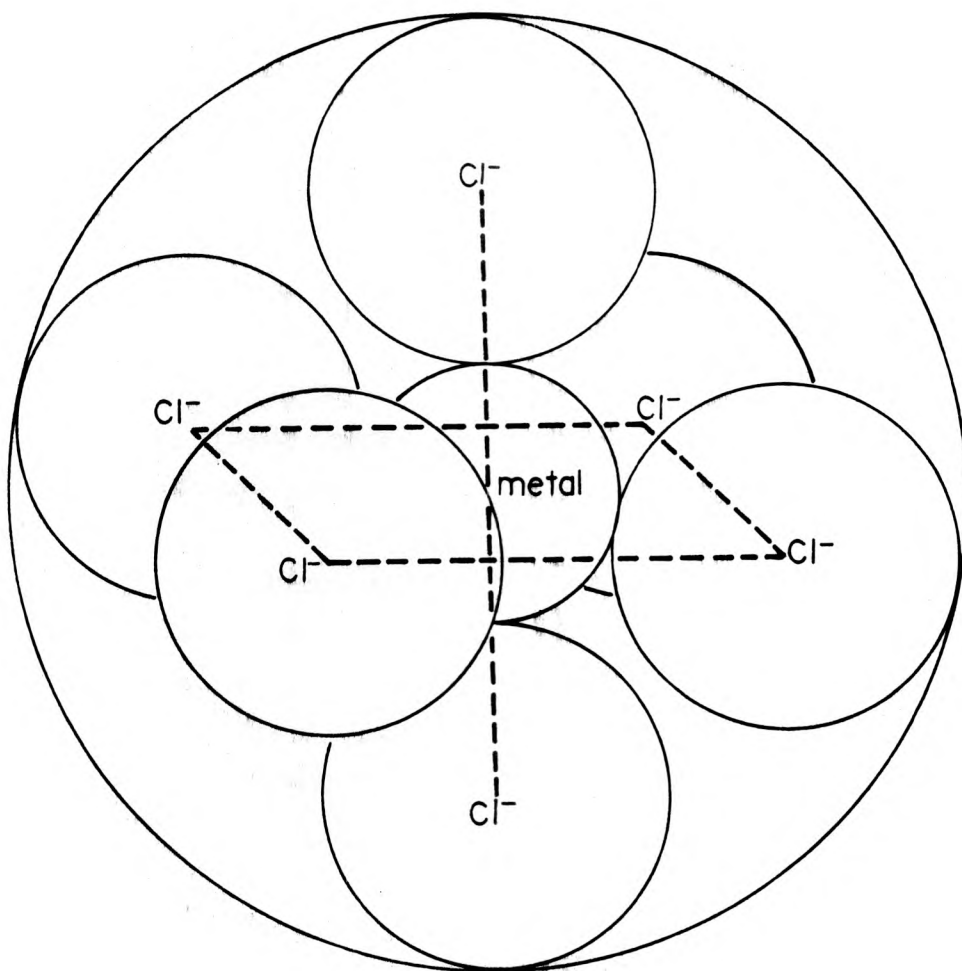


FIGURA 3.1 - O aglomerado de oito centros usado nos cálculos.

Distâncias inter-atômicas :

Íon metálico-ligante	: 5,94 u.a.
ligante - ligante	: 11,88 u.a.
ligante - ligante	: 8,40 u.a.

<i>Raios das esferas</i>	$Ag^+ Cl_6^-$	$Cu^+ Cl_6^-$
esfera de fora	9,44 u.a.	9,82 u.a.
esfera do metal	2,44 u.a.	2,06 u.a.
esfera do ligante	3,50 u.a.	3,88 u.a.

Parâmetro α :

na esfera do ligante	: 0,723
na esfera do Ag^+	: 0,703
na esfera do Cu^+	: 0,706
na região inter-atômica	: 0,723
na região extra-molecular	: 0,723

Em ambos os casos a esfera de Watson foi tomada coincidente com a esfera de fora e com uma carga de $+6e$. O motivo de tal escolha é comentado na seção (4.3).

Para um exame da influência da escolha dos raios das esferas nos resultados, foram também construídos aglomerados em que os raios das esferas dos íons Ag^+ e Cu^+ foram tomados proporcionais aos raios iônicos dos átomos Ag^0 e Cu^0 :

<i>Raios das esferas</i>	$Ag^+ Cl_6^-$	$Cu^+ Cl_6^-$
esfera de fora	9,07 u.a.	9,51 u.a.
esfera do metal	2,81 u.a.	2,37 u.a.
esfera do ligante	3,13 u.a.	3,57 u.a.

O fato de se tentar estudar as impurezas Ag^+ e Cu^+ em cristais de KCl considerando aglomerados pequenos na forma de complexos octaédricos $Ag^+ Cl_6^-$ e $Cu^+ Cl_6^-$, pode ser justificado em vista de um procedimento análogo, em trabalhos anteriores, ter conduzido a bons resultados, no que se refere ao estudo de propriedades ópticas (14,55). Por exemplo, Johnson et al. (14) fo

ram capazes de explicar as características principais das propriedades ópticas de cristais de $K M_n O_4$ estudando apenas o aglomerado $M_n O_4^-$. No mesmo trabalho sugerem que tal procedimento, para cristais iônicos, pode ser suficiente em várias circunstâncias.

3.3. AS ESTRUTURAS ELETRÔNICAS

No cálculo das estruturas eletrônicas foram considerados os valores $\ell = 0, 1, 2, 3$, e 4 na esfera do metal e na região extramolecular, e os valores $\ell = 0$ e 1 nas esferas dos ligantes.

Assim a dimensão do determinante na equação (2.51), é $2 \times 25 + 6 \times 4 = 74$, correspondendo a 25 funções esféricas no metal, 25 na região extramolecular e 4 em cada átomo de cloro. Tal determinante, após a diagonalização em bloco fazendo uso das propriedades de simetria do aglomerado octaédrico, fica reduzido a determinantes menores, o maior dos quais tem dimensão 5.

As orbitais eletrônicas 1s, 2s e 2p do cloro, as 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d da prata e 1s, 2s, 2p, do cobre foram mantidas "congeladas" em seus valores atômicos.

A figura (3.2) mostra os níveis de energia dos átomos livres comparados com os níveis de energia dos complexos $Ag^+ Cl_6^-$ e $Cu^+ Cl_6^-$ em seus estados fundamentais. A figura inclui os estados excitados identificados por (*). Cada estado de um elétron é identificado pela representação irredutível do grupo de simetria do aglomerado a que pertence.

A figura não inclui os orbitais mais internos (de 1s a 3s no cloro; de 1s a 3p no cobre; de 1s a 4p na prata). A numeração das orbitais segue a sequência de energia dentro de cada representação. As orbitais t_{2g} e $2e_g$ do $Ag^+ Cl_6^-$, $2t_{2g}$ e $3e_g$ do $Cu^+ Cl_6^-$ são próximas das orbitais 4d e 3d dos metais. As outras são próximas das orbitas 3p dos ligantes.

A primeira coisa a ser notada é que os níveis atômicos 3p se espalham em 7 níveis ocupados; além disso há uma inversão de posição em relação aos dois níveis provenientes dos elétrons d, quando se passa do $Ag^+ Cl_6^-$ ao

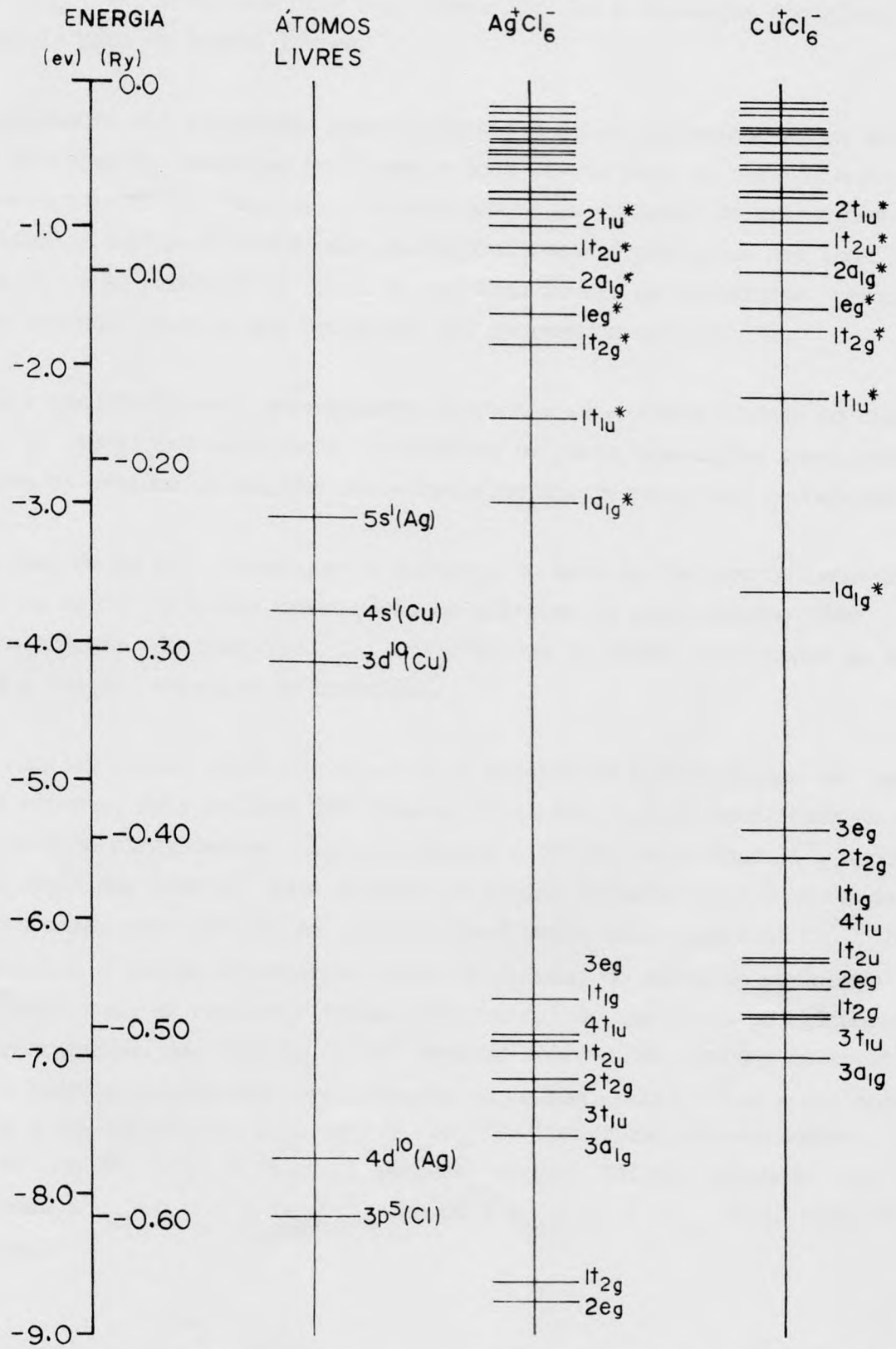


FIGURA 3.2 - Os níveis de energia mais altos dos complexos Ag⁺Cl₆⁻ e Cu⁺Cl₆⁻.

$\text{Cu}^+ \text{Cl}_6^-$. Tal resultado deve ser comparado com a ordenação dos níveis de energia para os átomos livres.

Normalmente nas avaliações semi-empíricas é comum raciocinar-se em termos de energias de transição em átomos e íons livres para se ter idéia do que deve acontecer no cristal. A preocupação de explicar as transições no cristal a partir de transições correspondentemente proibidas nos íons livres Cu^+ e Ag^+ decorre do fato de nos íons livres as transições permitidas estarem cerca de 4eV acima das que ocorrem no cristal ⁽¹⁾.

Pelos resultados aqui apresentados depreende-se a possibilidade de explicar as transições no cristal, levando-se em conta transições permitidas entre os estados calculados auto-consistentemente para *todo* o complexo.

No caso do $\text{Ag}^+ \text{Cl}_6^-$ vê-se que os elétrons 3p deverão ter grande importância na maior parte das transições, os elétrons 4d participando das de alta energia. No caso do $\text{Cu}^+ \text{Cl}_6^-$ os elétrons 3d podem participar de altas e baixas energias de transição.

As tabelas (3.2), (3.3), (3.4) e (3.5) mostram as distribuições de carga nas esferas. Pela análise das tabelas vê-se que a quase totalidade da carga situada externamente aos aglomerados é cedida pelos íons Cl^- . A contribuição dos íons Cl^- para a carga da região inter-atômica é cerca de 6 vezes maior que a do íon Ag^+ e cerca de 4 vezes maior que a do Cu^+ . Isto justifica a adoção arbitrária, feita de início, do valor do parâmetro α do cloro para as regiões citadas. Por outro lado, em ambos os aglomerados a contribuição dos íons Ag^+ e Cu^+ para as cargas das regiões inter-atômica e extramolecular são praticamente as mesmas. Outra coisa a ser observada é que os estados $2e_g(\text{Ag}^+)$ e $3e_g(\text{Cu}^+)$ misturam razoavelmente com os estados $3e_g(\text{Cl}_6^-)$ e $2e_g(\text{Cl}_6^-)$ respectivamente. Tal não acontece com os estados $1t_{2g}(\text{Ag}^+)$ e $2t_{2g}(\text{Cu}^+)$ com os $2t_{2g}(\text{Cl}_6^-)$ e $t_{2g}(\text{Cl}_6^-)$ respectivamente.

Tabela 3.2 - Distribuição total de carga no $\text{Ag}^+ \text{Cl}_6^-$

Região	Carga (nº de elétrons)
Esfera do metal	45,52
Esfera do ligante	17,45
Região inter-atômica	3,47
Região extra-molecular	0,28

Tabela 3.3 - Distribuição total da carga no $\text{Cu}^+ \text{Cl}_6^-$

Região	Carga (nº de elétrons)
Esfera do metal	27,51
Esfera do ligante	17,63
Região inter-atômica	2,50
Região extra-molecular	0,22

Tabela 3.4 - Estado fundamental do $\text{Ag}^+ \text{Cl}_6^-$

Orbital		Ocupação	Energia	Carga orbital dentro das esferas (% da carga de um elétron)			
Íon livre	Aglomerado	-	R_y	Metal	Ligante	região inter-atômica	região extra-molec.
$4d^{10} \text{Ag}^+$	$2e_g$	4	-0,6454	83,14	1,93	5,16	0,10
$4d^{10} \text{Ag}^+$	$1t_{2g}$	6	-0,6357	89,96	0,53	6,84	0,01
$3p^6 \text{Cl}^-$	$3a_{1g}$	2	-0,5584	3,79	13,89	12,22	0,66
$3p^6 \text{Cl}^-$	$3t_{1u}$	6	-0,5357	0,46	14,76	10,97	0,03
$3p^6 \text{Cl}^-$	$2t_{2g}$	6	-0,5280	3,97	14,27	9,67	0,71
$3p^6 \text{Cl}^-$	$1t_{2u}$	6	-0,5151	0,00	15,39	7,08	0,56
$3p^6 \text{Cl}^-$	$4t_{1u}$	6	-0,5076	0,20	15,47	5,71	1,26
$3p^6 \text{Cl}^-$	$1t_{1g}$	6	-0,5046	0,00	15,72	5,06	0,62
$3p^6 \text{Cl}^-$	$3e_g$	4	-0,4860	11,43	13,85	3,71	1,74

Tabela 3.5 - Estado fundamental do Cu^+Cl_6^-

Orbital		Ocupação	Energia	Carga orbital dentro das esferas (% da carga de um elétron)			
Íon livre	Aglomerado			Metal	Ligante	região inter-atômica	região extra-molec.
$3p^6 \text{Cl}^-$	$3a_{1g}$	2	-0,5162	2,62	14,63	9,06	0,51
$3p^6 \text{Cl}^-$	$3t_{1u}$	6	-0,4948	0,23	15,35	7,67	0,02
$3p^6 \text{Cl}^-$	$1t_{2g}$	6	-0,4946	2,49	14,84	7,93	0,52
$3p^6 \text{Cl}^-$	$2e_g$	4	-0,4799	16,46	13,20	3,33	1,01
$3p^6 \text{Cl}^-$	$1t_{2u}$	6	-0,4743	0,00	15,82	4,68	0,42
$3p^6 \text{Cl}^-$	$4t_{1u}$	6	-0,4668	0,10	15,82	3,92	1,04
$3p^6 \text{Cl}^-$	$1t_{1g}$	6	-0,4637	0,00	16,08	3,07	0,44
$3s^{10} \text{Cu}^+$	$2t_{2g}$	6	-0,4101	91,84	0,48	5,25	0,03
$3d^{10} \text{Cu}^+$	$3e_g$	4	-0,3950	78,35	2,91	3,75	0,43

3.4. TRANSIÇÕES ÓPTICAS

O fato de cada estado de um elétron ocupado ou não, ser caracterizado por uma bem definida representação irredutível do grupo de simetria do aglomerado octaédrico permite que, uma vez conhecida a estrutura eletrônica, possam ser selecionadas transições ópticas permitidas, por considerações de simetria.

O dipolo elétrico pertence à representação t_{1u} no grupo O_h . Como o produto entre representações $t_{1u} \times \Gamma$ tem paridade contrária à de Γ , as transições $\Gamma \rightarrow \Gamma'$ só serão possíveis entre estado Γ e Γ' de paridades contrárias, de modo que o elemento de matriz $\langle \Gamma' | t_{1u} | \Gamma \rangle$ não se anule⁽²²⁾. Γ' tem que estar entre as representações geradas pelo produto $t_{1u} \times \Gamma$.

No caso da prata e do cobre têm-se elétrons d (que no caso do grupo O_h compreendem as representações e_g, t_{2g}) e elétrons s (correspondendo à representação a_{1g}) passíveis de sofrerem transições por dipolo elétrico.

No caso do aglomerado octaédrico aqui estudado, os elétrons $3p$ dos cloros formam estados redutíveis às representações pares a_{1g}, e_g, t_{1g} e t_{2g} e às representações ímpares t_{1u} e t_{2u} .

Aplicando a regra acima as transições permitidas por dipolo elétrico são as transições entre os estados ímpares t_{1u} e os estados pares a_{1g}, e_g, t_{1g} e t_{2g} , ou entre os estados ímpares t_{2u} e os estados pares e_g, t_{1g} e t_{2g} . Além disso deve-se respeitar a condição $\Delta m_s = 0$ ⁽⁵⁶⁾.

Como foi dito na secção (2.2), nos cálculos que seguem as energias das transições foram calculadas de duas maneiras.

Uma delas consistiu em tomar diretamente as diferenças de energia entre os dois estados de um elétron envolvidos numa transição, o excitado estando inicialmente desocupado. Tal procedimento ignora a mudança que ocorre na função de onda do complexo durante a transição (isto é, usamos o teorema de Koopmans). Como vimos na capítulo II podemos levar em consideração a "relaxação" da função de onda do complexo fazendo o cálculo de um "estado

de transição". Isto significa fazer um cálculo de campo auto-consistente de um estado virtual em que somente "metade de um elétron" é promovido de uma orbital a outra. A energia de excitação envolvida na transição é então calculada pela diferença entre as energias das duas orbitais virtuais; isto é equivalente a calcular a energia total do estado excitado, a energia total do estado fundamental e tomar a diferença.

No que se refere às transições proibidas, citadas na seção (3.1), $4d^{10} \rightarrow 4d^9 5s$ e $3d^{10} \rightarrow 3d^9 4s$, foram calculadas as transições proibidas de e_g , t_{2g} (elétrons d) para $1a_{1g}^*$ com resultados em desacordo com os experimentais.

Nos resultados que seguem foram consideradas somente transições permitidas a partir de todos os níveis fundamentais dos complexos para "todos" os níveis excitados, sem e com relaxação. No primeiro caso a precisão do cálculo numérico situou-se entre 0,01 e 0,001eV e no segundo caso entre 0,01 e 0,1eV.

Uma vez calculadas as energias de transição foram construídos histogramas em que foram consideradas apenas as multiplicidades das transições e calculadas as frequências de ocorrência das energias, dentro de 0,1 eV.

As figuras (3.3), (3.4), (3.5) e (3.6) mostram tais histogramas. Neles são indicadas as contribuições dos elétrons \underline{d} em *negro* e também as localizações dos valores experimentais para os picos de absorção.

Vê-se que para os dois complexos $Ag^+Cl_6^-$ e $Cu^+Cl_6^-$ as localizações dos picos do histograma é totalmente compatível com as localizações dos picos experimentais, considerando-se a relaxação ou não. A influência da relaxação torna-se mais acentuada à proporção que se caminha para as altas energias, sendo maior para as transições que envolvem os elétrons \underline{d} . Em toda a faixa de energia abrangida pelo histograma, a relaxação envolvendo elétrons \underline{p} modificou as energias de transição, em relação ao cálculo sem relaxação, por fatores que variaram de 1,0 a 1,20 em ambos os complexos. No caso dos elétrons \underline{d} os fatores variaram de 1,20 a 1,30.

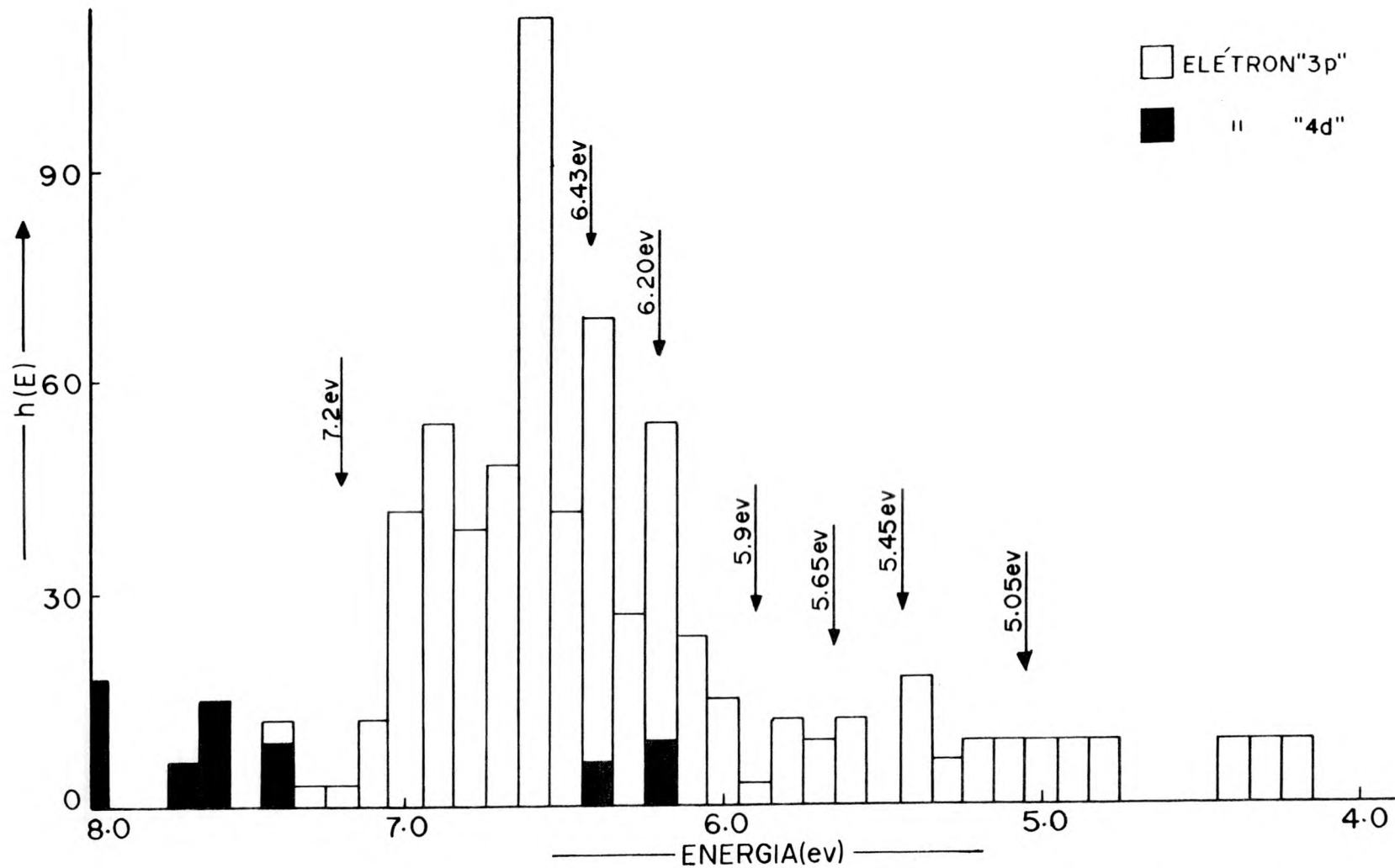


FIGURA 3.3 - Histograma de transições calculado para o complexo Ag^+Cl_6^- , sem relaxação. As setas indicam as posições dos picos de absorção experimentais.

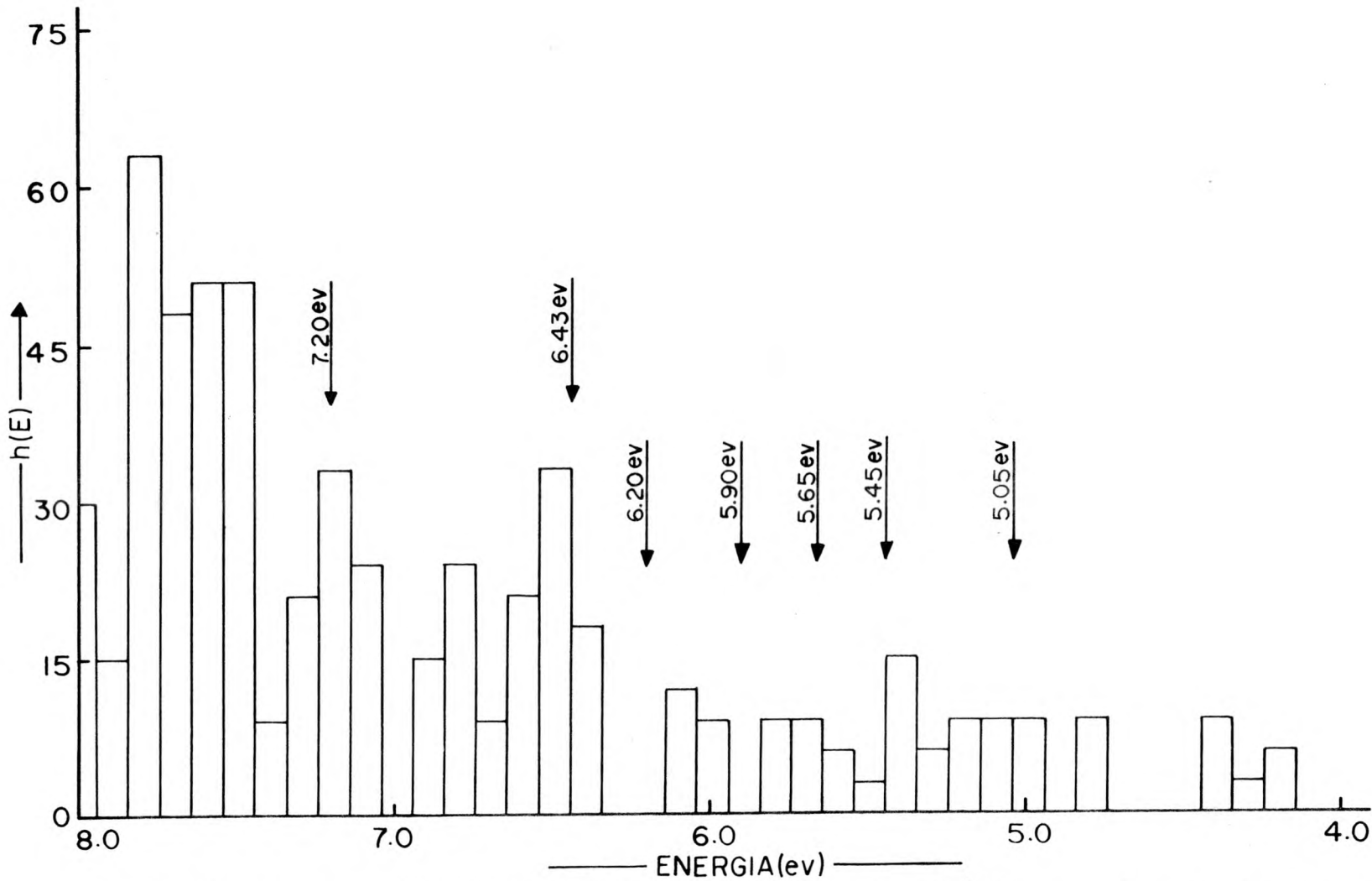


FIGURA 3.4 - Histograma de transições calculado para o complexo Ag^+Cl_6^- , com relaxação. As setas indicam as posições dos picos de absorção experimentais.

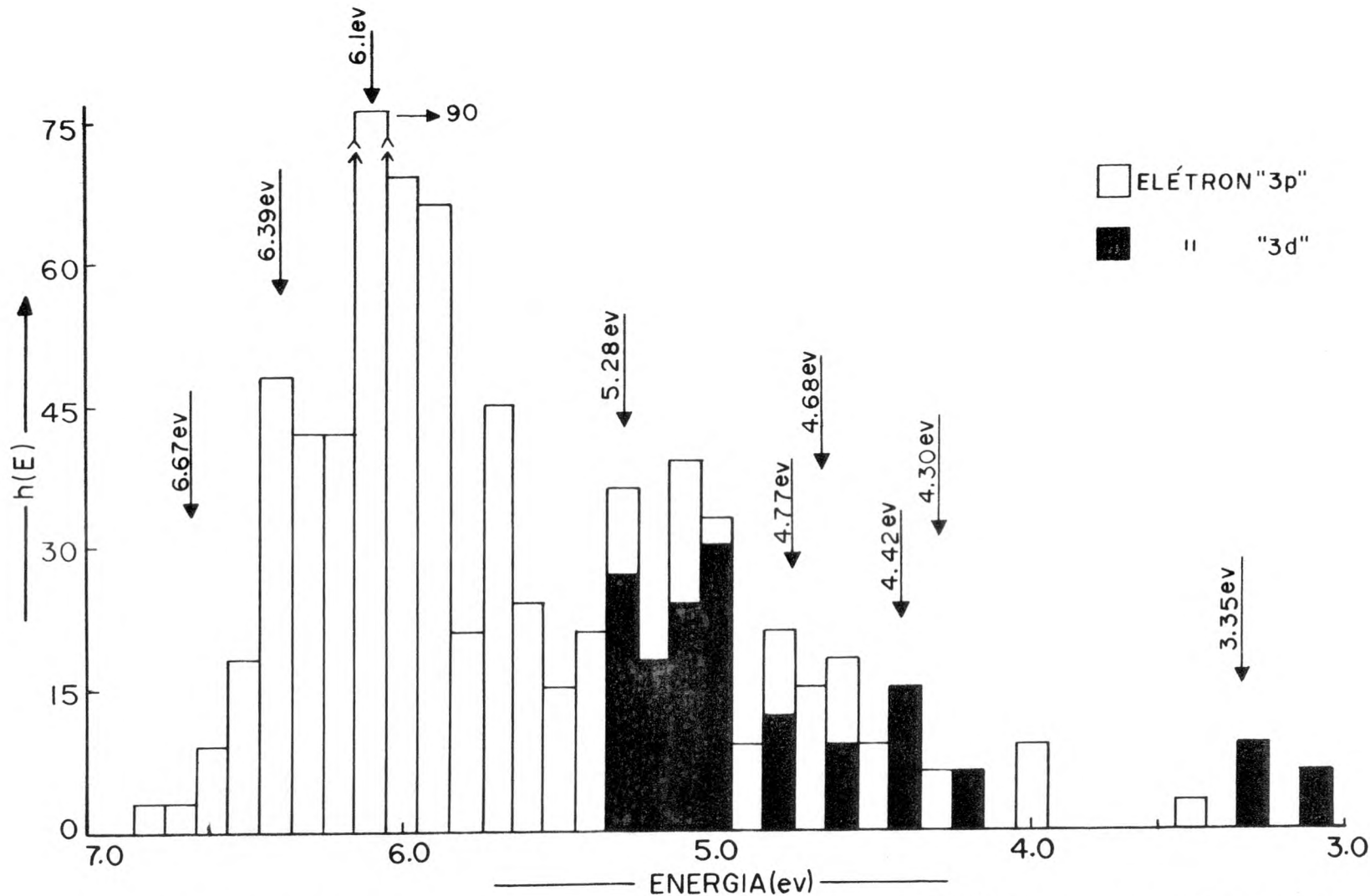


FIGURA 3.5 - Histograma de transições calculado para o complexo CuCl_6^+ , sem relaxação. As setas indicam as posições de absorção experimentais.

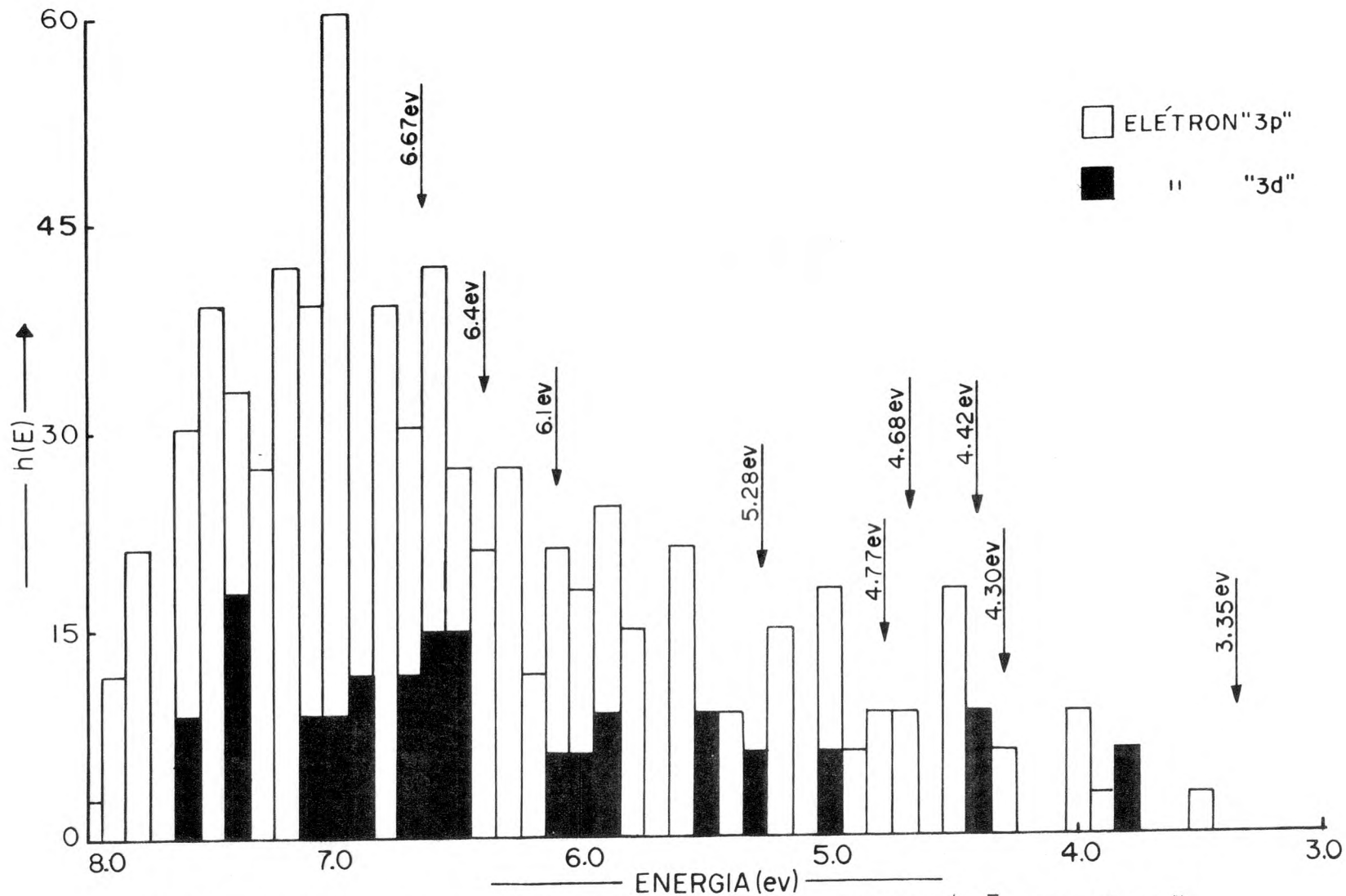


FIGURA 3.6 - Histograma de transições calculado para o complexo Cu^+Cl_6^- , com relaxação. As setas indicam as posições dos picos de absorção experimentais.

É interessante notar que a participação dos elétrons d no caso do Ag^+Cl_6^- é mínima na faixa de energias considerada.

Os histogramas não podem ser comparados diretamente com as curvas de absorção experimentais para os centros Ag^+ e Cu^+ em KCl , pelo fato de que não levam em consideração os "oscillator strength" das transições que compõem seus picos.

A probabilidade de transição de um estado k a um estado n é dada por (57)

$$A_{kn} = \frac{4}{3} \frac{e^2 w_{kn}^3}{\hbar c^3} \left| (\vec{r})_{kn} \right|^2 = \frac{2}{3} \frac{e^2}{mc^3} w_{kn}^2 f_{kn} \quad (3.2)$$

em que w_{kn} é a frequência angular da transição e f_{kn} o "oscillator strength". Se várias transições entre estado k e n concorrem para a absorção em determinada frequência $w_{kn} = w$, a intensidade de absorção nesta frequência será proporcional a

$$\begin{aligned} A = \sum_{k,n} A_{kn} &= \frac{4}{3} \frac{e^2}{\hbar c^3} \sum_{k,n} w_{kn}^3 \left| (\vec{r})_{kn} \right|^2 = \\ &= \frac{4}{3} \frac{e^2 w^3}{\hbar c^3} \sum_{k,n} \left| (\vec{r})_{kn} \right|^2 = \\ &= \frac{2}{3} \frac{e^2}{mc^3} w^2 \sum_{k,n} f_{kn} \end{aligned}$$

ou

$$A = \frac{2}{3} \frac{e^2}{mc^3} w^2 f(w) \quad (3.3)$$

em que $f(w)$ é o "oscillator strength" total para a absorção na frequência w .

Num caso em que se possa considerar $\left| (\vec{r})_{kn} \right|^2$ como sendo o mesmo em todas as transições a intensidade de absorção é proporcional a

$$A = \frac{4}{3} \frac{e^2}{\hbar c^3} w^3 \sum_{k,n} g_k \cdot g_n = \frac{4}{3} \frac{e^2}{\hbar c^3} w^3 h(w) \quad (3.4)$$

em que g_k e g_n são as degenerescências dos estados k e n .

O histograma justamente se refere à representação gráfica $h(w) \times w$ para todos os estados k e n tais que se refiram a transições de mesma frequência $w_{kn} = w$. Assim a relação entre as intensidades de dois picos de absorção pode, neste caso, ser obtida diretamente a partir do histograma:

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{w_1^3 h(w_1)}{w_2^3 h(w_2)} \quad (3.5)$$

e também a relação entre os "oscillator strength"

$$\frac{f(w_1)}{f(w_2)} = \frac{w_1 h(w_1)}{w_2 h(w_2)} \quad (3.6)$$

Um caso em que tais simplificações podem ser razoavelmente corretas é aquele do complexo $Ag^+ Cl_6^-$, sem relaxação, em que além de os elétrons envolvidos nas transições serem praticamente todos de caráter "3p" as funções de onda são consideradas "congeladas" durante as transições. Neste caso entra-se que o "oscillator strength" em 6,4 eV é 9,7 vezes maior que o em 5,05 eV no caso sem relaxação e 4,7 no caso com relaxação. Tais valores devem ser comparados com o valor experimental, citado anteriormente, de que a relação entre tais "oscillator strength" é da ordem de $10^{(1)}$.

As relações entre as intensidades dos diversos picos são também de boa comparação com os valores experimentais usando a fórmula (3.5) neste caso. As figuras (3.7) e (3.8) comparam as curvas de absorção experimentais obtidas por Fussgänger e Onaka para o Ag^+ e Cl_6^- com os histogramas com e sem relaxação.

Por exemplo, a relação entre as intensidade de absorção dos picos em 6,4eV e 6,0eV tem o valor experimental ~ 6 . A fórmula (3.5) conduz aos resultados $\sim 5,4$, sem relaxação, e $\sim 6,0$, com relaxação.

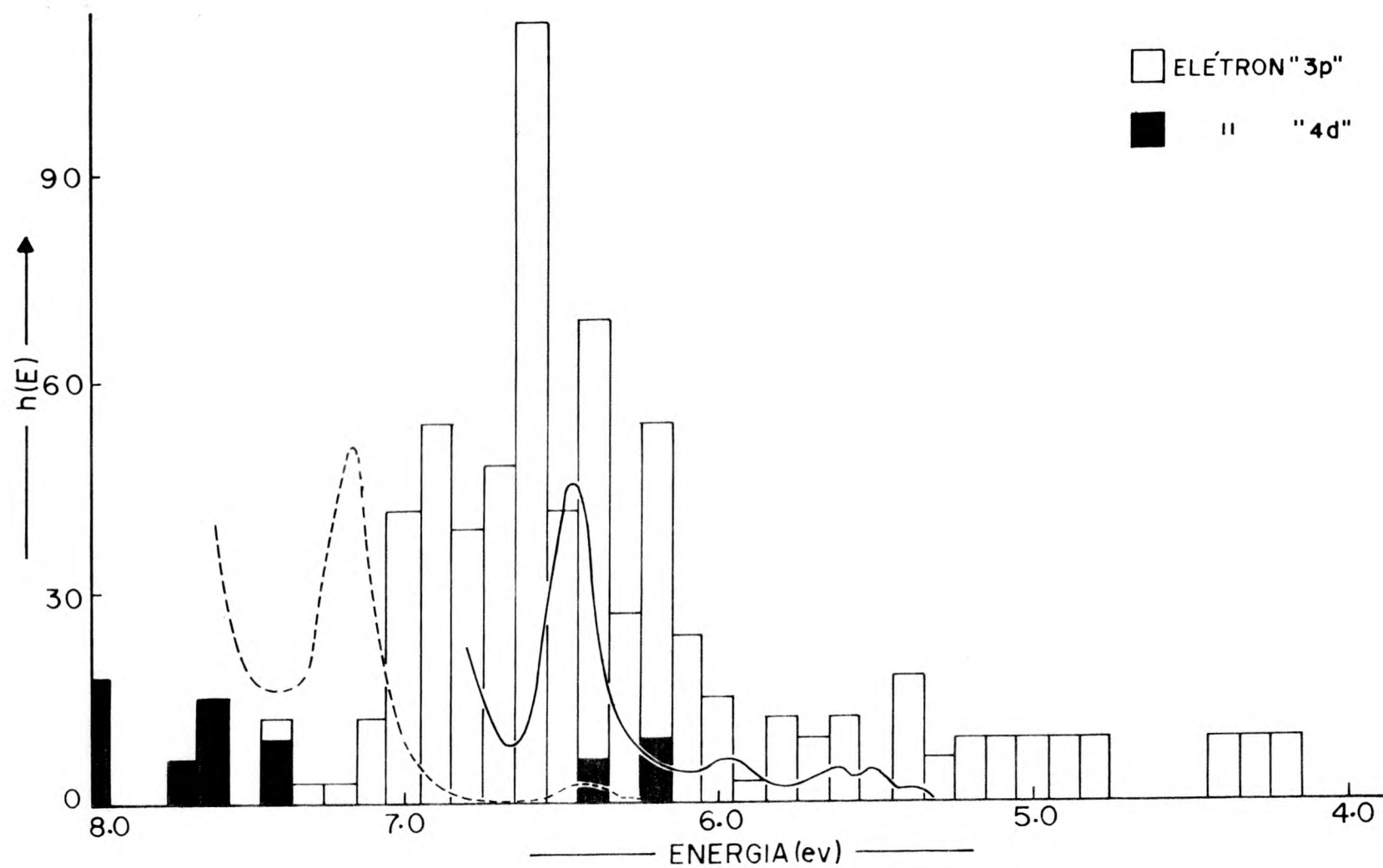


FIGURA 3.7 - Histograma de transições para o complexo Ag^+Cl_6^- , sem relaxação, comparado com as curvas experimentais obtidas por Fussgänger e Onaka.

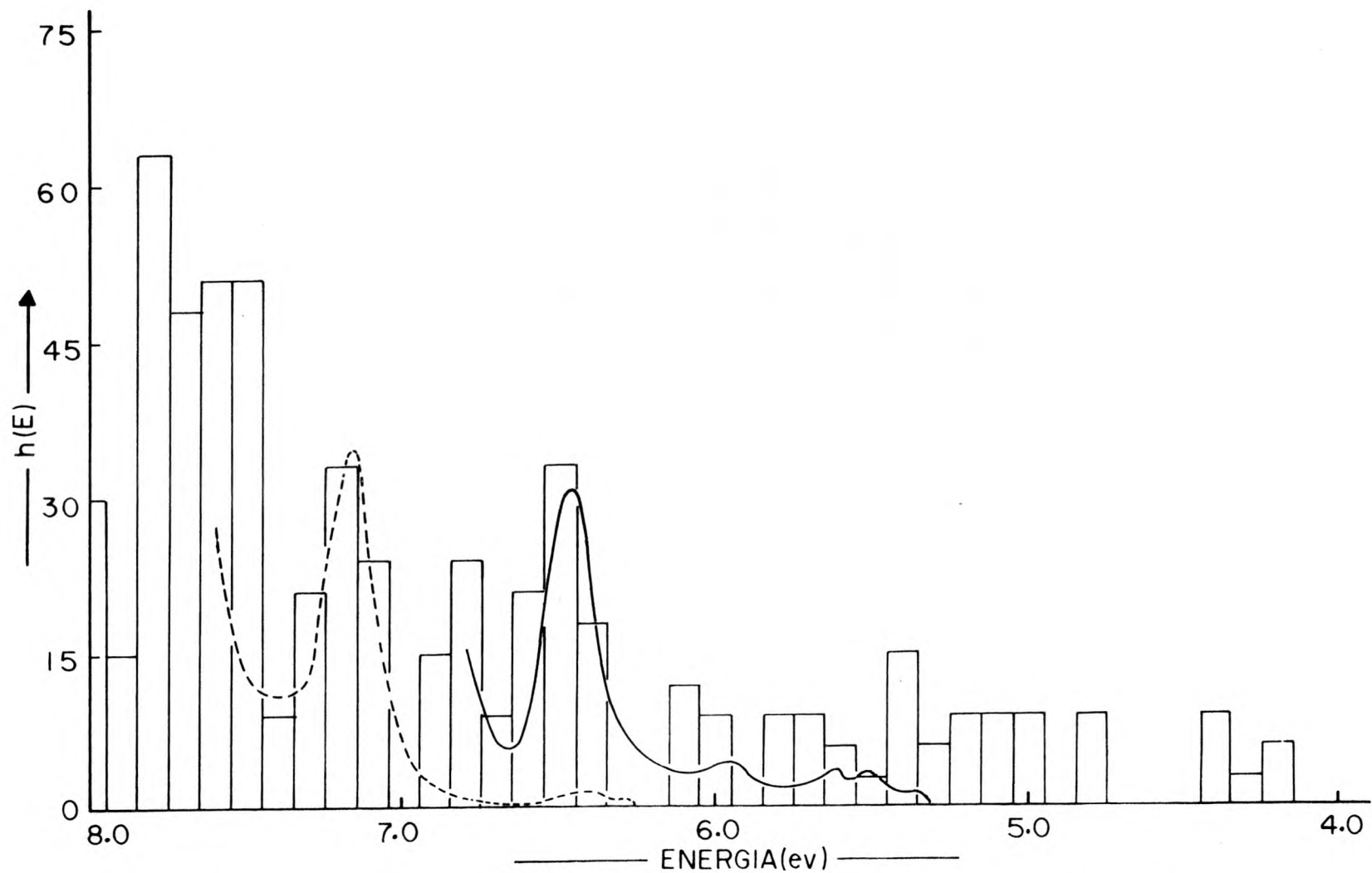


FIGURA 3.8 - Histograma de transições para o complexo Ag^+Cl_6^- , com relaxação, comparado com as curvas experimentais obtidas por Fussgänger e Onaka.

Assim, tendo em vista a equação (3.3) os histogramas só são passíveis de uma comparação correta com a curva de absorção se forem feitas correções relativas aos "oscillator strength".

Tal é o caso do complexo Cu^+Cl_6^- em que participam das transições tanto os elétrons 3p quanto os elétrons 3d.

As figuras (3.9) e (3.10) comparam as curvas de absorção experimentais obtidas por Fussänger para o Cu^+Cl_6^- com os histogramas sem relaxação e com relaxação. A comparação mostra a compatibilidade entre os resultados aqui apresentados e os experimentais.

A figura (3.11) mostra as estruturas eletrônicas obtidas quando os raios das esferas dos metais são tomados proporcionais aos raios iônicos dos átomos de prata e cobre como citado na secção (3.2). As figuras (3.12) e (3.13) mostram os histogramas dos aglomerados Ag^+Cl_6^- e Cu^+Cl_6^- , sem relaxação, para os novos raios.

Vê-se que ainda que os raios dos íons de prata e cobre sejam multiplicados por um fator da ordem de 1,15, as estruturas eletrônicas e as localizações dos picos ficam pouco alteradas.

3.5. COMENTÁRIOS

Os resultados obtidos permitem concluir:

- as absorções ópticas do complexo Ag^+Cl_6^- são devidas quase que totalmente às transições que promovem elétrons "p" provenientes dos vizinhos Cl^- para os níveis excitados criados pelas impurezas Ag^+ . Os elétrons d situam-se em níveis demasiado profundos para participarem das transições. Que as transições são para níveis excitados criados pela impureza apenas, é um fato coerente com a estrutura de bandas do KCl, bem com os cálculos de Hsi-Ling Yu⁽⁵⁵⁾, usando o método MSX_0 para o cálculo do complexo $\text{Cl}^- \text{K}_6^+$.

Tal modelo do espectro de absorção elimina a necessidade de serem consideradas transições proibidas, tornadas parcialmente permitidas por

acoplamento com fônons. Além disso tais resultados sugerem que o modelo de campo cristalino é demasiado simplista para o estudo de impurezas em cristais.

O modelo aqui apresentado é ainda coerente com os fatos experimentais de que a posição das bandas de absorção do Ag^+ variam de cristal para cristal, além de terem intensidades dependentes da temperatura, já que a participação dos íons halogenetos é fundamental no espectro de absorção;

- as absorções ópticas do complexo Cu^+Cl_6^- são derivadas tanto das transições que promovem elétrons "p" provenientes dos vizinhos Cl^- quanto das que promovem elétrons "d" provenientes do íon Cu^+ para níveis excitados criados pela impureza Cu^+ .

Tal modelo do espectro de absorção está de acordo com os resultados experimentais de que as bandas de absorção do Cu^+ são praticamente independentes do cristal e tem "oscillator strength" insensíveis à temperatura. Isto deve estar ligado ao fato de os elétrons d contribuírem para a absorção com transições mais ou menos independentes da rede cristalina. Assim tal interpretação do espectro de absorção não necessita considerar a possibilidade do Cu^+ estar "fora do centro" para explicar as características fundamentais do espectro de absorção do Cu^+ em KCl;

- em ambos os casos medidas de absorção na faixa de ultra-violeta, no vácuo, e mesmo na faixa intermediária, podem revelar novas bandas de absorção, já que os cálculos indicam esta possibilidade.

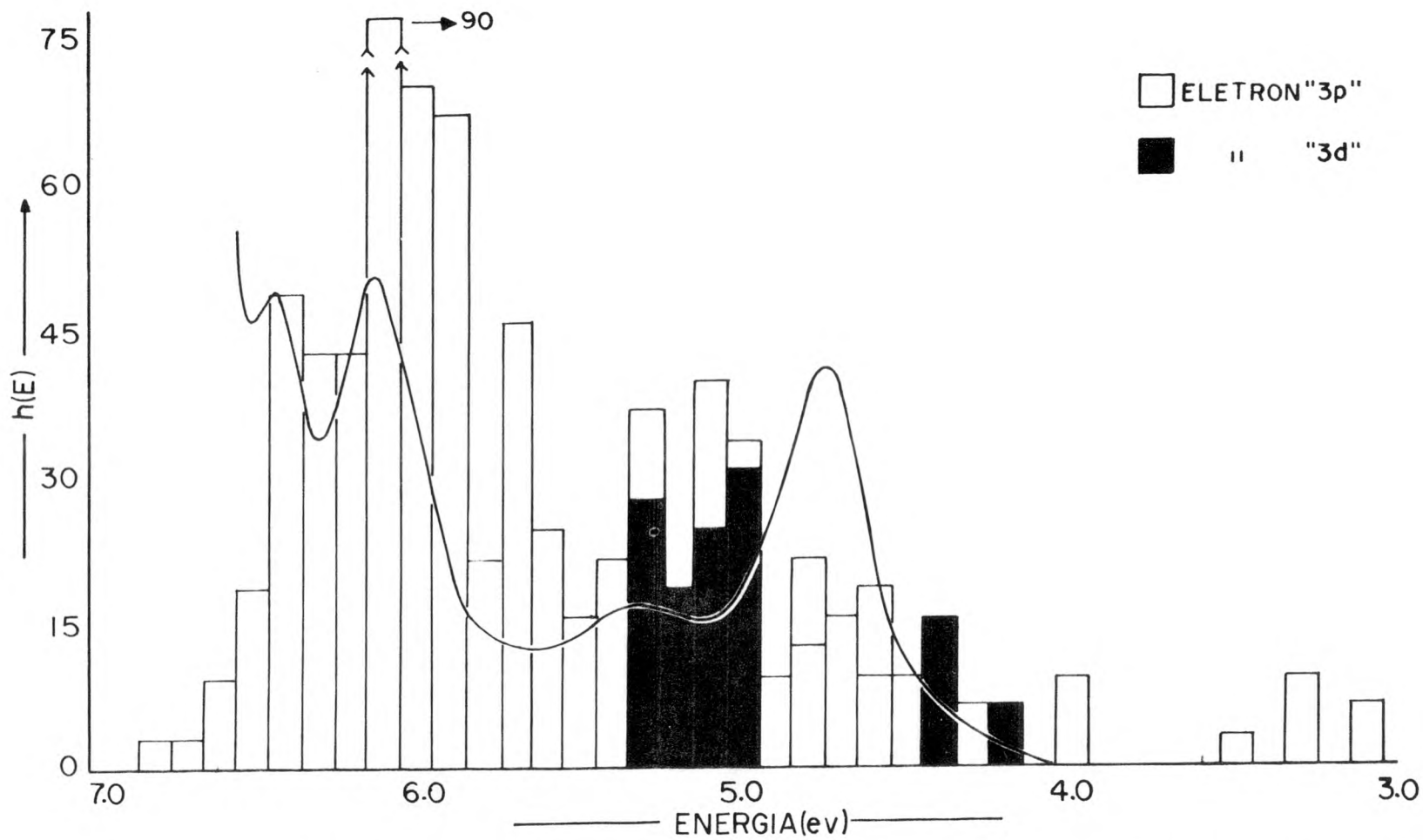


FIGURA 3.9 - Histograma de transições para o complexo Cu^+Cl_6^- , sem relaxação, comparado com a curva obtida por Fussgänger. 42.

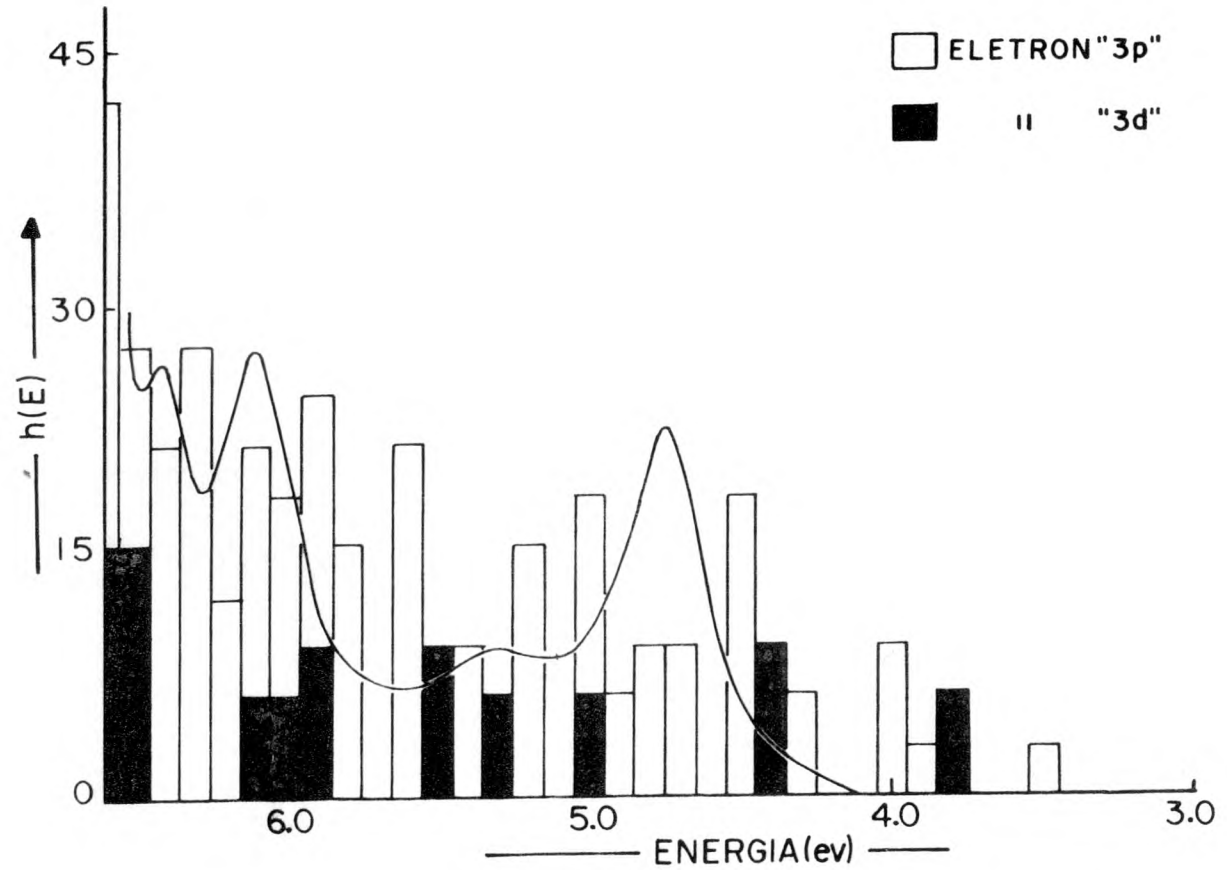


FIGURA 3.10 - Histograma de transições para o complexo CuCl_6^+ , com relaxação, comparado com a curva experimental obtida por Fussgänger.

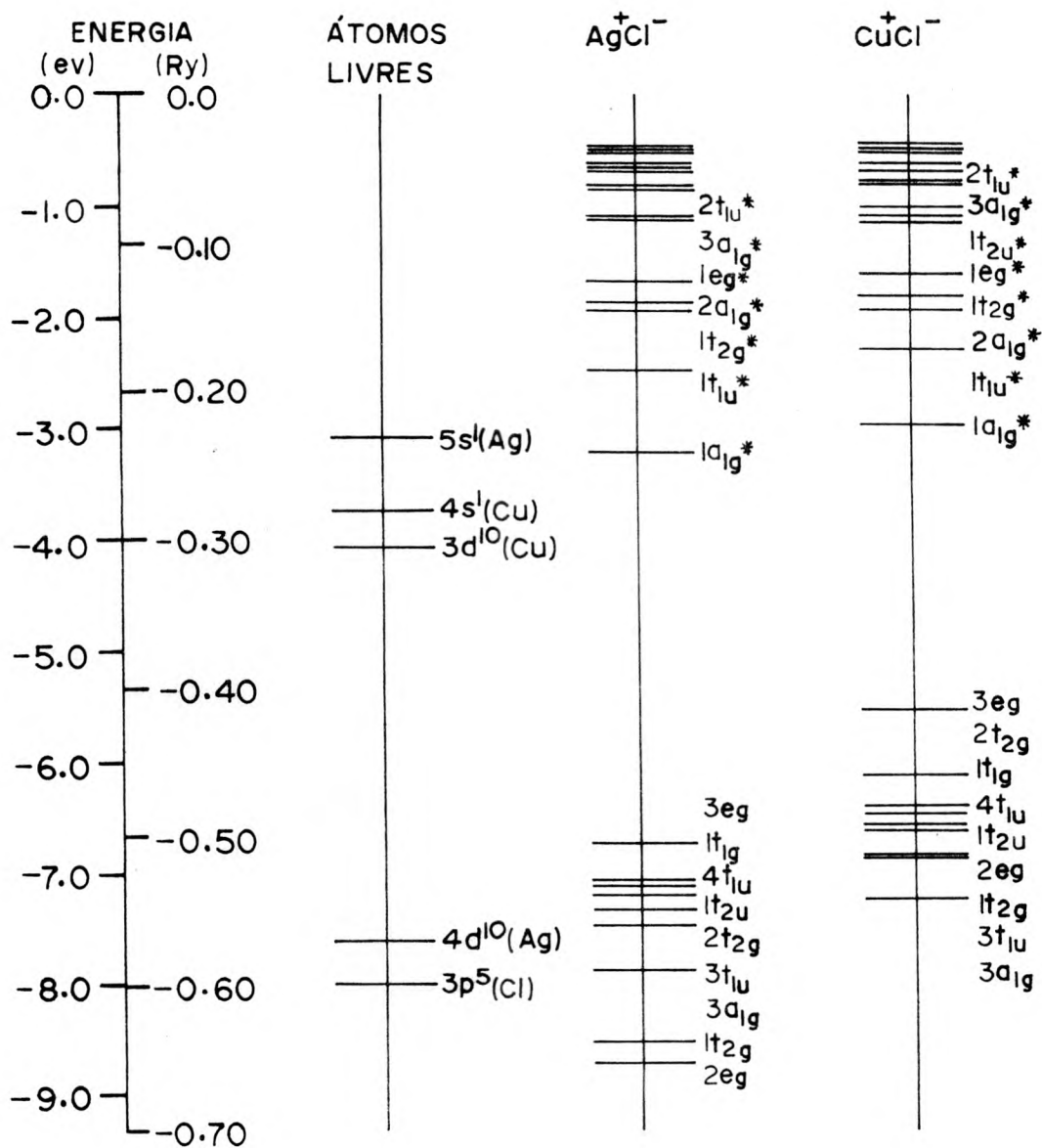


FIGURA 3.11 - Os níveis de energia mais altos para os complexos Ag^+Cl_6^- e Cu^+Cl_6^- usando os raios correspondentes aos dos complexos Ag^0Cl_6^- e Cu^0Cl_6^- respectivamente.

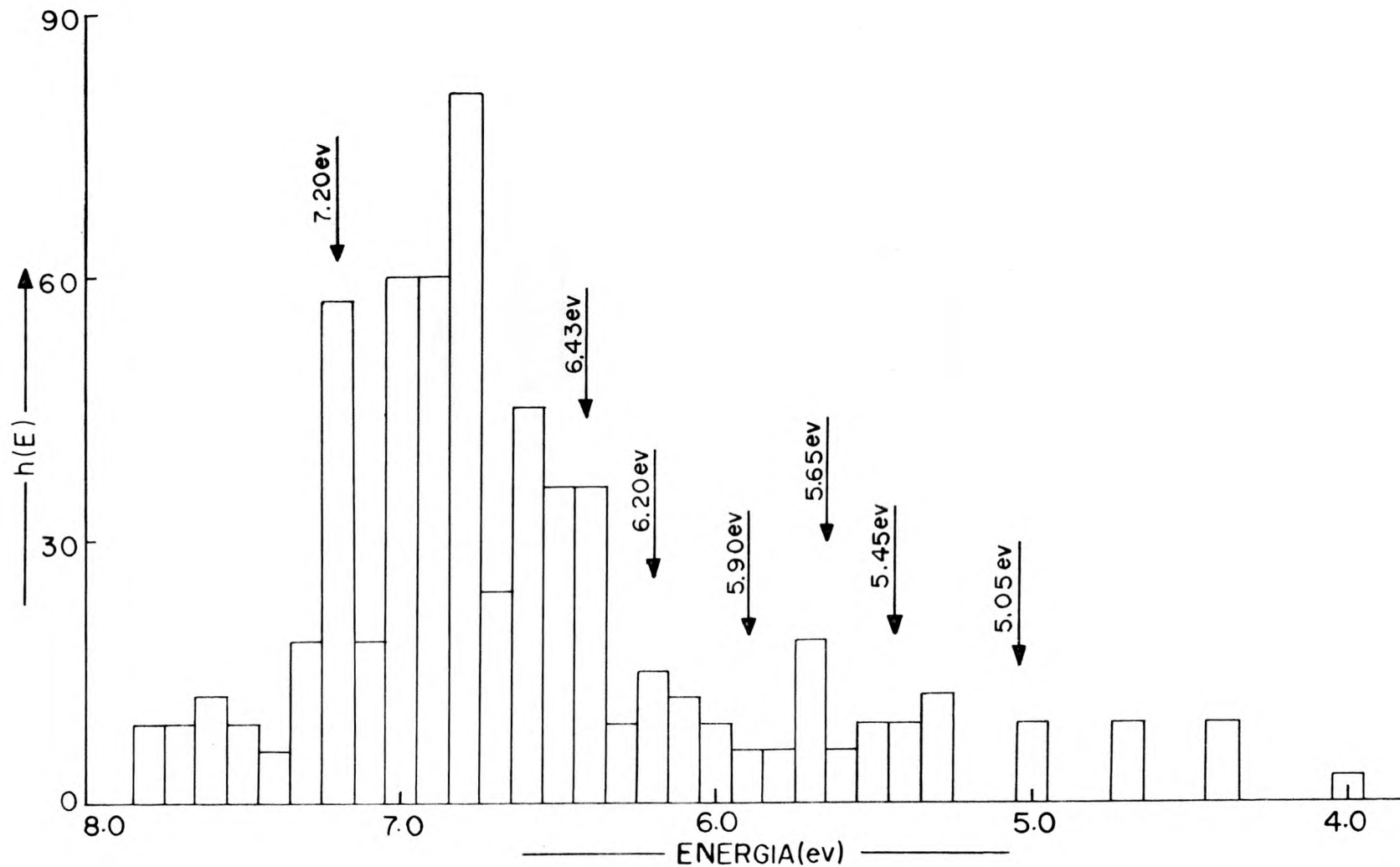


FIGURA 3.12 - Histograma de transições calculado para o complexo Ag^+Cl_6^- usando os raios correspondentes ao do complexo Ag^0Cl_6^- . As setas indicam as posições dos picos de absorção experimentais.

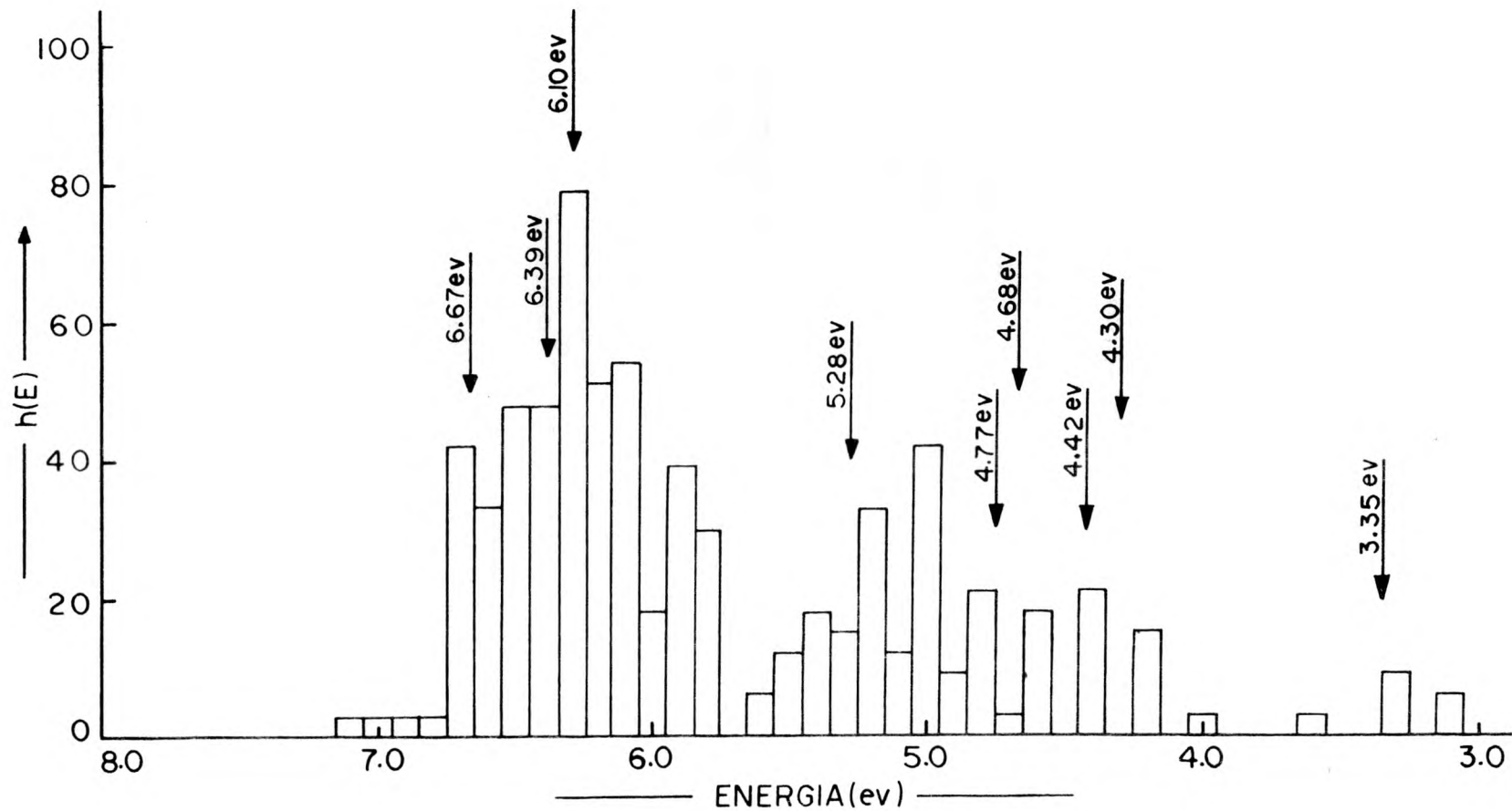


FIGURA 3.13 - Histograma de transições do complexo Cu^+Cl_6^- usando os raios correspondentes aos do Cu^0Cl_6^- . As setas indicam as posições dos picos de absorção experimentais.

ESTRUTURAS ELETRÔNICAS, ABSORÇÕES ÓPTICAS E
 INTERAÇÕES DE CONTATO DOS CENTROS DE COR Ag^0
 E Cu^0 EM CRISTAIS DE KCl

4.1. INTRODUÇÃO

Absorção óptica e interações hiperfinas do centro Ag^0 em cristais de KCl

O centro Ag^0 é produzido em halogenetos alcalinos expondo cristais já con-
 tendo Ag^+ a raios-X, em baixas temperaturas. Foi identificado por técnica
 de EPR como sendo um átomo de prata substitucional em um sítio alcali-
 no.

A absorção óptica do centro Ag^0 em halogenetos alcalinos foi estudada por
 Delbecq et al.⁽⁵⁸⁾, Kratzig et al.⁽⁴⁴⁾, Brown et al.⁽⁵⁹⁾, Saidoh et al.⁽⁶⁰⁾.
 Delbecq et al. mediram a absorção óptica em KCl, identificando duas ban-
 das, mais ou menos de mesma intensidade, uma em 2,9eV e outra em 6,3eV, à
 temperatura de 77K. Delbecq et al. sugeriram que a banda em 2,9eV no KCl
 correspondesse à transição $2s \rightarrow 2p$, que no átomo livre corre em 3,7eV. Não
 deram uma interpretação clara da banda de 6,3eV, sugerindo que pudesse en-
 volver uma transferência eletrônica do íon halogeneto para a prata. Saidoh
 et al. determinaram bandas de absorção no KCl, à temperatura do nitrogê-
 nio líquido, em 4,1eV, 4,7eV e 5,3eV, que atribuíram a transições proibi-
 das assistidas por fônons.

As interações hiperfinas do centro Ag^0 foram estudadas por Delbecq et al.⁽⁵⁸⁾
 Seidel⁽⁶¹⁾, Baranov et al.^(62,63,64), Melnikov et al.⁽⁶⁵⁾ e Holmberg⁽⁶⁶⁾.
 Delbecq et al. fizeram medidas do EPR em KCl; Seidel estudou o centro Ag^0
 em KCl por meio de EPR e ENDOR; Baranov et al. estenderam o estudo do
 EPR a outros cloretos alcalinos, além de se preocuparem com a interpreta-
 ção teórica dos espectros; Melnikov et al. estenderam o estudo de EPR a ou-
 tros halogenetos de potássio; Holmberg fez também o estudo de EPR e ENDOR
 em KCl e NaCl.

O espectro de EPR do átomo de prata consiste de duas linhas separadas por uma interação magnética entre o elétron 5s e seu próprio núcleo (interação de contacto de Fermi) que possui um spin nuclear 1/2. Num cristal, cada uma das duas linhas do centro Ag^0 possui uma estrutura causada pelas interações hiperfinas com os íons vizinhos (estrutura superhiperfina) que inclui a interação de contacto e de dipolo magnético com os núcleos vizinhos.

A interação de contacto pode ser posta na forma $(67) A^\alpha \vec{I}^\alpha \cdot \vec{S}$ em que \vec{S} se refere ao spin do elétron 5s e \vec{I}^α ao spin do núcleo α , que pode ser tanto o da prata quanto o dos núcleos vizinhos. Os valores das constantes A^α são então determinadas experimentalmente. Para o caso da prata em KCl os valores experimentais são os indicados na tabela (4.1).

Tabela 4.1*- Interações de contacto da Ag^{109} em Kcl

Referência	Com o núcleo de prata
58	$649 \pm 2\text{G}$
61	$682 \pm 2\text{G}$
63	$674 \pm 1,7\text{G}$
66	$667,9 \pm 2,5\text{G}$
Referência	Com o núcleo dos 10^8 vizinhos
58	$38,2 \pm 0,1 \text{ MHz}$
63	$37,2 \pm 0,8 \text{ MHz}$
66	$37,9 \pm 0,1 \text{ MHz}$

As interpretações teóricas são feitas basicamente a partir do modelo de Gourary - Adrian (68).

* $1 \text{ G} \approx 2,8 \text{ MHz}$

Gourary e Adrian calcularam as interações hiperfinas do elétron do centro F com as diversas camadas de íons vizinhos em halogenetos alcalinos. Utilizaram um modelo de potencial em que se preocuparam apenas com a parte esféricamente simétrica do potencial cristalino, supondo os íons como sendo cargas puntuais. Estabeleceram então uma "função de onda envelope" ϕ_F , esféricamente simétrica e ortogonalizada às funções de um elétron dos íons vizinhos

$$\psi_F = N (\phi_F - \sum_i \psi_i \langle \psi_i | \phi_F \rangle) \quad , \quad (4.1)$$

sendo ϕ_F determinada variacionalmente.

Os parâmetros de interação de contacto A^α podem então ser postos na forma⁽⁶³⁾

$$A^\alpha = \frac{16\pi}{3} g_I \beta^2 \langle \psi_F | \delta(\vec{r}_\alpha - \vec{R}_\alpha) | \psi_F \rangle \quad (4.2)$$

em que \vec{R}_α é o raio vetor do centro F ao α -ésimo núcleo vizinho.

O que tornou atrativo o uso do método de Gourary - Adrian é o fato de que nele a densidade eletrônica no núcleo de um íon particular, $|\psi_F|^2$, é obtida multiplicando o valor da função de onda envoltória $|\phi_F|^2$ neste ponto por um fator de amplificação que depende praticamente apenas da natureza do íon.

A concordância entre a experiência e a teoria é razoável para as duas primeiras camadas de vizinhos. As interações com as outras camadas são, em geral, maiores que os valores calculados.

Hall e Schumacher⁽⁶⁹⁾ aplicaram o método para o centro U e Baranov et al.⁽⁶³⁾ para os centros Ag^0 e Cu^0 em halogenetos alcalinos. Neste último caso a função ϕ_F é substituída pela função ϕ_A do elétron desemparelhado dos átomos livres de prata e cobre.

O valor calculado por Baranov et al.⁽⁶³⁾ para a interação com a primeira camada de vizinhos, no KCl, foi 44,1 MHz.

- Absorção óptica e interações hiperfinas do centro Cu^0 em cristais de KCl

Kratzig et al.⁽⁴⁴⁾ produziram e estudaram o centro Cu^0 em vários halogenetos alcalinos, identificando-o como um átomo substitucional de cobre. Foram encontradas bandas de absorção a 20K, em KCl, localizadas em 2,71eV; 5,02eV e 5,10eV; 5,18eV; 5,26eV; 5,33eV; 5,39eV; 5,49eV.

Sugeriram que as transições de alta energia fossem correspondentes às transições $3d^{10}4s \rightarrow 3d^94s4p$ que ocorrem em 3,8eV no átomo livre.

Sumida et al.⁽⁴⁷⁾ estudaram a absorção em KCl identificando duas bandas na temperatura de nitrogênio líquido; uma em 2,64eV e outra em 5,39eV. Sugeriram também que a de 2,64eV correspondesse à transição $4s \rightarrow 4p$ no átomo livre. Fizeram também medidas de EPR determinando a constante hiperfina de contacto $A_S = 1722$ G e a superhiperfina de contacto com os primeiros vizinhos, $A_S = 35,2$ MHz. Pela análise do espectro de EPR concluíram ainda que o átomo de cobre está quase em estado de átomo livre, mas existe uma covalência fraca entre o cobre e os seis íons de cloro mais próximos.

Baranov et al.⁽⁶³⁾ mediram as constantes super-hiperfinas do centro Cu^0 em vários halogenetos alcalinos. Para o caso do KCl mediram ($30,8 \pm 0,8$ MHz) a 77 K e encontraram o valor 13 MHz pelo método de Gourary-Adrian.

4.2. CONSTRUÇÃO DOS AGLOMERADOS ATÔMICOS QUE SIMULAM OS CENTROS DE COR Ag^0 E Cu^0 EM KCl

A construção dos aglomerados Ag^0Cl_6^- e Cu^0Cl_6^- foi análoga à mencionada na secção (3.2) mantendo-se as mesmas distâncias inter-atômicas e os mesmos parâmetros α nas diversas regiões. Foram alterados os raios das esferas de modo a ficarem proporcionais aos raios iônicos dos átomos de prata e cobre (referência 54) :

Raios das esferas	Ag^0Cl_6^-	Cu^0Cl_6^-
esfera de fora	9,07 u.a.	9,51 u.a.
esfera do metal	2,81 u.a.	2,37 u.a.
esfera do ligante	3,13 u.a.	3,57 u.a.

Foram realizados dois cálculos separados; um utilizando uma carga de Watson igual a $+6e$ e outro com uma carga de $+7e$. Isto permitiu avaliar a influência de tal carga nas estruturas eletrônicas.

4.3. AS ESTRUTURAS ELETRÔNICAS

As figuras (4.1) e (4.2) mostram as estruturas eletrônicas dos átomos livres e dos aglomerados $\text{Ag}^{\circ}\text{Cl}_6^-$ e $\text{Cu}^{\circ}\text{Cl}_6^-$, para uma carga de Watson igual a $+7e$. Os cálculos foram realizados com polarização de spin e como anteriormente no caso dos aglomerados Ag^+Cl_6^- e Cu^+Cl_6^- , não foram incluídas as orbitais mais internas. Cabem aqui as mesmas observações gerais feitas na seção (3.3). Aparecem agora nos estados fundamentais as orbitais correspondentes aos elétrons 5s e 4s da prata e do cobre respectivamente (orbital $4a_{1g}$).

Nas figuras (4.3) e (4.4) são mostradas as estruturas eletrônicas de ambos os aglomerados usando uma carga de Watson igual a $+6e$. Nestas figuras são mostrados também os níveis de energia que se obtêm para o estado fundamental quando não se usa polarização de spin. A comparação das figuras (4.1) e (4.3), (4.2) e (4.4) mostra que o efeito preponderante de passar de uma carga de Watson de $+7e$ para $+6e$ é levantar todos os níveis de uma quantidade da ordem de $(2/9.07)$ Ry no caso do $\text{Ag}^{\circ}\text{Cl}_6^-$ e $(2/9.51)$ Ry no caso do $\text{Cu}^{\circ}\text{Cl}_6^-$, o que corresponde à energia potencial de interação com a carga $+1e$ removida da esfera de Watson. Tal efeito é acompanhado de uma "compressão" dos níveis excitados. As posições relativas dos níveis do estado fundamental ficam praticamente as mesmas. As diferenças de energia dos níveis do estado fundamental para os níveis excitados ficam alteradas em até 30%. Como a finalidade da carga de Watson é simular o potencial do "resto" do cristal, não há efetivamente motivo físico para que tal carga tenha que ser exatamente igual a que neutraliza o complexo e que seja situada sobre a esfera de fora do aglomerado. Em trabalhos anteriores^(70,71) tem sido prática comum tomar a carga de Watson em excesso de $+1e$ em relação à carga que neutraliza o aglomerado. Nos cálculos deste trabalho tal prática mostra uma compatibilidade entre as energias obtidas para as orbitais 3p do Cl^- e o valor experimental de $-0,61\text{Ry}$ medido a partir do fundo da banda de condução em cristais de KCl⁽¹¹⁾.

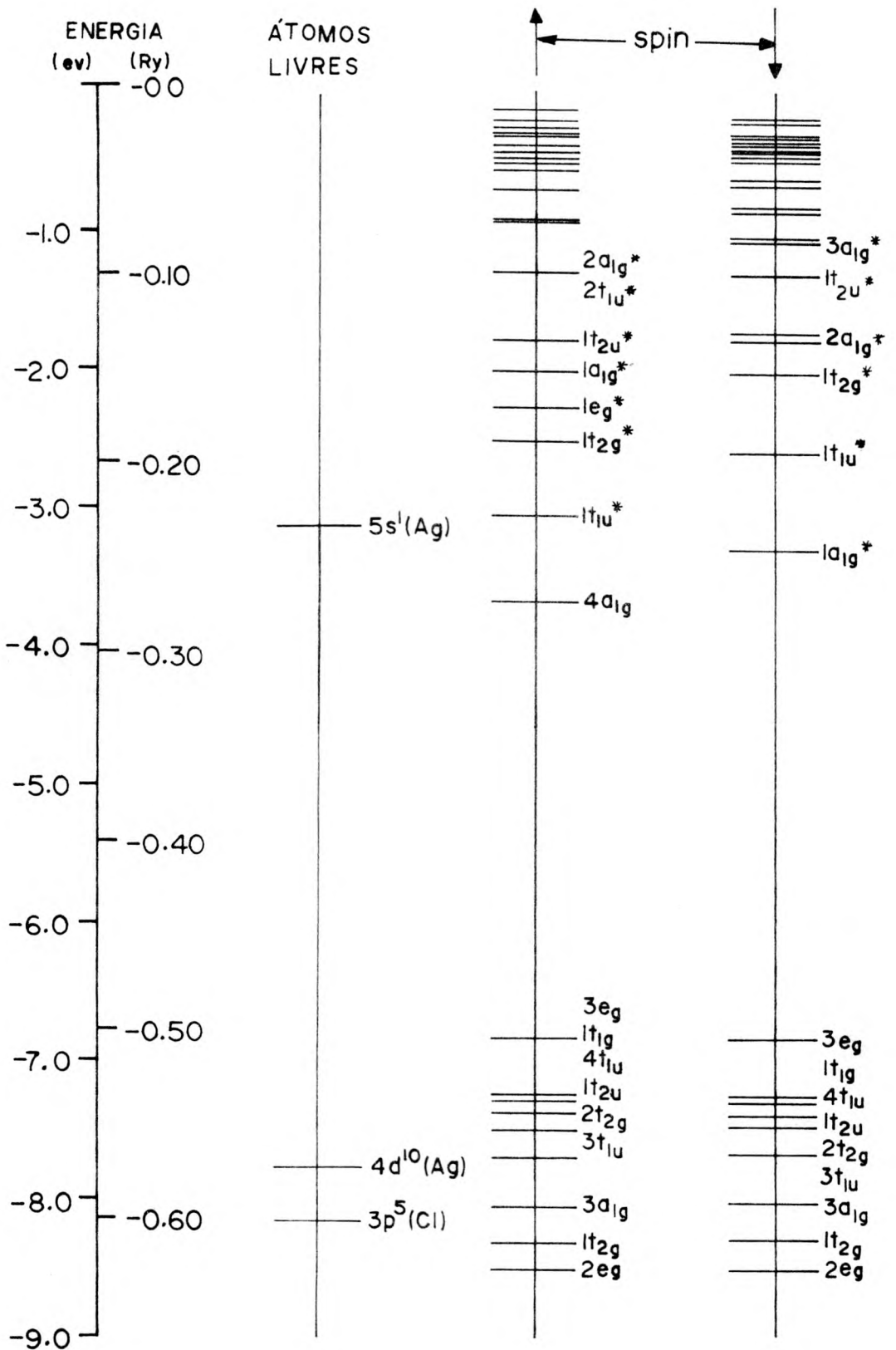


FIGURA 4.1 - Os níveis de energia mais altos do complexo Ag^0Cl_6^- .

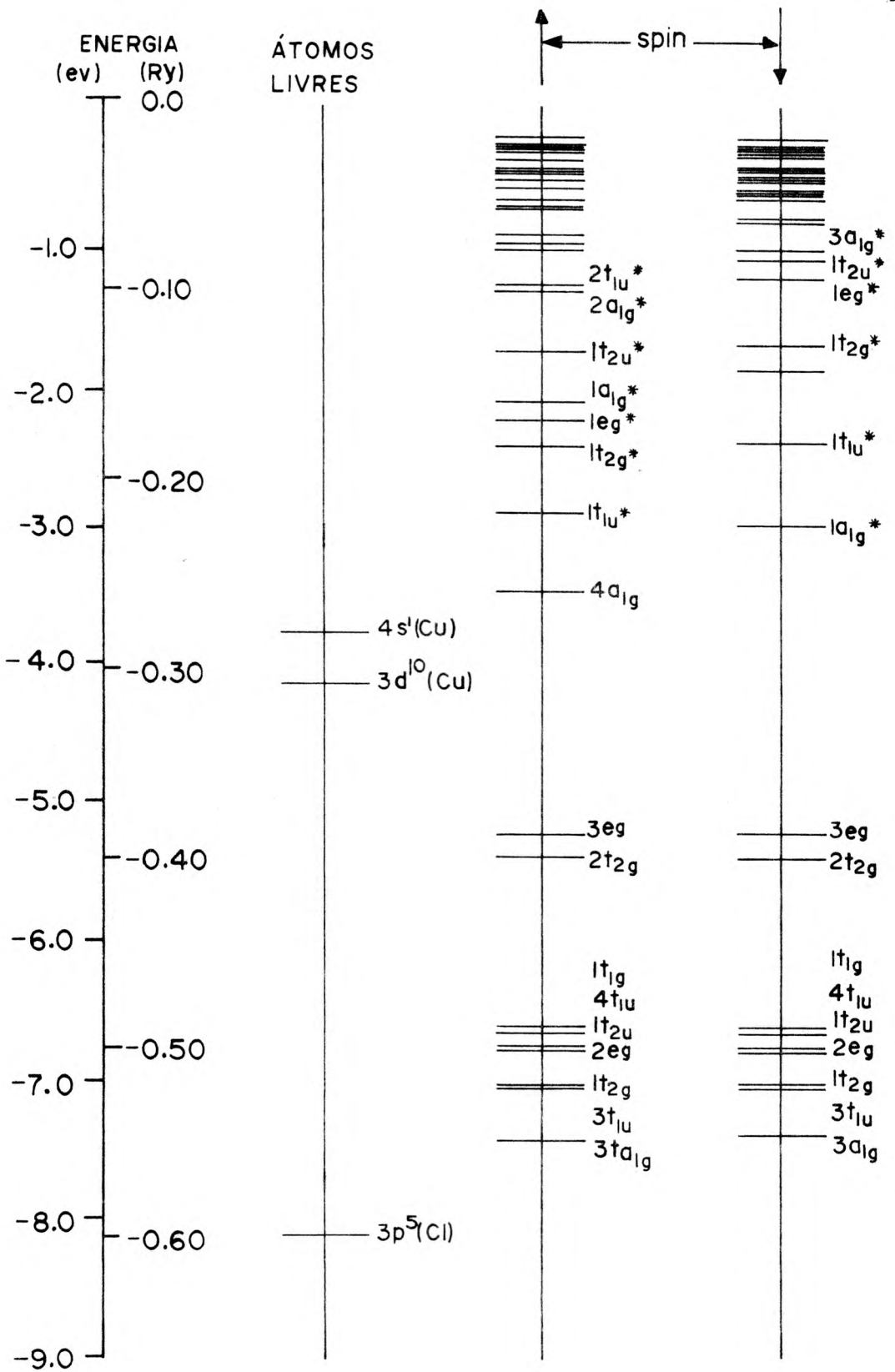


FIGURA 4.2 - Os níveis de energia mais altos para o complexo CuCl_6^{0-} .

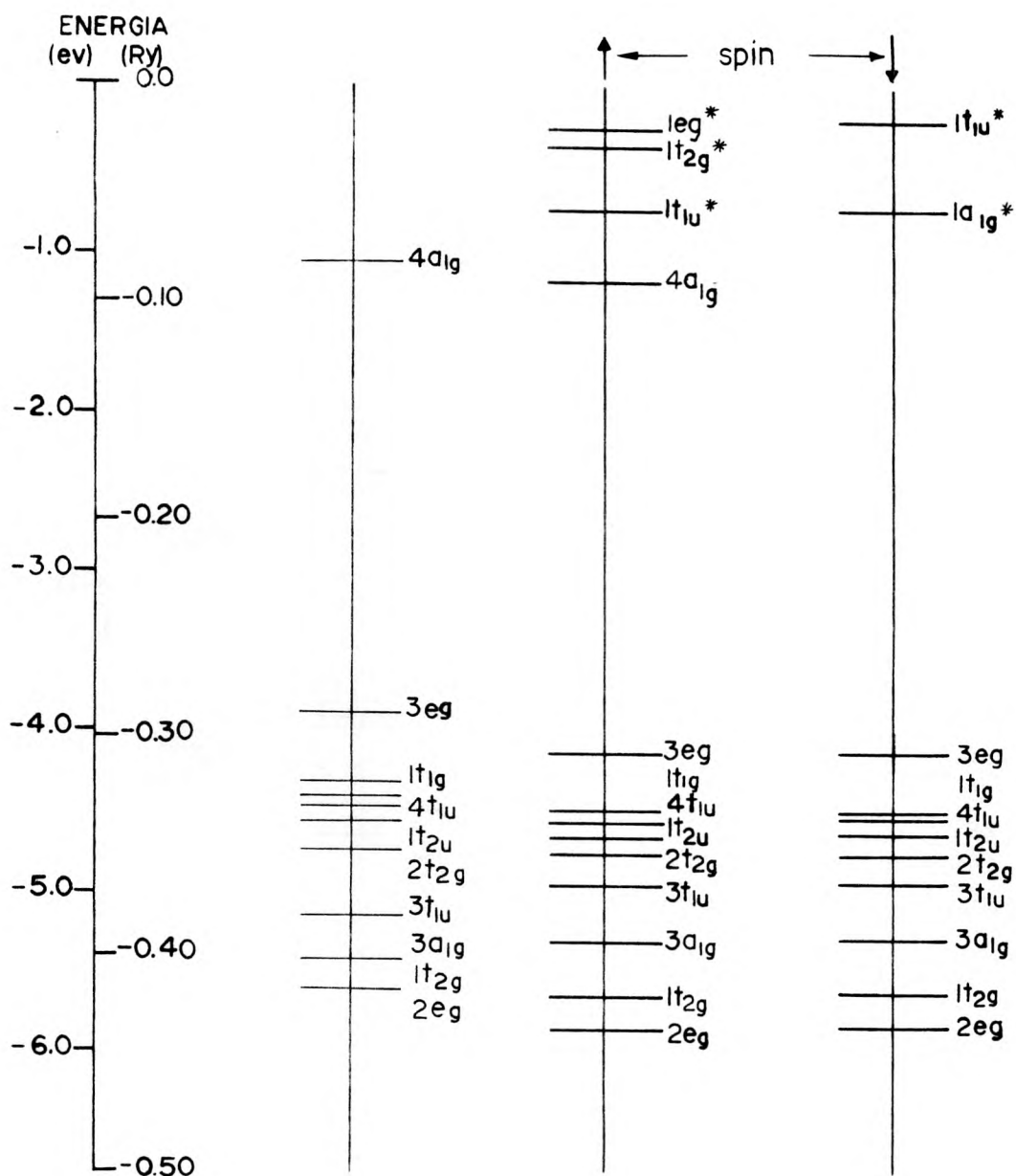


FIGURA 4.3 - Os níveis de energia mais altos para o complexo Ag^0Cl_6^- calculados para uma carga de Watson igual a + 6e.

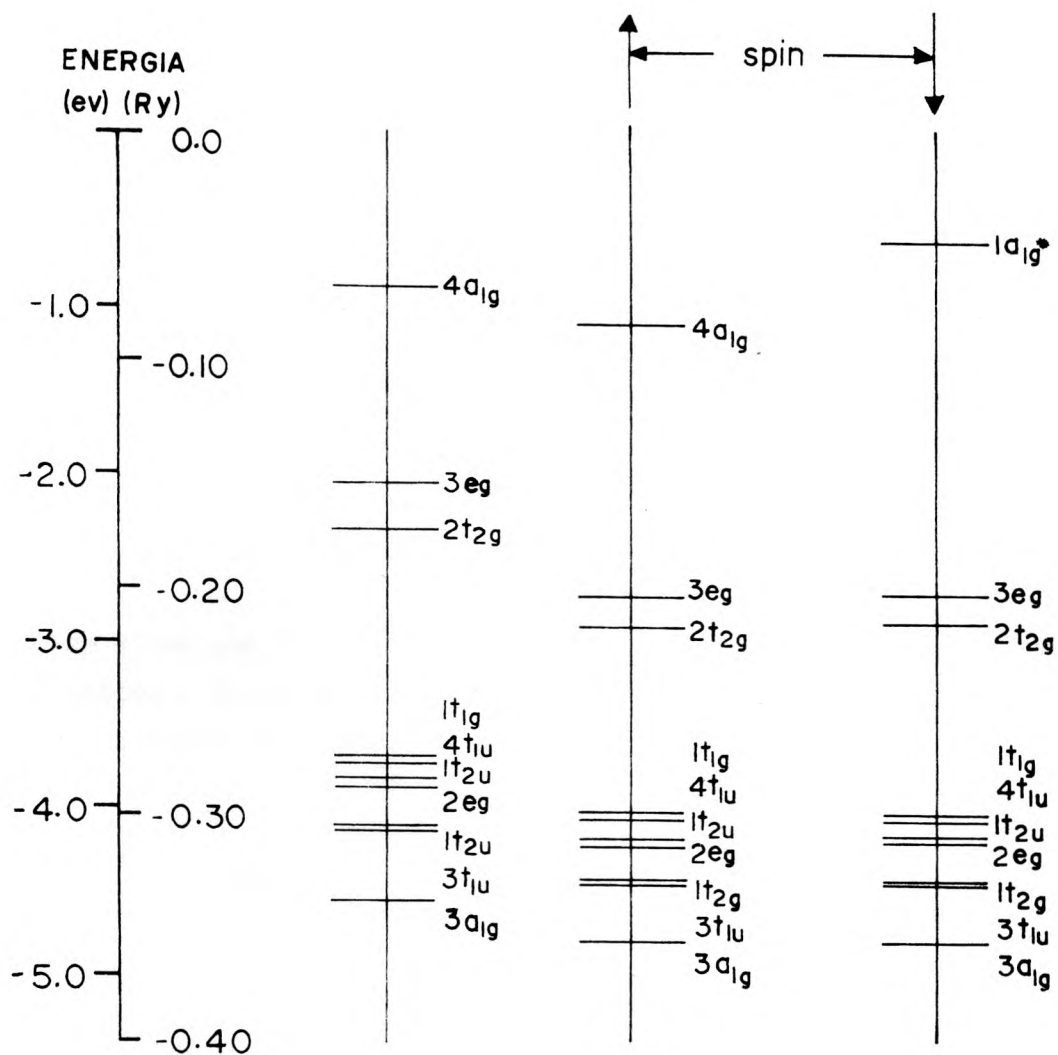


FIGURA 4.4 - Os níveis de energia mais altos para o complexo Cu^0Cl_6^- calculados para uma carga de Watson igual a + 6e.

As tabelas (4.2), (4.3), (4.4) e (4.5) mostram as distribuições de cargas nas esferas.

Um fato a ser notado de imediato é que os elétrons 5s e 4s (orbitais $4a_{1g}$), da prata e do cobre respectivamente, tem cerca de 50% de sua carga na região extra-molecular e cerca de 40% de sua carga na região inter-atômica. Isto é uma decorrência do fato de o aglomerado considerado não incluir os íons vizinhos além da primeira vizinhança. A inclusão de tais próximos vizinhos obrigaria que tal elétron tendesse a se confinar mais na esfera do aglomerado aqui considerado, pelo efeito de exclusão de Pauli.

A contribuição dos átomos de prata e cobre para a carga da região extra-molecular é de cerca de 60% e a contribuição para a carga da região inter-atômica é de cerca de 20%. A adoção do valor do parâmetro $\alpha = 0,723$ do cloro para tais regiões continua ainda justificada.

Observe-se ainda que a distribuição de carga calculada para o complexo $\text{Cu}^0 \text{Cl}_6^-$ mostra a fraca covalência entre o cobre e os seis íons vizinhos de cloro, determinada por Sumida et al.⁽⁴⁷⁾.

4.4. AS TRANSIÇÕES ÓPTICAS

Também nos casos dos complexos $\text{Ag}^0 \text{Cl}_6^-$ e $\text{Cu}^0 \text{Cl}_6^-$ foram construídos histogramas sem e com relaxação tal como descrito na seção (3.4). As figuras (4.5), (4.6), (4.7) e (4.8) mostram tais histogramas, compostos apenas por transições permitidas, ressaltando as contribuições dos elétrons 3p, 3d, 4d, 4s e 5s. Tais histogramas são totalmente coerentes com os valores experimentais relacionados na seção (4.1). Tal como no caso dos complexos $\text{Ag}^+ \text{Cl}_6^-$ e $\text{Cu}^+ \text{Cl}_6^-$ a influência da relaxação torna-se mais acentuada à proporção que se caminha das baixas para as altas energias, as energias de transição modificando-se por fatores da mesma ordem.

A interpretação de Delbecq para a banda em 2,9eV é compatível com os resultados aqui apresentados. A sugestão de que a banda em 6,3eV possa envolver transferência eletrônica do íon halogeneto para a prata é também justificada. Por outro lado as bandas determinadas por Saidoh et al. são passíveis de serem interpretadas como transições permitidas.

Tabela 4.2 - Distribuição total de carga no Ag^0Cl_6^-

Região	carga (nº de elétrons)
Esfera do metal	45,92
Esfera do ligante	17,18
Região inter-atômica	5,05
Região extra-molecular	0,94

Tabela 4.3 - Distribuição total de carga no Cu^0Cl_6^-

Região	carga (nº de elétrons)
Esfera do metal	27,81
Esfera do ligante	17,47
Região inter-atômica	3,51
Região extra-molecular	0,83

Tabela 4.4 - Estado fundamental do Ag^0Cl_6^-

Orbital		Ocupação		Energia	Carga orbital dentro das esferas (% da carga de um elétron)			
Íon livre	Aglomerado		-	R_y	Metal	Ligante	região inter-atômica	região extra-molec.
$4d^{10} \text{Ag}^0$	$2e_g$	↑	2	-0,6264	72,32	3,74	4,77	0,46
		↓	2	-0,6246	72,37	3,76	4,68	0,40
$4d^{10} \text{Ag}^0$	$1t_{2g}$	↑	3	-0,6113	79,37	2,21	7,21	0,15
		↓	3	-0,6091	79,94	2,17	6,91	0,12
$3p^6 \text{Cl}^-$	$3a_{1g}$	↑	1	-0,5927	6,75	12,71	15,99	1,01
		↓	1	-0,5898	6,49	12,86	15,45	0,87
$3p^6 \text{Cl}^-$	$3t_{1u}$	↑	3	-0,5661	1,05	13,89	15,54	0,05
		↓	3	-0,5642	1,02	14,01	14,87	0,05
$3p^6 \text{Cl}^-$	$2t_{2g}$	↑	3	-0,5514	16,79	11,77	11,50	1,08
		↓	3	-0,5497	16,31	11,96	11,02	0,88
$3p^6 \text{Cl}^-$	$1t_{2u}$	↑	3	-0,5442	0,03	14,68	10,92	0,96
		↓	3	-0,5430	0,03	14,78	10,50	0,81
$3p^6 \text{Cl}^-$	$4t_{1u}$	↑	3	-0,5375	0,39	14,76	9,01	2,02
		↓	3	-0,5362	0,38	14,89	8,63	1,65
$3p^6 \text{Cl}^-$	$1t_{1g}$	↑	3	-0,5337	0,01	15,07	8,46	1,07
		↓	3	-0,5329	0,01	15,14	8,19	0,93
$3p^6 \text{Cl}^-$	$3e_g$	↑	2	-0,5033	24,77	11,31	4,82	2,53
		↓	2	-0,5021	24,80	11,41	4,62	2,12
$5s^1 \text{Ag}^0$	$4a_{1g}$	↑	1	-0,2714	3,71	1,07	39,44	50,41
		↓	0	-0,2412	5,80	1,42	43,57	42,09

Tabela 4.5 - Estado fundamental do Cu^0Cl_6^-

Orbital		Ocupação	Energia	Carga orbital dentro das esferas (% da carga de um elétron)				
Íon livre	Aglomerado	-	R_y	Metal	Ligante	região inter-atômica	região extra-molec.	
$3p^6 \text{Cl}^-$	$3a_{1g}$	↑	1	-0,5473	5,43	13,50	12,82	0,75
		↓	1	-0,5444	5,09	13,68	12,19	0,63
$3p^6 \text{Cl}^-$	$3t_{1u}$	↑	3	-0,5194	0,53	14,76	10,87	0,03
		↓	3	-0,5180	0,51	14,87	10,24	0,03
$3p^6 \text{Cl}^-$	$1t_{2g}$	↑	3	-0,5182	1,49	14,46	10,85	0,89
		↓	3	-0,5164	1,42	14,62	10,17	0,70
$3p^6 \text{Cl}^-$	$2e_g$	↑	2	-0,5006	9,69	14,01	4,43	1,81
		↓	2	-0,4996	9,48	14,13	4,23	1,49
$3p^6 \text{Cl}^-$	$1t_{2u}$	↑	3	-0,4978	0,00	15,40	6,90	0,70
		↓	3	-0,4971	0,00	15,49	6,51	0,56
$3p^6 \text{Cl}^-$	$4t_{1u}$	↑	3	-0,4910	0,21	15,39	0,58	1,67
		↓	3	-0,4902	0,20	15,52	0,54	1,29
$3p^6 \text{Cl}^-$	$1t_{1g}$	↑	3	-0,4869	0,00	15,74	4,82	0,73
		↓	3	-0,4867	0,00	15,80	4,58	0,61
$3d^{10} \text{Cu}^0$	$2t_{2g}$	↑	3	-0,3977	94,38	0,30	3,79	0,04
		↓	3	-0,3961	94,60	0,29	3,66	0,03
$3d^{10} \text{Cu}^p$	$3e_g$	↑	2	-0,3848	86,80	1,66	2,67	0,54
		↓	2	-0,3835	87,15	1,65	2,55	0,39
$4s^1 \text{Cu}^0$	$4a_{1g}$	↑	1	-0,2560	3,73	1,52	36,33	50,08
		↓	0	-0,2240	6,39	2,09	40,40	40,68

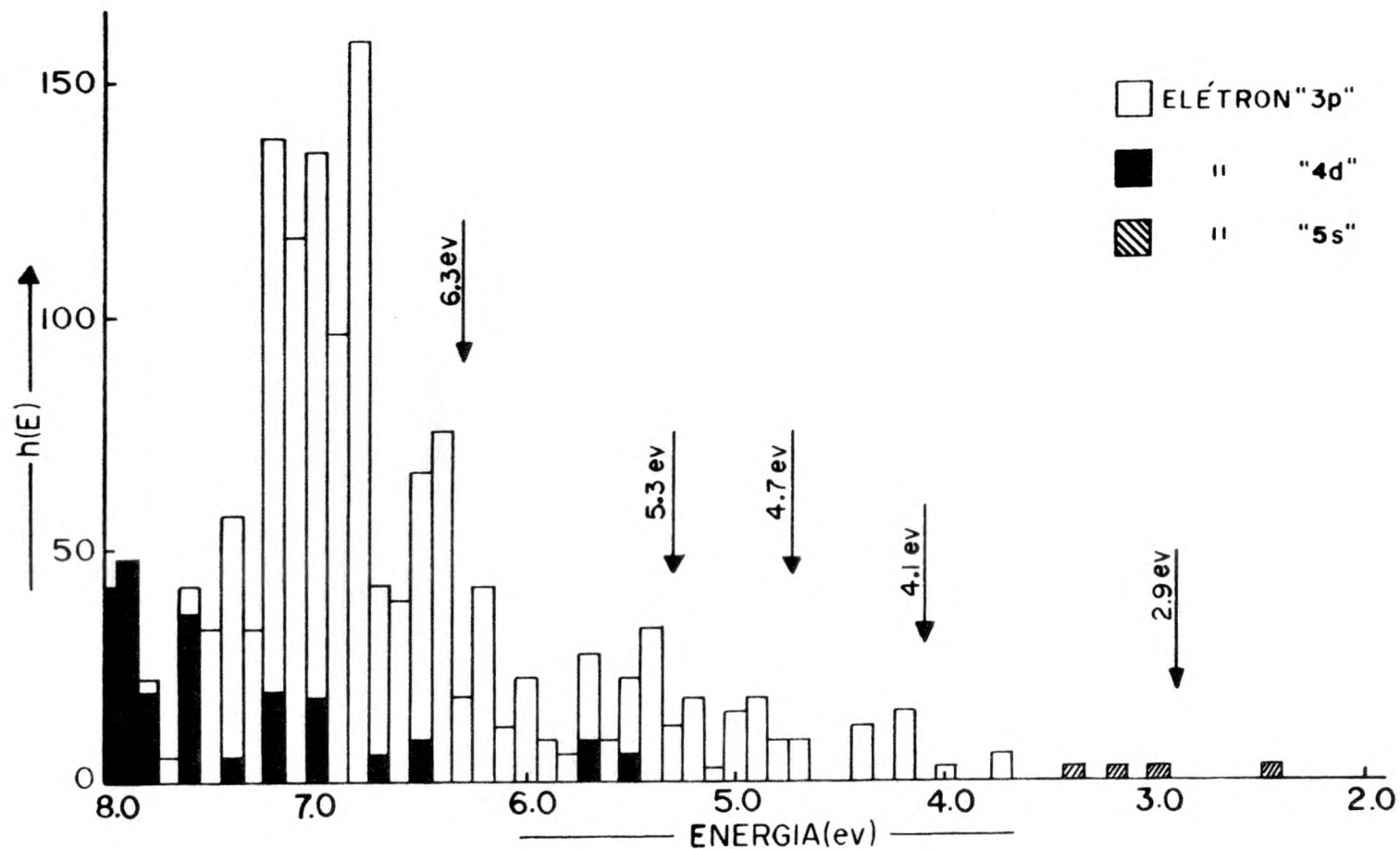


FIGURA 4.5 - Histograma de transições calculado para o complexo AgCl_6^0 , sem relaxação. As setas indicam as posições dos picos de absorção experimentais.

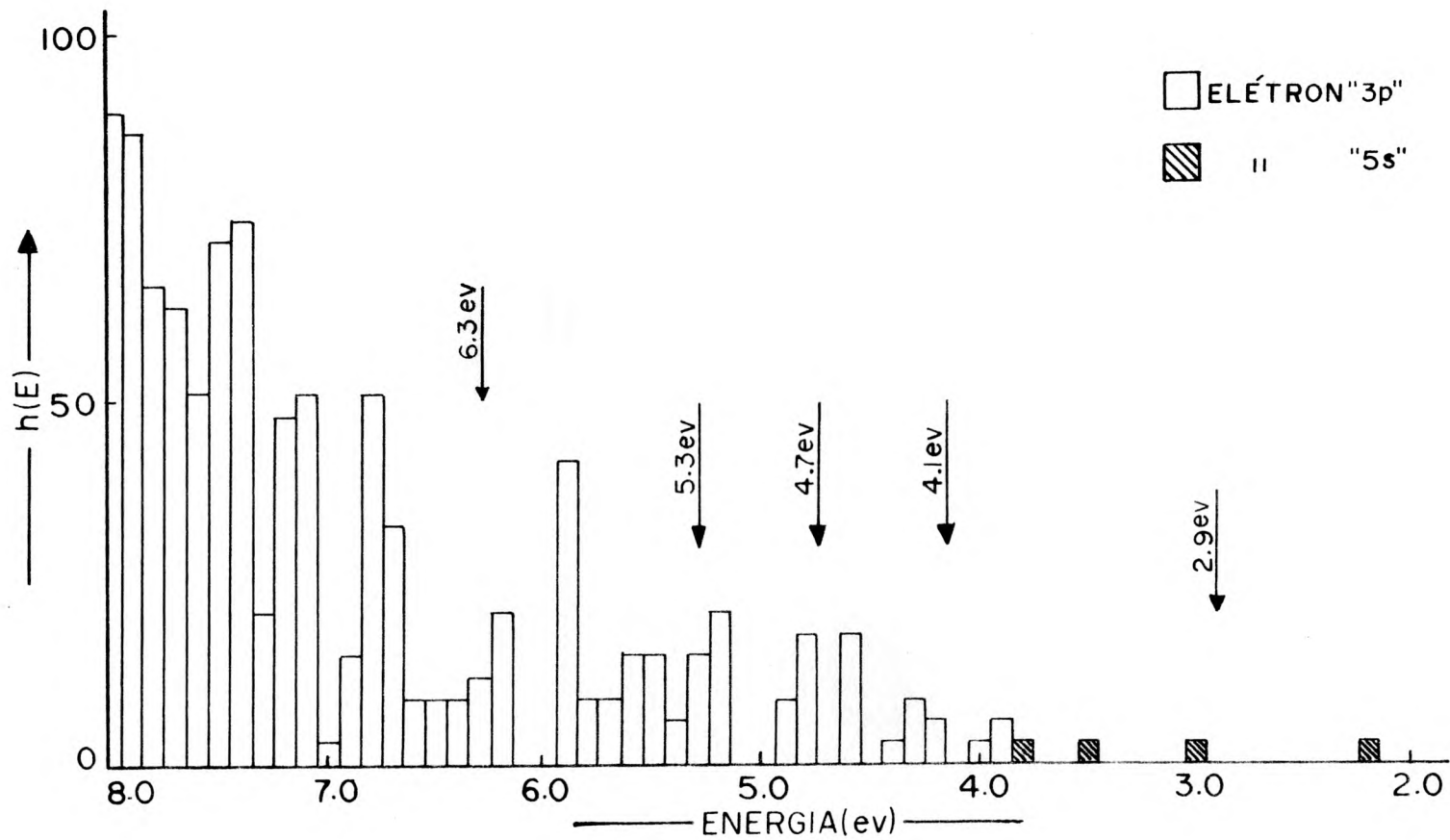


FIGURA 4.6 - Histograma de transições calculado para o complexo $ZnCl_6^{0-}$, com relaxação. As setas indicam as posições dos picos de absorção experimentais.

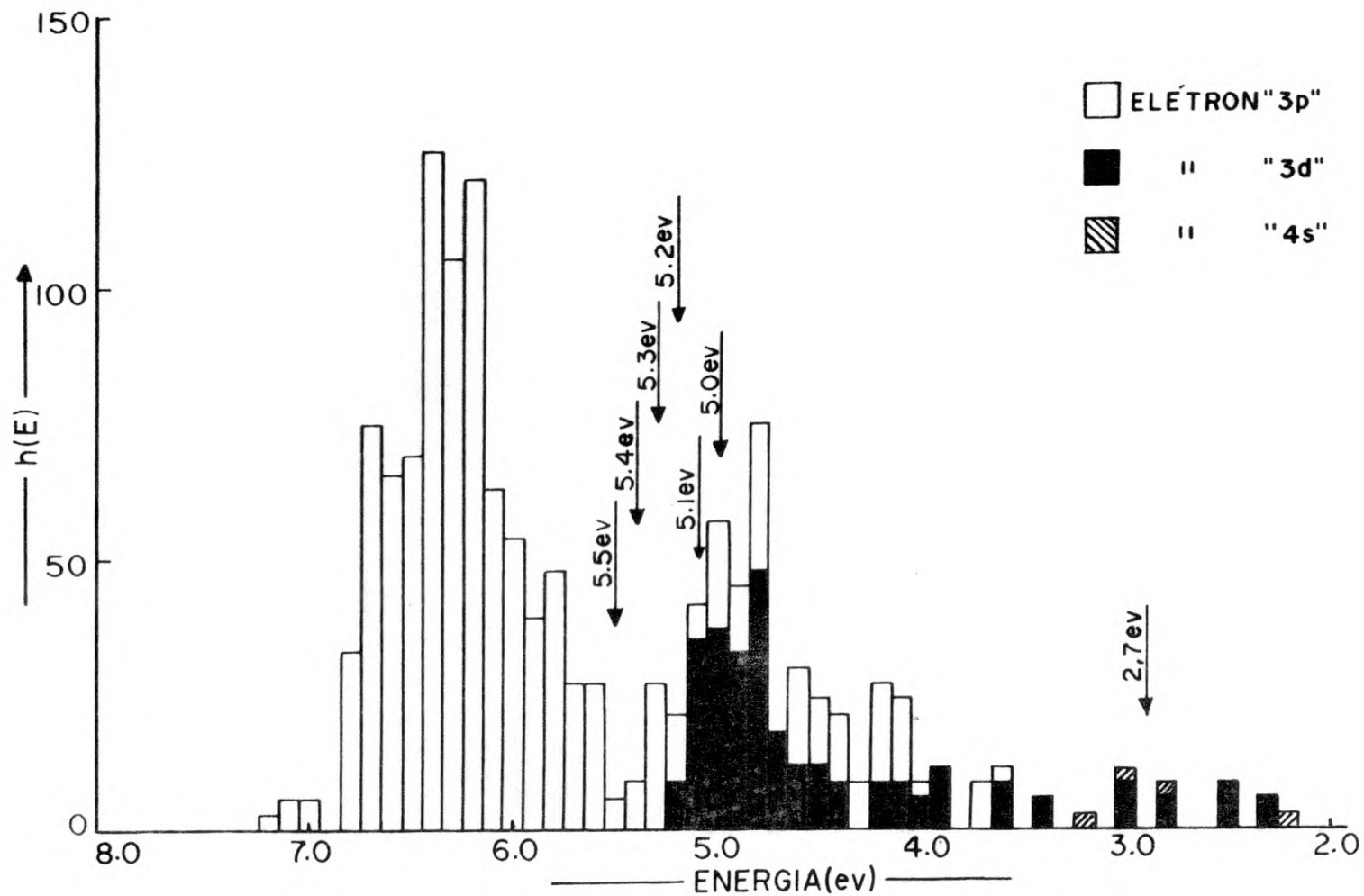


FIGURA 4.7 - Histograma de transições calculado para o complexo Cu^0Cl_6^- sem relaxação. As setas indicam as posições dos picos de absorção experimentais.

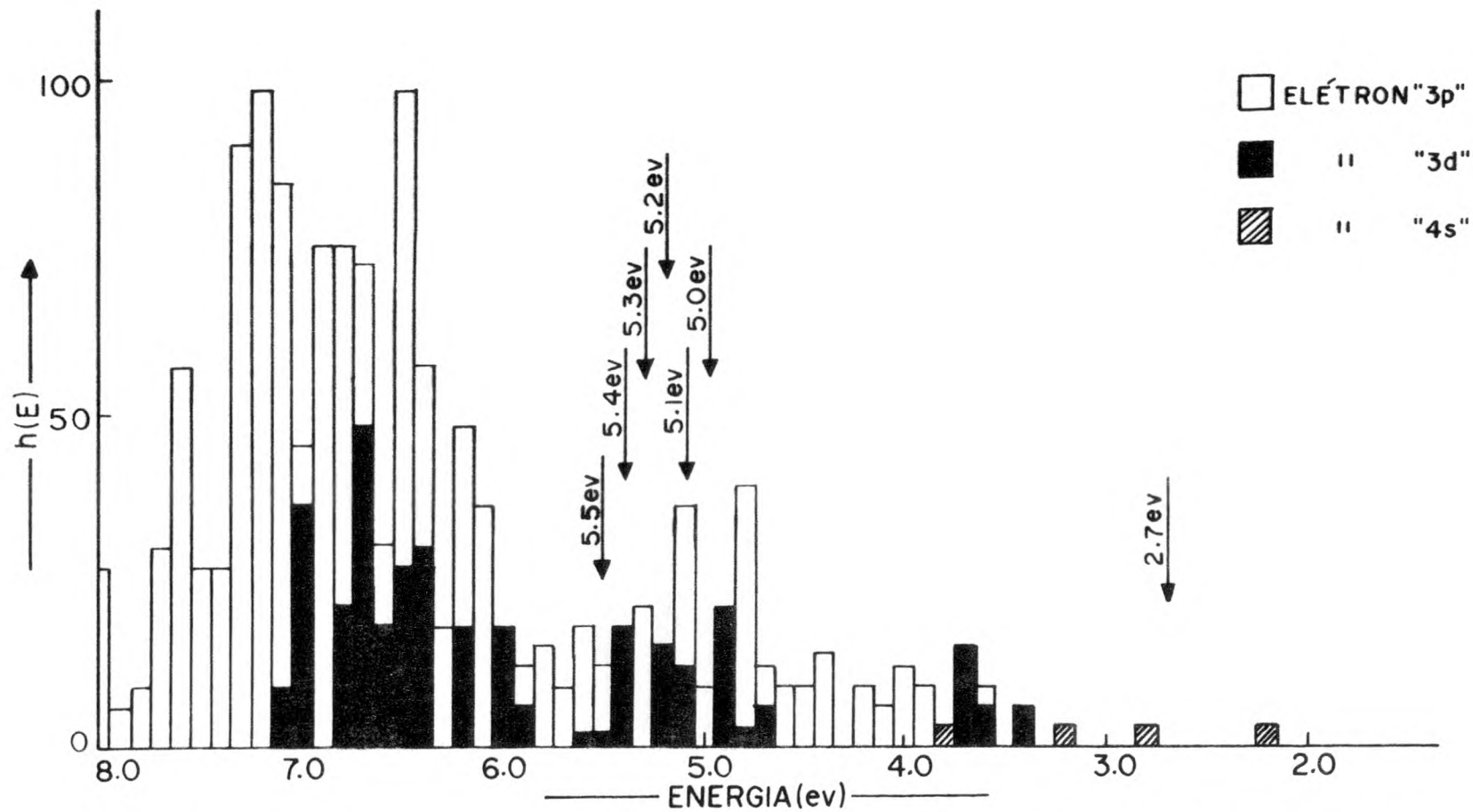


FIGURA 4.8 - Histograma de transições calculado para o complexo Cu^0Cl_6^- com relaxação. As setas indicam as posições dos picos experimentais.

Os histogramas mostram ainda outras possíveis energias de absorção abaixo e acima de 6,3 eV no caso do $\text{Ag}^{\text{O}} \text{Cl}_6^-$ e abaixo e acima de 5,5eV no caso de $\text{Cu}^{\text{O}} \text{Cl}_6^-$.

4.5. AS INTERAÇÕES DE CONTACTO

As interações de contacto com os núcleos dos átomos de prata e cobre e com os núcleos dos íons de cloro foram calculadas, levando-se em conta as densidades eletrônicas sobre cada núcleo, pela expressão:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i n_i |\Psi_{i\uparrow}(\vec{r})|^2 - \sum_j n_j |\Psi_{j\downarrow}(\vec{r})|^2 \quad (4.3)$$

em que n_i é o número de ocupação do i -ésimo estado e $\Psi_{i\uparrow}(\vec{r})$ a função de onda do i -ésimo estado, na posição \vec{r} . As somatórias abrangem spins "para cima" e para "baixo".

As constantes hiperfinas foram então calculadas pela expressão ⁽⁶⁶⁾

$$A = \frac{8\pi}{3} \frac{g_e g_n \mu_B \mu_n}{2s} |\Psi(0)|^2, \quad (4.4)$$

em que

$\underline{g_e}$ é o fator g do elétron ($g = 2,0023$),

$\underline{g_n}$ é o fator g do núcleo,

$\underline{\mu_B}$ é o magneton de Bohr ,

$\underline{\mu_n}$ é o magneton nuclear,

$|\Psi(0)|^2$ a densidade eletrônica total sobre o núcleo.

Os valores encontrados são os indicados na tabela (4.6).

Tabela 4.6 - Interações de contato (A_s)

Complexo		Metal	Ligante
$Ag^0Cl_6^-$	Exp.	~670 G	~38MHz
	Teór.	50 G	224MHz
$Cu^0Cl_6^-$	Exp.	1722 G	12,6MHz
	Teór.	247 G	196MHz

A discrepância entre os valores calculados e os experimentais é grande; os valores sobre o metal são da ordem de 7% (caso da prata) e 14% (caso do cobre) dos valores experimentais. Sobre o ligante os valores são cerca de 6 vezes maior (caso da prata) e 15 vezes maior (caso do cobre) que o valor experimental. Todavia tais resultados são coerentes com o fato, já referido na secção (4.3), de que a orbital $4a_{1g}$ concentra-se em cerca de 50% na região extra-molecular e em cerca de 40% na região inter-atômica. Como resultado disto deveria mesmo ocorrer que a interação de contacto com o metal ficasse muito diminuída e a com o ligante muito aumentada. Os resultados presumivelmente seriam melhores com a inclusão de outras camadas de vizinhos, desde que, como já comentado anteriormente isto obrigaria a um aumento da densidade de spin no interior do aglomerado.

Num trabalho, usando o método MSX_α , sobre centros U_2 em KCl em que foram considerados apenas os primeiros vizinhos Hsi-Ling Yu⁽⁵⁵⁾ encontrou resultados análogos.

Oliveira et al.⁽⁷²⁾ estudando as interações hiperfinas do átomo de hidrogênio intersticial em CaF_2 , SrF_2 e BaF_2 , usando também o método MSX_α , mostraram que a inclusão da segunda vizinhança de Ca^{++} , Sr^{++} e Ba^{++} é capaz de corrigir os resultados de super-estimação da interação com os ligantes e a sub-estimação da interação com o metal.

4.6. COMENTÁRIOS

Os resultados aqui relatados permitem concluir:

- Analogamente ao caso dos complexos $Ag^+ Cl_6^-$, as absorções do $Ag^0 Cl_6^-$ podem ser atribuídas quase que totalmente às transições permitidas que promovem elétrons "p" provenientes dos Cl^- para os níveis excitados criados pela impureza Ag^0 . Os elétrons "5s" da prata participam das transições de energias mais baixas e os elétrons "4d" das de energias elevadas.
- Analogamente ao caso dos complexos $Cu^+ Cl_6^-$, as absorções do $Cu^0 Cl_6^-$ podem também ser atribuídas às transições permitidas envolvendo os elétrons "3p" dos cloros, os "3d" do cobre, além do "4s" do cobre nas transições de baixa energia.
- A óptica dos centros de cor Ag^0 em Cu^0 em cristais de KCl pode ser descrita pelo estudo de aglomerados que incluem apenas a primeira vizinhança de íons de cloro. Tais aglomerados são todavia inadequados para o cálculo das interações hiperfinas.
- Em ambos os casos medidas de absorção na faixa de ultra-violeta no vácuo e mesmo nas faixas já pesquisadas podem revelar novas bandas de absorção.

CAPÍTULO V

ESTRUTURAS ELETRÔNICAS, ABSORÇÕES ÓPTICAS E INTERAÇÕES DE CONTACTO DOS CENTROS DE COR Ag^{++} E Cu^{++} EM CRISTAIS DE KCl

5.1. INTRODUÇÃO

Absorção óptica e interações hiperfinas do centro Ag^{++} em cristais de KCl .

O centro Ag^{++} é produzido simultaneamente com o centro Ag^0 expondo-se cristais de halogenetos alcalinos, contendo Ag^+ como impureza, aos raios-X em baixas temperaturas. É um centro bastante complexo e foi estudado no KCl por Delbecq et al.⁽⁵⁸⁾ e no KBr e KI por Kratzig et al.⁽⁴⁴⁾.

No KCl o Ag^{++} apresenta várias bandas de absorção, intensas em 3,65eV e 2,7eV e mais fracas em 2,2eV, 1,96eV, 1,54eV (todas a 77 K).

Delbecq et al. concluíram que o Ag^{++} é substitucional num sítio alcalino mas que o complexo formado pelo íon Ag^{++} com os primeiros vizinhos Cl_6^- apresenta uma deformação do tipo Jahn-Teller, sendo alongado ao longo de um eixo de simetria cúbica e comprimido ao longo dos outros dois. Delbecq et al. não conseguiram formular uma interpretação satisfatória das bandas de absorção.

Os estudos de EPR feitos também por Delbecq et al. indicam que existe uma mistura significativa entre estados do Cl^- e do Ag^{++} .

Descrevendo o centro como um íon Ag^{++} ligado fortemente a quatro íons Cl^- no plano perpendicular ao eixo de simetria, ajustaram o espectro de EPR, para o caso do campo magnético externo orientado na direção do eixo de simetria, à Hamiltoniana de spin

$$\begin{aligned}
H = & g_{\parallel} \beta H_z S_z + g_{\perp} \beta (H_x S_x + H_y S_y) + A I_z S_z + B (I_x S_x + \\
& + I_y S_y) + A' (I_z^1 + I_z^2 + I_z^3 + I_z^4) S_z + B' \{ (I_x^1 + I_x^2) S_x + \\
& + (I_y^3 + I_y^4) S_y \} + B'' \{ (I_x^3 + I_x^4) S_x + (I_y^1 + I_y^2) S_y \} \quad (5.1)
\end{aligned}$$

com $S = \frac{1}{2}$, $g_{\parallel} = 2,193 \pm 0,003$, $g_{\perp} = 2,035 \pm 0,003$;

$I = \frac{1}{2}$ é o spin do núcleo da prata; $I^1 = I^2 = I^3 = I^4 = \frac{2}{3}$ são os spins dos núcleos de cloro situados no plano referido anteriormente.

$$A = 38 \pm 2G; B = 32 \pm 2G; A' \approx 5G; B' = 32 \pm 2G;$$

$$B'' = 6 \pm 2G.$$

Não foi feita uma análise detalhada da estrutura hiperfina para outras orientações, devido à complexidade do espectro.

- Absorção óptica e interações hiperfinas do centro Cu^{++} em cristais de KCl

O centro Cu^{++} , estudado por Kratzig et al.⁽⁴⁴⁾ e Sumida et al.⁽⁴⁷⁾, é produzido analogamente ao Ag^{++} e ocupa uma posição substitucional num sítio alcalino. Apresenta bandas de absorção no KCl localizadas em $5,0eV$ (20K)⁽⁴⁴⁾, $4,7eV$ ⁽⁴⁷⁾ (77K) e $3,4eV$ ⁽⁴⁷⁾ (77K). Kratzig et al. concluíram que a banda encontrada em $5,0eV$ deveria ser uma transição do tipo transferência de carga e que o complexo constituído pelo Cu^{++} e pelos Cl_6^- vizinhos apresentava uma distorção Jahn-Teller que envolve uma compressão ao longo de um eixo de simetria cúbica e distensão ao longo dos outros dois, de modo contrário ao caso do $Ag^{++} Cl_6^-$.

5.2. CONSTRUÇÃO DOS AGLOMERADOS ATÔMICOS QUE SIMULAM OS CENTROS Ag^{++} E Cu^{++} EM KCl

A montagem dos aglomerados $\text{Ag}^{++}\text{Cl}_6^-$ e $\text{Cu}^{++}\text{Cl}_6^-$ foi feita como nos casos anteriores, montando os íons metálicos no centro de um octaedro regular formado por íons Cl^- .

No caso do complexo $\text{Ag}^{++}\text{Cl}_6^-$ foram utilizadas duas montagens: uma delas com os raios das esferas iguais aos correspondentes no Ag^0Cl_6^- e a outra com os raios das esferas alteradas de modo a ficarem proporcionais aos raios iônicos do Ag^{++} e do Cl^- :

Raios das esferas	1 ^a montagem	2 ^a montagem
esfera de Watson	9,07 u.a.	9,92 u.a.
esfera de prata	2,81 u.a.	1,96 u.a.
esfera de cloro	3,13 u.a.	3,98 u.a.

No caso do complexo $\text{Cu}^{++}\text{Cl}_6^-$ foi utilizada apenas uma montagem, idêntica à do complexo Cu^0Cl_6^- :

Raios das esferas	
esfera de Watson	9,51 u.a.
esfera de prata	2,37 u.a.
esfera de cloro	3,57 u.a.

Em ambos os casos a carga de Watson foi tomada igual a +6e.

5.3. AS ESTRUTURAS ELETRÔNICAS

As figuras (5.1) e (5.2) mostram as estruturas eletrônicas do complexo $\text{Ag}^{++}\text{Cl}_6^-$ para a 1^a e 2^a montagens, respectivamente, referidas na seção (5.2).

Como anteriormente os níveis $1t_{2g}$ e $2e_g$ são próximos da orbital "4d" do átomo de prata, ou outros, $2t_{2g}$, $3a_{1g}$, $1t_{2u}$, $3e_g$, $3t_{1u}$, $1t_{1g}$ e $4t_{1u}$ são próximos das orbitais "3p" dos átomos de cloro. As orbitais excitadas são identificadas por (*).

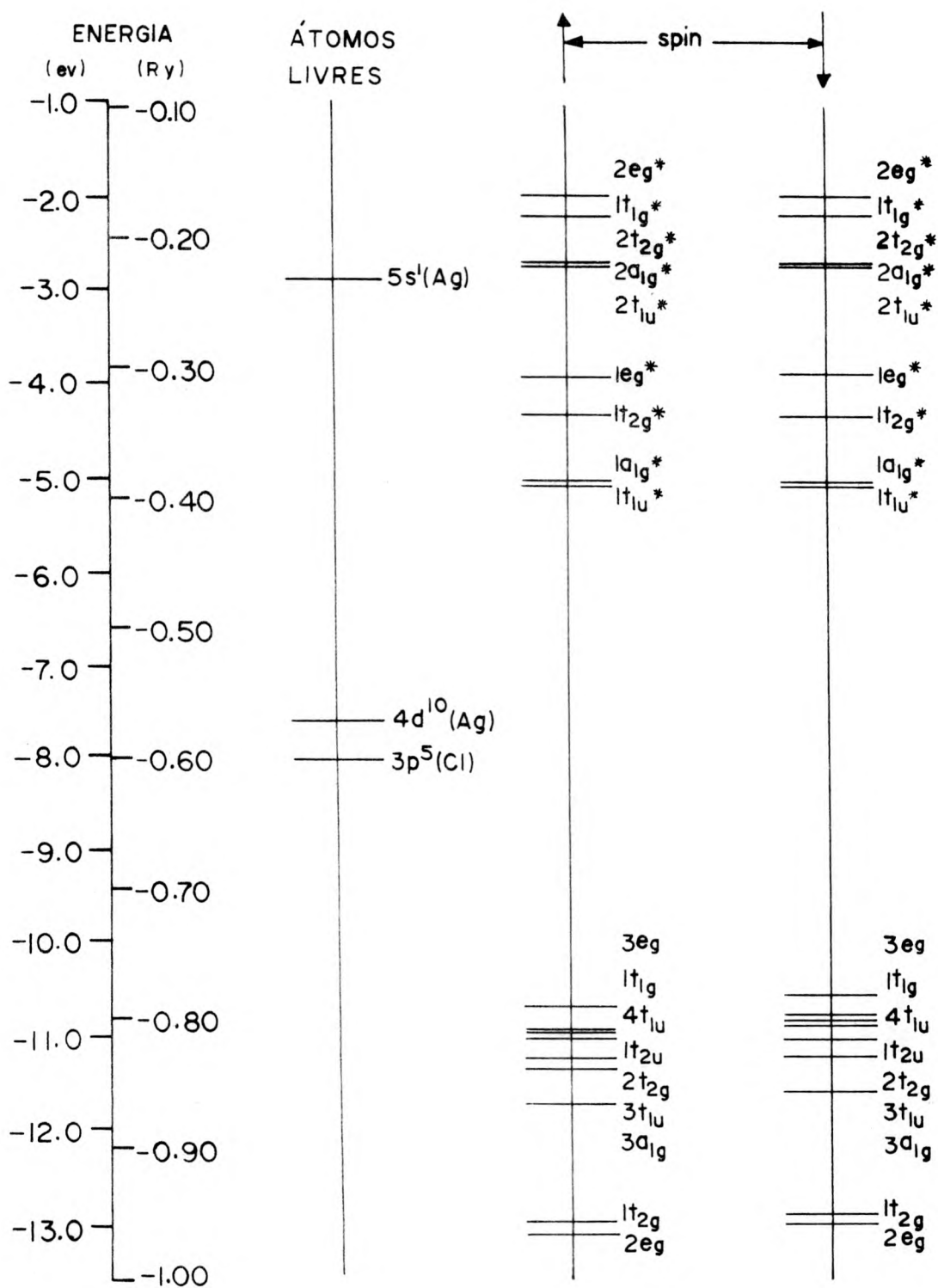


FIGURA 5.1. - Os níveis de energia mais altos do complexo $\text{Ag}^{++}\text{Cl}_6^{-}$ calculados para os raios correspondentes aos do complexo $\text{Ag}^0\text{Cl}_6^{-}$.

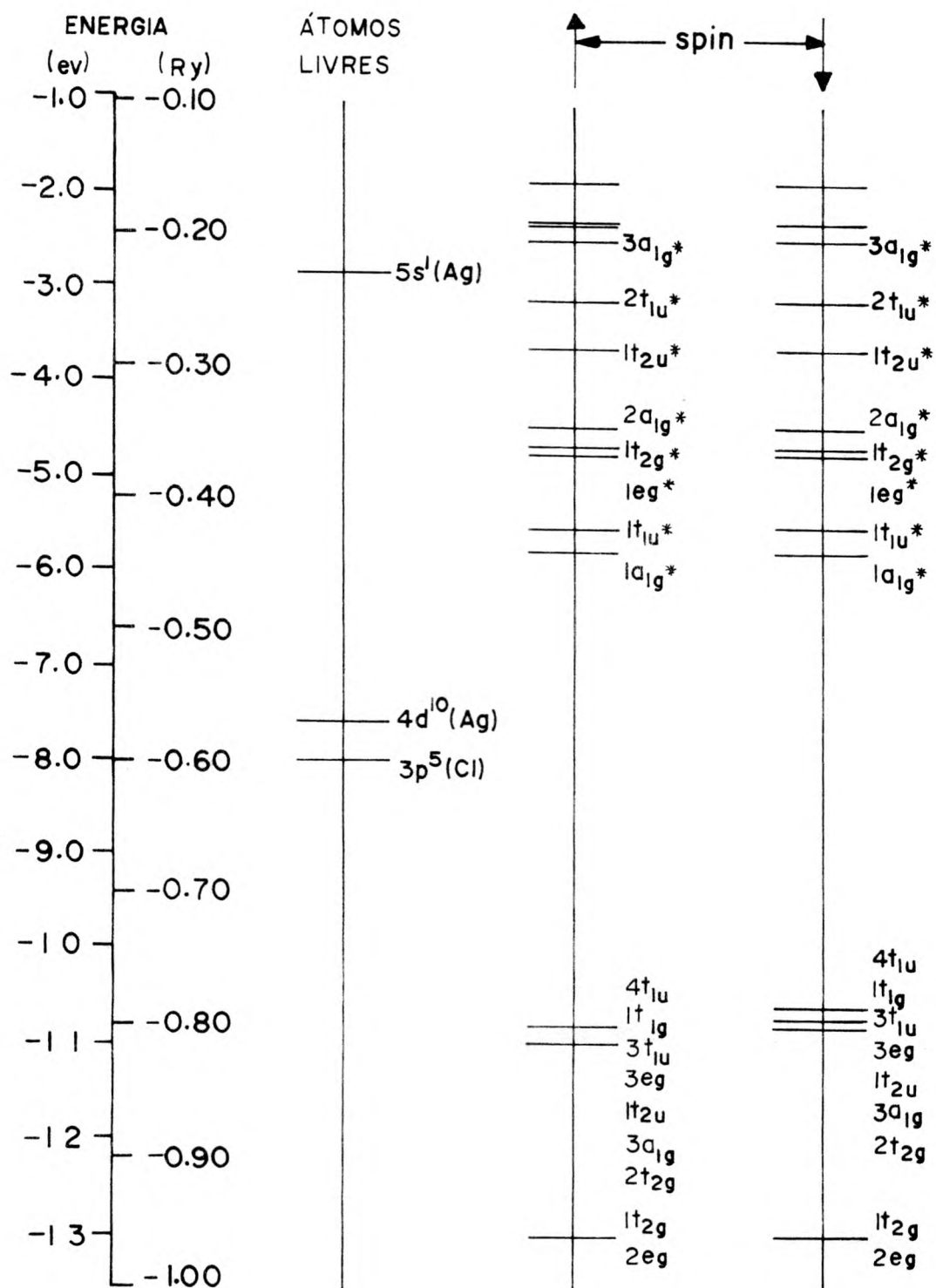


FIGURA 5.2 - Os níveis de energia mais altos para o complexo Ag^+Cl_6^- .

A primeira coisa a ser notada é que os níveis $1t_{2g}$ e $2e_g$ ficam totalmente ocupados, o "buraco" do complexo tendo que se localizar no nível $3e_g$ no caso da primeira figura e no nível $4t_{1u}$ no caso da segunda figura. Assim, o "buraco" fica localizado nos ligantes e não no metal central. Observe -se ainda que quando se passa dos raios da 1ª montagem para os "corretos" da 2ª montagem, além de ocorrer um "adensamento" dos níveis, a simetria do nível mais alto muda de e_g para t_{1u} . Isto implica em que no segundo caso os elétrons ocupando os níveis $1t_{2g}$ e $2e_g$ passam a poder participar de transições permitidas de baixa energia $1t_{2g} \downarrow \rightarrow 4t_{1u} \downarrow$ e $2e_g \downarrow \rightarrow 4t_{1u} \downarrow$.

A figura (5.3) mostra a estrutura eletrônica para o $Cu^{++}Cl_6^-$. Também neste caso as orbitais $2t_{2g}$ e $3e_g$, próximas da orbital "3d" do átomo de cobre correspondem a energias menores que as orbitais correspondentes aos ligantes. Assim, também neste caso o "buraco" do complexo deve localizar-se nos ligantes. É bem verdade que tal estrutura deve ficar alterada se forem utilizados os raios "corretos" proporcionais aos raios iônicos.

No caso do Ag^{++} , da figura (5.1) para figura (5.2) o raio da esfera de prata fica multiplicado por 0,8 e o da esfera de cloro por 1,4. No caso do Cu^{++} , o raio da esfera de cobre teria que ser multiplicado por 0,7 e o da esfera de cloro por 1,2.

Pode-se esperar que um resultado análogo ao da prata possa ocorrer com o cobre, inclusive que ocorra a alteração da paridade do nível mais elevado, quando se passar dos raios do $Cu^0Cl_6^-$ aos adequados ao $Cu^{++}Cl_6^-$.

As tabelas (5.1) e (5.2) mostram as distribuições de cargas nas esferas do complexo $Ag^{++}Cl_6^-$ usando os raios corretos. As orbitais de simetria e_g , bem como as de simetria t_{2g} , somam suas porcentagens a cerca de 89% de um elétron dentro da esfera de prata. Tal número é da ordem do número (~83%) para a orbital 4d, dentro de uma esfera de mesmo raio, no íon de prata.

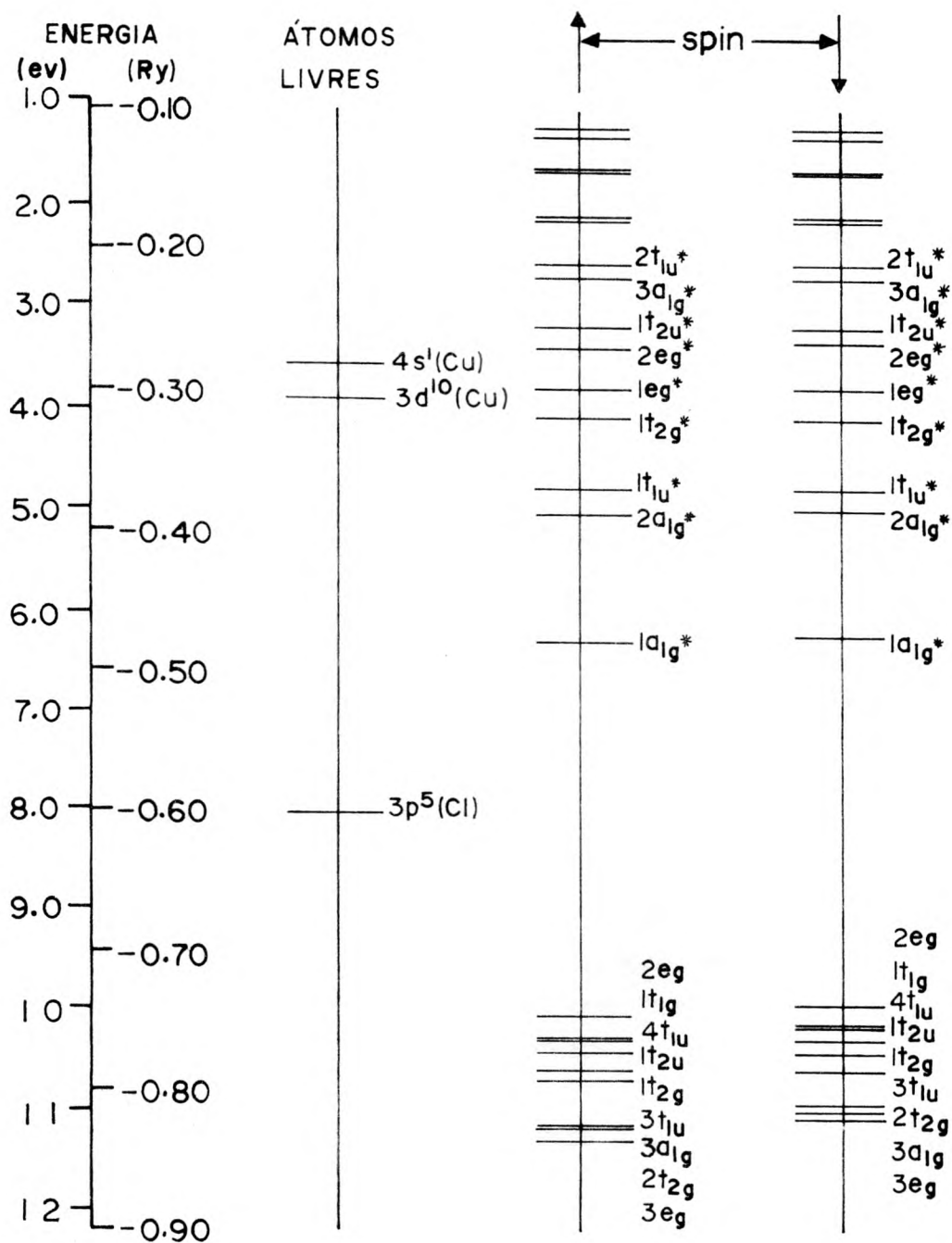


FIGURA 5.3 - Os níveis de energia mais altos para o complexo Cu^+Cl_6^- usando os raios correspondentes aos do complexo Cu^0Cl_6^- .

Tabela 5.1 - Distribuição total de carga no $Ag^{++}Cl_6^-$

Região	Carga (nº de elétrons)
esfera do metal	44,79
esfera do ligante	17,55
região inter-atômica	2,84
região extra-molecular	0,03

Os resultados da tabela (5.2) implicam numa mistura muito pequena entre as orbitais do cloro e da prata. Tal fato contraria as conclusões de Delbecq et al. que identificaram uma interação forte entre o íon de prata e os quatro íons de cloro situados no plano perpendicular ao eixo de simetria cúbica. Tal idéia é justificada a partir de suas experiências se se pensar no "buraco" situado na prata. Fowler⁽¹⁾ menciona que transições fracas poderiam ocorrer nos íons cloretos, se o "buraco" gastasse algum tempo na camada de vizinhos mais próximos.

O que os presentes resultados podem indicar é que a interação forte mencionada por Delbecq, que no caso seria uma interação entre o "buraco" situado na camada 4d da prata e os íons cloretos, pode também significar a localização do "buraco" na camada dos íons cloretos.

Neste caso o efeito Jahn-Teller seria devido a este fato e não à existência de um "buraco" na camada 4d da prata.

Considerações, análogas presumivelmente, são válidas para o caso do cobre.

As distribuições de carga nas esferas para o complexo $Cu^{++}Cl_6^-$, indicadas nas tabelas (5.3) e (5.5) devem ser tomadas como sujeitas a modificações importantes como as ocorridas na mudança de raios para o complexo $Ag^{++}Cl_6^-$ (isto pode ser observado pela comparação das tabelas (5.1) e (5.4), (5.2) e (5.6)).

Tabela 5.2 - Estado fundamental do $\text{Ag}^{++} \text{Cl}_6^-$

Orbital		Ocupação	Energia	Carga orbital dentro das esferas (% da carga de um elétron)				
Ion livre	Aglomerado	-	Ry	Metal	Ligante	região inter-atômica	região extra-molec.	
$4d^{10} \text{Ag}^{++}$	$2e_g$	↑	2	-0,9608	88,21	0,17	10,75	0,00
		↓	2	-0,9607	88,32	0,15	10,77	0,00
$4d^{10} \text{Ag}^{++}$	$1t_{2g}$	↑	3	-0,9601	88,68	0,05	10,99	0,00
		↓	3	-0,9601	88,71	0,05	11,00	0,00
$3p^6 \text{Cl}^-$	$2t_{2g}$	↑	3	-0,8132	0,35	15,80	4,76	0,06
		↓	3	-0,8008	0,31	15,77	5,01	0,07
$3p^6 \text{Cl}^-$	$3a_{1g}$	↑	1	-0,8119	0,02	15,88	4,65	0,00
		↓	1	-0,7994	0,02	15,84	4,90	0,01
$3p^6 \text{Cl}^-$	$1t_{2u}$	↑	3	-0,8117	0,00	15,87	4,76	0,01
		↓	3	-0,7992	0,00	15,83	5,01	0,01
$3p^6 \text{Cl}^-$	$3e_g$	↑	2	-0,8113	0,81	15,72	4,82	0,07
		↓	2	-0,7989	0,70	15,69	5,06	0,07
$3p^6 \text{Cl}^-$	$3t_{1u}$	↑	3	-0,8104	0,00	15,87	4,78	0,00
		↓	3	-0,7979	0,00	15,82	5,05	0,00
$3p^6 \text{Cl}^-$	$1t_{1g}$	↑	3	-0,8077	0,00	15,98	4,08	0,05
		↓	3	-0,7950	0,00	15,94	4,30	0,05
$3p^6 \text{Cl}^-$	$4t_{1u}$	↑	3	-0,7996	0,01	16,04	3,37	0,38
		↓	2	-0,7867	0,01	16,00	3,56	0,41

É de se notar ainda, tanto no caso do $\text{Ag}^{++} \text{Cl}_6^-$ quanto no do $\text{Cu}^{++} \text{Cl}_6^-$ a pequena quantidade de carga existente na região externa à esfera de fora. Além disso a maior parte da contribuição para as cargas nesta região e na região inter-atômica é dos ligantes Cl^- , justificando mais uma vez o valor do parâmetro α escolhido para estas regiões.

Tabela 5.3 - Distribuição total de carga no $\text{Cu}^{++} \text{Cl}_6^-$

Região	carga (nº de elétrons)
esfera do metal	27,69
esfera do ligante	17,40
região inter-atômica	2,72
região extra-molecular	0,18

Tabela 5.4 - Distribuição total de carga no $\text{Ag}^{++} \text{Cl}_6^-$ (para os raios correspondentes aos do $\text{Ag}^0 \text{Cl}_6^-$)

Região	Carga (nº de elétrons)
esfera do metal	45,86
esfera do ligante	17,11
região inter-atômica	4,19
região extra-molecular	0,27

Tabela 5.5 - Estado fundamental do $\text{Cu}^{++}\text{Cl}_6^-$

Orbital		Ocupação		Energia	Carga orbital dentro das esferas (% da carga de um elétron)			
Íon livre	Aglomerado	-	-	R_y	Metal	Ligante	Região inter-atômica	Região extra-molec.
$3p^6 \text{Cl}^-$	$3a_{1g}$	↑	1	-0,8230	6,48	13,50	12,07	0,43
		↓	1	-0,8143	6,79	13,38	12,50	0,43
$3p^6 \text{Cl}^-$	$3t_{1u}$	↑	3	-0,7926	0,56	15,05	9,07	0,04
		↓	3	-0,7829	0,58	14,99	9,42	0,03
$3p^6 \text{Cl}^-$	$1t_{2g}$	↑	3	-0,7836	10,53	13,62	7,34	0,42
		↓	3	-0,7725	15,22	12,86	7,20	0,42
$3p^6 \text{Cl}^-$	$2e_g$	↑	2	-0,7488	17,51	13,10	2,79	1,09
		↓	1	-0,7363	20,35	12,62	2,81	1,11
$3p^6 \text{Cl}^-$	$1t_{2u}$	↑	3	-0,7727	0,00	15,64	5,77	0,37
		↓	3	-0,7623	0,00	15,61	5,96	0,39
$3p^6 \text{Cl}^-$	$4t_{1u}$	↑	3	-0,7661	0,21	15,71	4,70	0,80
		↓	3	-0,7555	0,22	15,68	4,90	0,84
$3p^6 \text{Cl}^-$	$1t_{1g}$	↑	3	-0,7633	0,00	15,91	4,13	0,43
		↓	3	-0,7526	0,00	15,88	4,25	0,45
$3d^9 \text{Cu}^{++}$	$2t_{2g}$	↑	3	-0,8271	86,45	1,53	4,30	0,04
		↓	3	-0,8105	81,65	2,24	4,85	0,06
$3d^9 \text{Cu}^{++}$	$3e_g$	↑	2	-0,8539	79,86	2,82	3,03	0,15
		↓	2	-0,8197	76,94	3,28	3,18	0,19

Tabela 5.6 - Estado fundamental do $\text{Ag}^{++} \text{Cl}_6^-$ (raios correspondentes aos do $\text{Ag}^{++} \text{Cl}_6^-$)

Orbital		Ocupação		Energia	Carga orbital dentro das esferas (% da carga de um elétron)			
Ion livre	Aglomerado		-	Ry	Metal	ligante	região interatômica	região extra-molec.
$4d^{10} \text{Ag}^{++}$	$2e_g$	↑	2	-0,9686	87,28	1,53	3,44	0,10
		↓	2	-0,9623	87,74	1,45	3,44	0,10
$4d^{10} \text{Ag}^{++}$	$1t_{2g}$	↑	3	-0,9594	93,85	0,34	4,08	0,01
		↓	3	-0,9535	93,95	0,32	4,11	0,00
$3p^6 \text{Cl}^-$	$2t_{2g}$	↑	3	-0,8334	2,91	14,07	11,98	0,67
		↓	3	-0,8222	2,77	14,02	12,40	0,71
$3p^6 \text{Cl}^-$	$3a_{1g}$	↑	1	-0,8709	7,35	12,86	14,88	0,63
		↓	1	-0,8610	7,74	12,71	15,36	0,64
$3p^6 \text{Cl}^-$	$1t_{2u}$	↑	3	-0,8222	0,03	14,96	9,61	0,57
		↓	3	-0,8104	0,03	14,92	9,87	0,62
$3p^6 \text{Cl}^-$	$3e_g$	↑	2	-0,7951	10,25	13,82	5,12	1,70
		↓	1	-0,7833	9,76	13,86	5,28	1,78
$3p^6 \text{Cl}^-$	$3t_{1u}$	↑	3	-0,8428	1,08	14,22	13,53	0,06
		↓	3	-0,8318	1,12	14,14	14,00	0,06
$3p^6 \text{Cl}^-$	$1t_{1g}$	↑	3	-0,8130	0,01	15,28	7,59	0,69
		↓	3	-0,8009	0,01	15,25	7,76	0,72
$3p^6 \text{Cl}^-$	$4t_{1u}$	↑	3	-0,8158	0,37	15,10	7,94	1,10
		↓	3	-0,8038	0,39	15,05	8,14	1,16

5.4. AS TRANSIÇÕES ÓPTICAS

A figura (5.4) mostra o histograma de energias de transição para o complexo $\text{Ag}^{++} \text{Cl}_6^-$. Neste caso o cálculo com relaxação provoca modificações irrelevantes no cálculo sem relaxação. As transições em 2,2eV, 1,96eV e 1,54eV não parecem passíveis de uma interpretação em termos do modelo aqui apresentado.

No caso do complexo $\text{Cu}^{++} \text{Cl}_6^-$, cujo histograma é mostrado na figura (5.5), as bandas em 5,0eV (20 K) e 4,7eV (77 K), referidas na secção (5.1), parecem passíveis de serem explicadas pelo modelo aqui apresentado. Talvez a banda em 3,4eV (77 K) também o possa, se ocorrer uma mudança de paridade da orbital de energia mais alta, na passagem dos raios adequados ao $\text{Cu}^0 \text{Cl}_6^-$ para os adequados ao $\text{Cu}^{++} \text{Cl}_6^-$. Isto tornaria permitidas transições de baixa energia envolvendo as orbitais $2t_{2g}$ e $3e_g$ do cobre, tal como acontece no caso do complexo $\text{Ag}^{++} \text{Cl}_6^-$.

5.5. AS INTERAÇÕES DE CONTACTO

As interações de contacto com o íon metálico e com o íon ligante foram calculados da mesma forma que no caso dos complexos $\text{Ag}^0 \text{Cl}_6^-$ e $\text{Cu}^0 \text{Cl}_6^-$. Os valores calculados estão na tabela (5.7).

Tabela 5.7 - Interações de contacto (A_s)

Complexo		Metal	Ligante
$\text{Ag}^{++} \text{Cl}_6^-$	Exp.	32 G	5,0 G
	Teór.	0,1 G	18,5 G
$\text{Cu}^{++} \text{Cl}_6^-$	Exp.	-	-
	Teór.	16 G	56 G

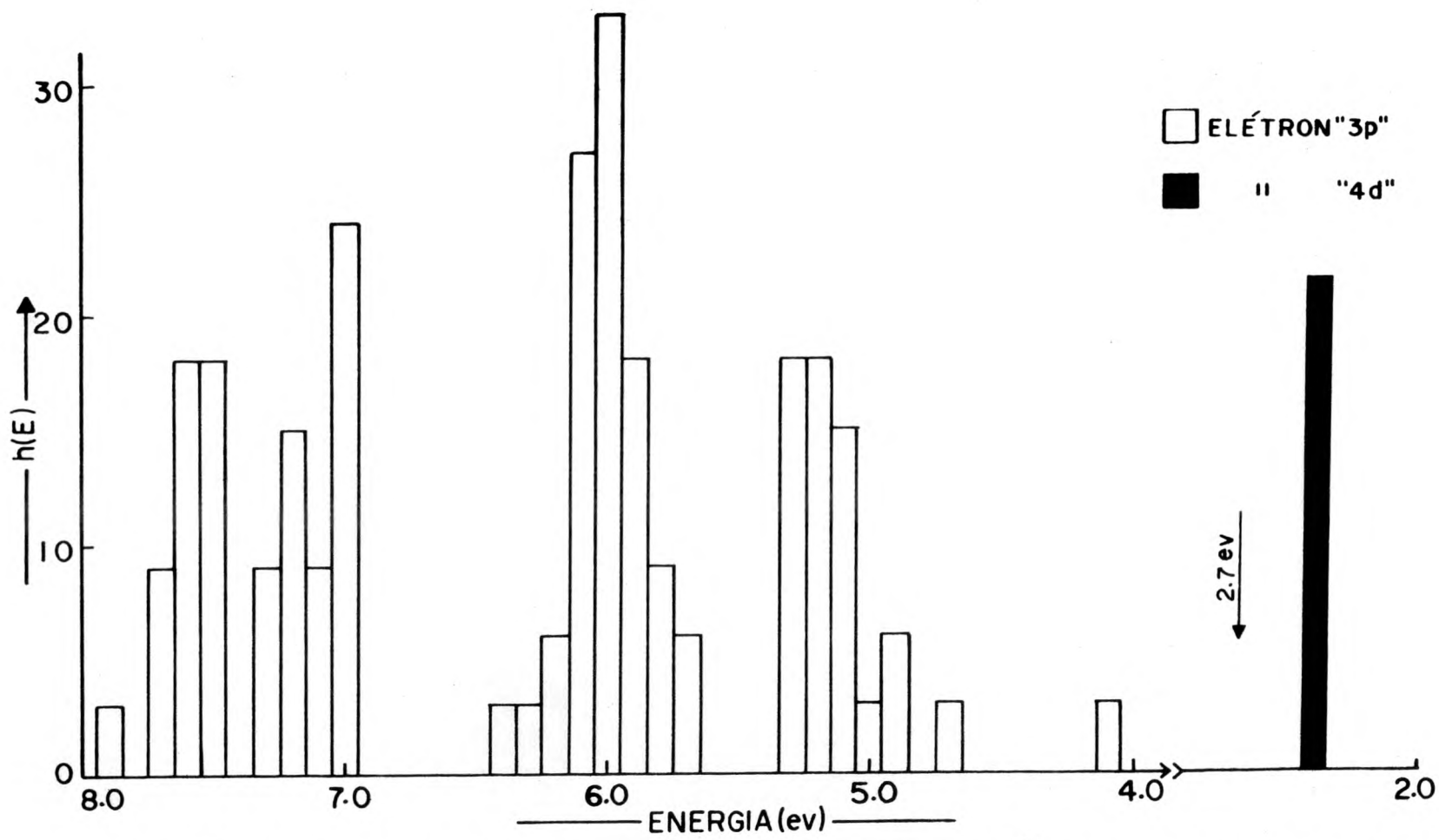


FIGURA 5.4. - Histograma de transições calculado para o complexo Ag^+Cl_6^- . As setas indicam as posições dos picos de absorção experimentais.

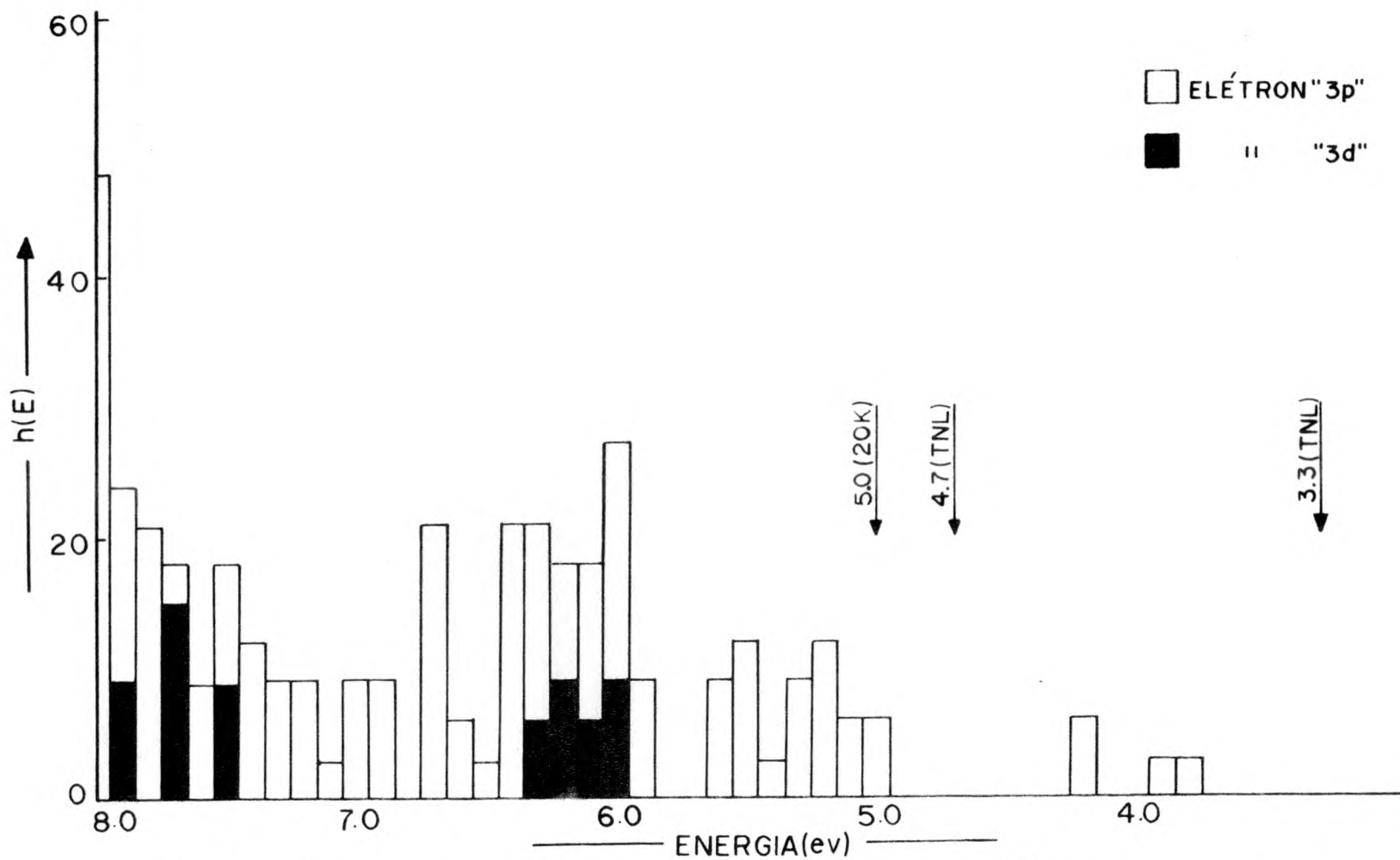


FIGURA 5.5. - Histograma de transições calculado para o complexo Cu^+Cl_6^- usando os raios correspondentes aos do complexo Cu^0Cl_6^- . As setas indicam as posições dos picos de absorção experimentais.

Da mesma forma que nos casos do $\text{Ag}^{\circ} \text{Cl}_6^-$ e $\text{Cu}^{\circ} \text{Cl}_6^-$ os resultados levam a uma discrepância muito grande entre os valores calculados e os medidos. Ocorre também aqui uma sub-estimação da interação sobre o metal e uma super-estimação sobre o ligante. Diferentemente dos complexos $\text{Ag}^{\circ} \text{Cl}_6^-$ e $\text{Cu}^{\circ} \text{Cl}_6^-$ os complexos $\text{Ag}^{++} \text{Cl}_6^-$ e $\text{Cu}^{++} \text{Cl}_6^-$ são "bem comportados", no sentido de que a carga na região extra-molecular é muito pequena; todavia ocorre o mesmo tipo de problema discutido anteriormente, o que revela mais uma vez a necessidade da inclusão de mais camadas de vizinhos.

5.6. COMENTÁRIOS

Os resultados aqui relatados permitem concluir:

- A estabilização do complexo de simetria octaédrica $\text{Ag}^{++} \text{Cl}_6^-$ em cristais de KCl se dá de modo que o "buraco" se localiza nos ligantes.
- As absorções nas bandas de baixa energia não podem ser explicadas apenas pela consideração do complexo de simetria octaédrica $\text{Ag}^{++} \text{Cl}_6^-$.
- Medidas de absorção acima de 4,0eV podem revelar novas bandas de absorção.
- Apesar de ser um aglomerado "bem comportado", o complexo $\text{Ag}^{++} \text{Cl}_6^-$ necessita ser estendido de modo a incluir mais vizinhos para conduzir a cálculos melhores das interações hiperfinas.
- Presumivelmente considerações análogas são válidas para o complexo $\text{Cu}^{++} \text{Cl}_6^-$ aqui considerado.

Na realização do presente trabalho a preocupação primeira foi a busca de modelos que permitissem um melhor entendimento de fenômenos físicos relacionados com as impurezas de prata e cobre em cristais de cloreto de potássio.

Se o método de espalhamento múltiplo- X_α , na forma aqui utilizada, é algo semi-empírico no que se refere à escolha dos raios das esferas, escolha da carga de Watson e do parâmetro α , o que se teve em mente todo o tempo foi a preocupação de saber, tanto quanto possível, como tais parâmetros poderiam influenciar nos modelos físicos a serem elaborados a partir dos cálculos.

Pelas introduções dos capítulos III, IV e V pode-se depreender que o tratamento teórico não está, em geral, à altura da extensa informação experimental. É comum tomarem-se as informações a respeito dos átomos livres, não como apenas um guia de trabalho, mas como uma base importante do modelo físico proposto para o comportamento da impureza dentro do cristal. Os cálculos mais elaborados ficam, em geral, presos aos modelos de campo cristalino ou campo ligante semi-empírico.

O método de espalhamento múltiplo- X_α se revela como uma alternativa muito útil no estudo de impurezas em cristais, quer pelo fato de ser um método auto-consistente, quer pelo fato de fornecer uma grande quantidade de informações a respeito de determinado sistema quântico, exigindo um trabalho computacional relativamente reduzido.

Os resultados aqui obtidos apoiam a idéia de que as informações básicas a respeito da óptica das impurezas podem ser obtidas da consideração de aglomerados pequenos. Já as interações hiperfinas precisam de um tratamento envolvendo aglomerados maiores. De qualquer forma o método de espalhamento múltiplo pode ser uma alternativa interessante em relação ao de Gourary-

-Adrian pelo fato de fornecer a interação de contacto não só com os núcleos dos átomos vizinhos, mas também com o átomo central, aliadas a várias outras informações.

As informações a respeito das transições ópticas, sem relaxação, são obtidas de maneira relativamente rápida. A introdução da relaxação é muito trabalhosa já que se tem que fazer um cálculo auto-consistente de cada "estado de transição". Mas um cálculo sem relaxação aliado a sondagens criteriosas da relaxação, por meio do cálculo de alguns estados de transição, pode conduzir a resultados rápidos e confiáveis.

A melhor utilização do método se fará com a elaboração de cálculos dos "oscillator strength" das transições com o uso das funções de onda peculiares ao método de espalhamento.

Por fim, além dos resultados dos Caps. III, IV e V sugerirem novos modelos para as transições ópticas das impurezas de prata e cobre em cristais de cloreto de potássio, compatíveis com os resultados experimentais conhecidos, sugerem também medidas futuras de absorções ópticas.

BIBLIOGRAFIA

1. W.B. Fowler - "Physics of Color Centers". Academic Press (1968).
2. D.S. Mc Lure - "Solid State Physics" 8, 1 (1959), 9 , 399 (1959).
3. S.S. Jain, S.A. Khan, H.K. Sehgal, V.K. Garg and R.K. Jain -
"Bibliography on properties of defect centres in alkali halides".
National Standard Reference Data System (1971)
4. R.W.G. Wyckoff - "Crystal Structures". John Wiley & Sons (1965)
5. F. Seitz - Rev. Mod. Phys. 23, 328 (1951)
6. N.H. March - "Electrons in Crystalline Solids".
International Atomic Energy Agency (1973)
7. J.C. Slater - "Quantum Theory of Atomic Structure", Vol. II. McGraw-Hill
Book Company Inc. (1960)
8. E. Clementi and D.L. Raimondi - J. Chem. Phys. 38, 2686 (1963)
9. E. Clementi "Tables of Atomic Wave Functions". International Business
Machines Corporation (1965)
10. A.G. Turner - "Methods in Molecular Orbital Theory". Prentice-Hall (1974)
11. J.C. Slater - "Quantum Theory of Molecules and Solids" Vol. IV.
McGraw-Hill Book Company (1974)
12. K.H. Johnson and F.C. Smith Jr. - Phys. Rev. B 5, 2, (1972)
13. K.H. Johnson - J. Chem. Phys. 45, 8 (1966)

14. K.H. Johnson and J.W.D. Connolly - "Computational Methods for Large Molecules and localized States in Solids" Pg 161 - Edited by F. Herman, A.P. Mc Leans and R.K. Nesbet.
15. J.C. Slater - J. Chem. Phys. 43, S 228 (1965)
16. J.C. Slater - Phys. Rev. 81, 385 (1951); 82, 538 (1951)
17. R. Gaspar - Acta Phys. Hung. 3, 263 (1954)
18. W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev. 140, A1133 (1965)
19. K. Schwarz, Phys. Rev. B5, 2466 (1972)
20. K. Schwarz Theor. Chim. Acta (Bul.) 34, 225 (1974)
21. F. Herman and S. Skillman- "Atomic Structure Calculations" Prentice Hall , N.J. (1962)
22. M. Tinkham - "Group Theory and Quantum Mechanics" Mc Graw Hill (1964)
23. R.E. Watson, Phys. Rev. 111, 1108 (1958)
24. A. Smakula, Z. Physik 45, 1 (1927)
25. M. Forró, Z. Physik 56, 534 (1929)
26. M. Kato, Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Res.(Tokyo) 41, 133 (1943)
27. N.W. Lushchik and Ch. B. Lushchik, Opt. i Spektroskopiya 8, 839 (1960)
(English Transl. Opt. Spectry (USSR) 8, 441 (1960).
28. K. Füssgänger, Phys. Status Solidi 34, 157 (1969)
29. K. Füssgänger , W. Martienssen and H. Bilz, Phys. Status Solidi 12, 383 (1965)

30. R. Onaka, S. Yano - J. Phys. Soc. Japan 20, 1740 (1965)
31. A.J. Sievers - Phys. Rev. Letters 13, 310 (1964)
32. R. Weber and P. Nette - Phys. Letters 20, 5 (1966)
33. W. Gebhardt and E. Mohler - Phys. Status Solidi 14, 149 (1966); 15, 255 (1966)
34. N.D. Wilson and R.D. Hatcher - Phys. Rev. 184, 3, 844 (1969)
35. N.D. Potekhina, Opt. i Spektroskopiya 2, 388 (1957)
36. N.D. Potekhina, Opt. i Spektroskopiya, 8 832 (1960)
(English Transl., Opt. Spectry (USSR) 8 437)
37. F.E. Williams, J. Chem. Phys. 19, 457 (1951)
38. P.O. Löwdin - "An Investigation into Some Properties of Ionic Crystals"
Thesis, Uppsala (1948)
39. A Gold, Phys. Rev. 124, 1740 (1961)
40. R.S. Knox, J. Phys. Soc. Japan 18, Suppl. II, 268 (1963)
41. A.M. Mac Mahon - Z. Physik 52, 336 (1928)
42. R. Oggioni and P. Scaramelli, Phys. Stat. Sol. 9, 411 (1965)
43. A. Glasner et al. - J. Op. Soc. Am. 55, 7, 818 (1965)
44. E. Krätzig, T. Timusk and W. Martienssen - Phys. Status Solidi 10, 709 (1965)
45. S. Nagasaka, M. Ikezawa and M. Ueta - J. Phys. Soc. Japan 20, 1540 (1965)

46. K.E. Gyuensberg, L.I. Golubentseva, and M.L. Kats - Opt. Spectry (USSR) 21, 110 (1966)
47. O. Sumida, R. Saraki, T. Okada and T. Suita - Tech. Rep. Osaka Univ. (Japan) 21, 979, 69 (1971)
48. R. Sitting - Phys. Stat. Sol. 34, K189 (1969)
49. R.L. Bateman and W.J. Van Sciver - Phys. Stat. Sol. (b) 46, 779 (1971)
50. H. Kishishita - Phys. Stat. Sol. (b) 55, 399 (1973)
51. K.L. Yip and W.B. Fowler - Phys. Stat. Sol. (b) 53, 137 (1972)
52. F. Bridges - "Paraelectric Phenomena" - CRC Critical Reviews in Solid State Sciences 5 (1975)
53. Li M. S., de Souza M., and Luty V., Phys. Rev. B7, 4677 (1973)
54. "Handbook of Chemistry and Physics" - Weast, 51st edition (1975)
55. Hsi-Ling Yu - "Calculation of the electronic structure of the U center and related color centers in alkali halides by using the multiple scattering method". Thesis-Florida (1975)
56. L.I. Schiff - "Quantum Mechanics" - McGraw Hill (1955)
57. H.A. Bethe - "Intermediate Quantum Mechanics" - W.A. Benjamin, INC. (1964)
58. C.J. Delbecq, W. Hayes, M.C.M. O'Brien and P.H. Yuster - Proc. Roy. Soc. A271; 243 (1963)
59. F.C. Brown, B.C. Cavenett and W. Hayes, Proc. Roy. Soc. A300, 78 (1967).

60. M. Saidoh, N. Itoh and M. Ikeya - J. Phys. Soc. Japan 25 1196 (1968)
61. H. Seidel - Phys. Letters 6, 150 (1963)
62. P.G. Baranov, R.A. Zhitnikov, N.I. Melnikov - Phys. - Stat.Sol. 30, 859 (1968)
63. P.G. Baranov, R.A. Zhitnikov, N.I. Melnikov, Phys. Stat. Sol. 30, 859 (1968)
64. P.G. Baranov, R.A. Zhitnikov, N.I. Melnikov, Phys. Stat. Sol. 33, 463 (1969)
65. N.I. Melnikov, R.A. Zhitnikov, and P.G. Baranov, Sov. Phys. - Solid State 13, 1117 (1971)
66. G. Holmberg "An ESR and ENDOR study of the Ag^{O} Center in KCl and NaCl" -University of Kansas. Thesis (1972)
67. A. Abragam and B. Bleaney - "Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions" - Clarendon Press. Oxford (1970)
68. B.S. Gourary and F.J. Adrian, Solid State Phys. 10, 127 (1960)
69. J.L. Hall and R.T. Schumacher - Phys. Rev. 127, 1892 (1962)
70. S. Larsson, E. Kaarina, M.L. de Siqueira and J.W. D. Connolly - International Journal of Quantum Chemistry Symp. n^o 8, 145 (1974)
71. M.L. de Siqueira and S. Larsson- Chem. Phys. Letters 32, 2 (1975).
72. L.E. Oliveira, B. Maffeo, H.S. Brandi and M.L. de Siqueira - Phys. Rev. B 13, 7, 2848 (1976)