

MÉTODOS DE ORBITAIS MOLECULARES

Aplicações ao estudo da estrutura eletrônica
de complexos de elementos de transição

TESE DE DOUTORADO

a ser defendida

por

Diana Guenzburger

no

CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FÍSICAS

Rio de Janeiro

- 1976 -

Agradeço a todos os que contribuíram para tornar possível a realização deste trabalho.

Em particular, sou grata ao Professor Jacques Danon pela orientação, apoio e sugestões.

Ao Professor Bruno Maffeo, de quem a colaboração e interesse representaram um valioso estímulo.

Ao Professor Anibal Omar Caride pela contribuição à minha formação científica.

Ao Professor Manoel de Siqueira pelo interesse e discussões proveitosas.

Ao Professor Claudio Costa Netto, com quem inici_{ei} minhas atividades em pesquisa.

A Helena de Souza Ciccarino e Marlene Bonacossa pela eficiência na realização do trabalho datilográfico.

Agradeço também ao Departamento de Física da Pontifícia Universidade Católica, na pessoa de seu diretor Professor Humberto Brandi, pela acolhida generosa e pelo acesso aos programas EMX α .

I often say that when you can measure what you are speaking about, and express it in numbers, you know something about it; but when you cannot express it in numbers, your knowledge is of a meager and unsatisfactory kind; it may be the beginning of knowledge, but you have scarcely, in your thoughts, advanced to the stage of a science, whatever the matter may be.

Lord Kelvin, 1883

Í N D I C E

	<u>Pág.</u>
RESUMO	-i-
<u>CAPÍTULO I</u> : INTRODUÇÃO	1
BIBLIOGRAFIA	7
<u>CAPÍTULO II</u> : ORBITAIS MOLECULARES	9
II.1 - Introdução	9
II.2 - Formulação do Problema	10
II.3 - Método Auto-Consistente de Hartree-Fock - -Roothaan	14
II.3.a - Dedução das Equações de Hartree-Fock -Roothaan	14
II.3.b - Camadas Abertas	23
II.3.c - Energia Total	25
II.3.d - Energia de Correlação	25
II.3.e - Energia de Ionização	27
II.4 - Aproximação LCAO	28
II.5 - Métodos LCAO Aproximados	36
II.5.a - Métodos Semi-Quantitativos	41
II.5.b - Métodos Semi-Empíricos	44
II.5.c - Método Semi-Empírico SCCM-MO	49
BIBLIOGRAFIA	63
<u>CAPÍTULO III</u> : ESTRUTURA ELETRÔNICA, ESPECTROS ÓTICOS E INTERAÇÕES HIPERFINAS DE COMPLEXOS DE RU- TÊNIO	67
III.1 - Introdução	67

III.2 - Detalhes dos Cálculos; Níveis de Energia e Populações	69
III.2.a - $[\text{Ru}(\text{CN})_6]^{-4}$	69
III.2.b - $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{+2}$ e $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{+3}$	77
III.2.c - $[\text{Ru}(\text{CN})_5\text{NO}]^{-2}$	83
III.2.d - $[\text{RuCl}_5\text{NO}]^{-2}$	88
III.2.e - $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{NO}]^{+3}$	94
III.3 - Estrutura Eletrônica e Espectros Óticos....	102
III.3.a - $[\text{Ru}(\text{CN})_6]^{-4}$	108
III.3.b - $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{+2}$ e $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{+3}$	110
III.3.c - $[\text{Ru}(\text{CN})_5\text{NO}]^{-2}$, $[\text{RuCl}_5\text{NO}]^{-2}$ e $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{NO}]^{+3}$	119
III.4 - Estrutura Eletrônica e Espectroscopia Mössbauer	129
III.4.a - Deslocamentos Isoméricos	134
III.4.b - Desdobramentos Quadrupolares	139
BIBLIOGRAFIA	143
<u>CAPÍTULO IV</u> : NÍVEIS DE ENERGIA MONOELETRÔNICOS DO ION $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{-3}$	147
IV.1 - Introdução	147
IV.2 - Detalhes dos Cálculos	149
IV.3 - Resultados e Conclusões	151
REFERÊNCIAS	159
<u>CAPÍTULO V</u> : O MÉTODO DO ESPALHAMENTO MÚLTIPLO NA APROXIMAÇÃO $X\alpha$	161
V.1 - Introdução	161
V.2 - Potencial de Troca Estatístico e Potencial de Troca $X\alpha$	162
V.3 - Estado de Transição	167

	<u>Pág.</u>
V.4 - O Método do Espalhamento Múltiplo	172
REFERÊNCIAS	181
<u>CAPÍTULO VI</u> : ESTUDO DA ESTRUTURA ELETRÔNICA DOS IONS COMPLEXOS $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$ e $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3}$ PELO MÉTODO EMX α	183
VI.1 - Introdução	183
VI.2 - Detalhes dos Cálculos	183
VI.3 - Estrutura Eletrônica	186
VI.4 - Transições Óticas	188
VI.4.a - $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$	188
VI.4.b - $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3}$	192
VI.5 - Espectros de Fotoeletrons de Raios-X	195
VI.6 - Deslocamentos Isoméricos MÜssbauer	199
BIBLIOGRAFIA	211
<u>CONCLUSÕES</u>	213

RESUMO

As estruturas eletrônicas de diversos complexos covalentes de elementos de transição foram investigadas através do cálculo de seus níveis de energia e funções de onda monoelétrônicos.

Orbitais moleculares auto-consistentes na carga e configuração do metal foram calculados para os ions complexos $[\text{Ru}(\text{CN})_6]^{-4}$, $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{+2}$, $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{+3}$, $[\text{Ru}(\text{CN})_5\text{NO}]^{-2}$, $[\text{RuCl}_5\text{NO}]^{-2}$ e $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{NO}]^{+3}$. Os parâmetros empíricos requeridos pelos cálculos SCC-MO foram escolhidos de modo a reproduzir as energias das transições óticas obtidas experimentalmente. As populações eletrônicas obtidas desta forma foram usadas na interpretação dos deslocamentos isoméricos e desdobramentos quadrupolares medidos por espectroscopia Mössbauer em complexos de ^{99}Ru .

O método SCC-MO foi também utilizado para investigar o mecanismo responsável pela inversão observada na ordem das energias de níveis 3d do Co no ion complexo $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{-3}$, em relação à ordem prevista pela teoria de Campo Cristalino.

O método do Espalhamento Múltiplo na aproximação $X\alpha$ foi usado para calcular a estrutura eletrônica dos ions $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$ e $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3}$. Transições óticas e energias de

ionização foram obtidas e comparadas a resultados experimentais. Foi também calculada a densidade de carga não-relativística no núcleo do Fe nos dois complexos, e os resultados correlacionados com valores de deslocamentos isoméricos obtidos por espectroscopia Mössbauer nestes e em outros complexos do Fe para os quais cálculos teóricos já tinham sido feitos.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

O mecanismo responsável pela ligação formada entre o íon central e os ligantes nos complexos de elementos de transição tem sido objeto de investigação desde algum tempo. Ao longo dos anos, vários modelos têm sido propostos; os modelos iniciais, mais ingênuos ou limitados, têm sido gradativamente abandonados em favor de outros mais sofisticados e mais adequados à interpretação do número crescente de resultados experimentais.

O primeiro modelo para estes complexos foi proposto por Kossel⁽¹⁾ e Magnus⁽²⁾, cujas idéias foram desenvolvidas em torno de 1920. De acordo com estes autores, a ligação entre os componentes de um complexo era determinada por forças puramente eletrostáticas. Os ligantes e o íon central eram considerados como esferas rígidas e impenetráveis, com raios bem definidos. O íon complexo podia ser descrito em termos de interações entre dipolos e cargas pontuais, dipolos pontuais ou cargas combinadas, todos centrados naquelas esferas clássicas. Este modelo, apesar de pueril, podia explicar ao menos qualitativamente uma série de fenômenos na química dos complexos; com ele é possível

vel correlacionar os calores de formação dos complexos com a carga, momento dipolar e raio, determinar o número máximo de coordenação, etc.

Este modelo, entretanto, não pôde explicar o dia magnetismo de certos complexos (ex. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{+3}$), assim como formas anômalas de coordenação (por ex., tetraédrica e planar para número de coordenação 4). Estes e outros fenômenos, entretanto, encontravam explicação no modelo proposto por Pauling⁽³⁾, em que a ligação entre o ion central e os ligantes, ao menos em complexos muito estáveis, podia ser considerada como totalmente covalente. Pauling, baseado numa sugestão anterior de Sidgwick⁽⁴⁾, desenvolveu a partir da década de '30 a idéia de que cada ligante doava um eletrôn ao ion central; este eletrôn formava um par com o eletrôn desemparelhado que restava no ligante, o que constituia então a ligação. Os orbitais do ion central que podiam receber eletrôns eram combinados de modo a formar orbitais localizados equivalentes e apontando em direção a cada ligante (orbitais híbridos).

As idéias de Pauling, que podem ser formalizadas através da Mecânica Quântica, puderam explicar uma série de fenômenos do estado fundamental dos complexos; não puderam, entretanto, interpretar suas propriedades óticas. Estas puderam em parte ser interpretadas através de um modelo eletrostático conhecido como teoria do Campo Cristalino⁽⁵⁾, que teve suas origens em 1929 num trabalho de Bethe⁽⁶⁾. Neste modelo, os ligantes são considerados como entidades sem estrutura, como foi feito por Kossel e Magnus.

Entretanto, a estrutura eletrônica do ion central é considerada, e estuda-se a influência do campo elétrico produzido nesta pelos ligantes representados por cargas ou dipolos pontuais.

A teoria do Campo Cristalino, que mostra pela primeira vez a importância do fator simetria nas propriedades dos complexos, teve sucesso na interpretação de certas bandas óticas apresentadas pelos complexos, assim como propriedades magnéticas do estado fundamental. O crescente interesse pela espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) na década de '50 estimulou mais trabalho com este modelo.

Entretanto, um número cada vez maior de resultados experimentais⁽⁷⁾ evidencia a existência de covalência nas ligações entre o ion central e os ligantes, não sendo portanto realista negligenciar a estrutura eletrônica destes. A própria espectroscopia de RPE mostra talvez a mais clara evidência de que os eletrons do metal e dos ligantes estão delocalizados sobre o complexo. A primeira, agora clássica, experiência deste tipo foi com o ion complexo $[\text{IrCl}_6]^{-2}$, cujo espectro RPE mostra estrutura hiperfina devida aos seis núcleos de Cl, indicando claramente que os orbitais 5d do Ir estão delocalizados sobre os Cl. Outras experiências com as quais se obtêm resultados análogos incluem Ressonância Nuclear Magnética, Ressonância Nuclear Quadrupolar, medidas de susceptibilidade magnética de complexos, etc. De maneira geral, medidas de interações hiperfinas denunciam a natureza covalente da ligação metal-li -

gante. A redução das diferenças de energia entre os termos do ion livre, e de sua constante spin-órbita, quando este faz parte de um complexo, também pode ser interpretada supondo-se a delocalização de seus eletrons.

A consideração da covalência através da inclusão de um parâmetro de mistura com as funções dos ligantes nas funções "d" do ion central foi uma tentativa de adequar o modelo de Campo Cristalino aos resultados experimentais citados. Esta extensão do método teve origem em 1935 num trabalho de Van Vleck⁽⁸⁾ e é conhecida como teoria do Campo Ligante. Entretanto, ela não pode dar nenhuma informação sobre o grau de mistura dos orbitais do metal com os dos ligantes. Além disso, os modelos de Campo Cristalino e Campo Ligante não podem interpretar a influência de diferentes ligantes sobre as bandas óticas dos complexos (séries espectroquímica e nefelauxética⁽⁵⁾) assim como as bandas de alta intensidade, decorrentes de transições que envolvem orbitais dos ligantes. A aplicação destes métodos é ainda válida, pois eles são em grande parte baseados nas propriedades de simetria dos complexos; no entanto, a obtenção de resultados quantitativos implica em sua parametrização.

A teoria de Orbitais Moleculares, que se propõe a descrever a estrutura eletrônica de uma molécula levando em conta todos os seus átomos, tem tido inúmeras aplicações na Química Orgânica⁽⁹⁾. O primeiro cálculo em complexo de metal de transição foi publicado em 1952 por Wolfsberg e Helmholz⁽¹⁰⁾, os quais usaram um método de Orbitais Moleculares LCAO ("linear combination of atomic orbitals")

aproximado para calcular a estrutura eletrônica do ion per manganato. A partir daí, um número crescente de trabalhos utilizando o método LCAO em diversos graus de aproximação demonstraram o sucesso deste modelo em descrever, qualitativa ou semi-quantitativamente, os principais aspectos da estrutura eletrônica de complexos⁽¹¹⁾.

Recentemente, um outro método para cálculo de funções de onda moleculares foi proposto, no qual a aproximação LCAO é abandonada. Este método, conhecido como método do Espalhamento Múltiplo χ_α ⁽¹²⁾, parte de uma aproximação para o potencial molecular e permite obter-se orbitais moleculares com facilidade computacional bastante maior que o método LCAO rigoroso, sem lançar mão de parâmetros empíricos como nos métodos LCAO aproximados.

No Capítulo II está descrita a teoria de Orbitais Moleculares LCAO, incluindo-se a aproximação utilizada neste trabalho. No Capítulo V é apresentado o método do Espalhamento Múltiplo χ_α .

As medidas de deslocamentos isoméricos e desdobramentos quadrupolares, efetuadas em diversos complexos de rutênio pelo grupo de espectroscopia Mössbauer de Munique em colaboração com J. Danon, motivaram o estudo da estrutura eletrônica destes complexos. Foram feitos cálculos com um método LCAO aproximado para se testar sua validade na interpretação das interações hiperfinas citadas. Os resultados se encontram no Capítulo III.

O mesmo método foi utilizado na elucidação de um problema sugerido por A.O. Caride, relacionado à estrutura

eletrônica de um complexo quadripiramidal de cobalto. Este trabalho é descrito no Capítulo IV.

Finalmente, o Capítulo VI apresenta os resultados da aplicação do método do Espalhamento Múltiplo $X\alpha$ à investigação das estruturas eletrônicas dos íons complexos covalentes ferrocianeto e ferricianeto.

REFERÊNCIAS

- (1) - W. Kossel, Z. Physik, 1, 395 (1920).
- (2) - A. Magnus, Phys. Z., 23, 241 (1922).
- (3) - L. Pauling, "The Nature of the Chemical Bond", Cornell University Press, Ithaca, N.York (1960).
- (4) - N.V. Sidgwick, J.Chem. Soc., 123, 725 (1923).
- (5) - H.L. Schl fer e G.Gliemann, "Basic Principles of Ligand Field Theory", Wiley-Interscience, London(1969).
- (6) - H. Bethe, Ann. Physik, 3, 133 (1929).
- (7) - H.B. Gray, em "Collected Readings in Inorganic Chemistry", Gordon Galloway, Chemical Education Publishing Co., Easton, Pa. (1972).
- (8) - J.H. Van Vleck, J.Chem. Phys., 3, 807 (1935).
- (9) - R. Daudel e C. Sandorfy, "Semi-empirical Wave Mechanical Calculations on Polyatomic Molecules", Yale University Press, N.Haven (1971).
- (10) - M. Wolfsberg e L. Helmholz, J.Chem.Phys.,20,837(1952).
- (11) - J.P. Dahl e C.J. Ballhausen, "Molecular Orbital Theories of Inorganic Complexes", em "Advances in Quantum Chemistry", Ed. Per-Orlov Löwdin, Academic Press, N.York(1968).
- (12) - J.C. Slater, "Quantum Theory of Molecules and Solids", Vol. 4, McGraw-Hill, N.York (1974).

CAPÍTULO II

ORBITAIS MOLECULARES

"I would like to emphazise strongly my belief that the era of computing chemists, when hundreds if not thousands of chemists will go to the computing machine instead of the laboratory, for increasingly many facets of chemical information, is already at hand".

R.S. Mulliken

II.1 - Introdução

A interpretação de dados experimentais relacionados com uma molécula ou ion molecular, como transições óticas, energias de ionização, interação hiperfina de quadrupolo elétrico, interação hiperfina magnética, etc., exige o conhecimento de sua função de onda eletrônica. Tratando-se de um problema a muitos corpos, sua abordagem na prática sō pode ser feita através de modelos aproximados. O método dos Orbitais Moleculares (MO, "Molecular Orbitals") na formulação LCAO ("linear combination of atomic orbitals") é um destes modelos. Através dele podemos explicar, correlacionar e prever, qualitativamente e quantitativamente, fenômenos ligados a moléculas.

O método LCAO-MO pode ser aplicado em sua forma rigorosa ou em diferentes graus de aproximação. A escolha da aproximação será determinada pela maior ou menor complexidade do sistema estudado e também pelo tipo de in-

formação que se espera obter. A medida da utilidade de uma aproximação será dada pelo acordo entre os resultados que ela fornece e os dados experimentais e pela sua capacidade de prever resultados não ainda obtidos experimentalmente.

Neste Capítulo será feita uma introdução ao método dos Orbitais Moleculares. Inicia-se com a formulação teórica do problema, e sua elaboração através do método Hartree-Fock-Roothaan; a partir desta formulação, são deduzidos alguns dos métodos aproximados mais usados, em particular o método SCCC-MO ("self consistent charge and configuration") cuja aplicação a complexos de metais de transição forneceu resultados apresentados nesta tese.

II.2 - Formulação do Problema

A solução do problema estacionário para um sistema eletrônico molecular de N elétrons consiste em resolver a equação de Schrödinger

$$\mathcal{H}\phi(1,2,\dots,N) = E\phi(1,2,\dots,N) \quad (1)$$

onde $(1,2,\dots,N)$ representam as coordenadas espaciais e de spin dos N elétrons, para a seguinte Hamiltoniana (em unidades atômicas):

$$\mathcal{H} = \sum_{\mu=1}^N H^{\mu} + \sum_{\mu < \nu}^N \frac{1}{r_{\mu\nu}} \quad (2)$$

onde

$$H^{\mu} = -\frac{1}{2} \nabla_{\mu}^2 - \sum_k \frac{Z_k}{r_{k\mu}} \quad (3)$$

contêm os termos de energia cinética e de energia potencial do elétron μ no campo de núcleos de carga Z_k situados a distância $r_{k\mu}$. O termo $1/r_{\mu\nu}$ representa a energia de repulsão eletrostática entre os elétrons μ e ν distantes $r_{\mu\nu}$ um do outro.

Na especificação desta Hamiltoniana já foram feitas as seguintes hipóteses simplificadoras:

1. Aproximação de Born-Oppenheimer⁽¹⁾. Isto significa que o movimento dos elétrons pode ser considerado independente do movimento dos núcleos, estes últimos formando uma estrutura estática em torno da qual os elétrons se movem. Isto é justificável já que a relação entre a massa do próton e a massa do elétron é da ordem de 1840.

2. Somente as interações eletrostáticas foram consideradas; acoplamentos spin-órbita, spin nuclear-spin eletrônico, etc., foram supostos mais fracos, podendo ser tratados posteriormente como perturbações.

3. As partículas envolvidas foram consideradas como não relativísticas.

Apesar destas aproximações, o problema a ser resolvido é ainda de extrema complexidade, pois a função de onda depende das coordenadas de todos os elétrons. Por esta razão dois modelos aproximados foram propostos. O modelo de Heitler-London-Pauling-Slater (ou "Valence Bond")⁽²⁾, historicamente o primeiro a ser desenvolvido, descreve a molécula como sendo formada de unidades, os átomos, que interagem ao se aproximar mantendo, porém, suas

"molecular spin orbital"). Pelo princípio de Pauli, a cada MSO está associado somente um elétron.

A função de onda dos N elétrons da molécula será o produto antisimetrizado dos MSO (determinante de Slater):

$$\Phi(1,2\dots N) = (N!)^{-1/2} \sum_P (-1)^P P_p \psi_1(1)\psi_2(2)\dots\psi_N(N) \quad (5)$$

onde $(N!)^{-1/2}$ é um fator de normalização e P_p um operador que permuta dois elétrons. Este tipo de função de onda leva em conta automaticamente o princípio de Pauli. Além disso, os ψ_k podem ser escolhidos ortonormais, ou seja*:

$$\langle \psi_k(\mu) | \psi_\lambda(\mu) \rangle = \delta_{k\lambda} \quad (6)$$

O problema que surge, então, é encontrar os ψ_k com os quais formaremos a função total eletrônica Φ . Dentro desta formulação, o método auto-consistente (SCF, "self-consistent field") Hartree-Fock desenvolvido para átomos⁽⁴⁾ pode ser aplicado igualmente a moléculas, o que foi feito por Roothaan⁽⁵⁾, tendo-se em mente, porém, que os spinorbitais ψ_k são multicêntricos.

* De fato, propriedades bem conhecidas de determinantes permitem mostrar que Φ é definida a menos de uma transformação linear nos ψ_i ; isto é, tendo-se um conjunto $\{\psi_i\}$ é sempre possível gerar um outro equivalente que obedeça à relação (6). Se considerarmos o vetor linha

$$[\psi] = (\psi_1 \psi_2 \dots \psi_N)$$

e o submetemos a uma transformação linear, obtemos

$$[\psi]' = [\psi] [A]$$

onde $[A]$ é uma matriz não singular de dimensão N X N. As funções Φ e Φ' construídas com $[\psi]$ e $[\psi]'$ respectivamente estarão relacionadas entre si por

$$\Phi' = \Phi \text{ Det } [A]$$

Logo, Φ' e Φ representam a mesma situação física. Como os ψ_k são linearmente independentes, podemos escolher $[A]$ de modo a satisfazer à Eq. (6).

II.3 - Método Auto-Consistente de Hartree-Fock-Roothaan

Será apresentado agora o desenvolvimento geral do método de obtenção da melhor Φ para uma configuração eletrônica, o que nos leva às equações de Hartree-Fock-Roothaan, sem especificar a forma dos spinorbitais.

II.3.a - Dedução das Equações de Hartree-Fock-Roothaan

A energia total dos N elétrons descritos pela função Φ é dada por

$$E = \frac{\langle \Phi | \mathcal{H} | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle} \quad (7)$$

onde E é o valor médio da Hamiltoniana \mathcal{H} (Eq. (2)) calculado com a função Φ . Como os operadores contidos em \mathcal{H} agem de modo equivalente sobre todos os elétrons, obtemos uma simplificação, pois para um operador qualquer O deste tipo temos⁽⁶⁾:

$$\langle \Phi | O | \Phi \rangle = \langle \psi_1(1) \psi_2(2) \dots \psi_N(N) | O | \sum_P (-1)^P P \psi_1(1) \psi_2(2) \dots \psi_N(N) \rangle \quad (8)$$

Usando esta propriedade para o operador unidade, é fácil ver que a condição dada pela Eq. (6) implica em

$$\int \Phi_r^*(1,2\dots N) \Phi_{r'}(1,2\dots N) d\tau_1 d\tau_2 \dots d\tau_N = \delta_{rr'} \quad (8.a)$$

onde Φ_r e $\Phi_{r'}$ representam dois estados diferentes do sistema de N elétrons.

Explicitando \mathcal{H} na Eq. (7), obtêm-se a expressão para a energia total do sistema de N elétrons, que é:

$$E = \sum_{i=1}^N H_i + \sum_{i<j}^N J_{ij} - \sum_{i<j}^N K_{ij} \delta_{m_s(i), m_s(j)} \quad (9)$$

ou

$$E = \sum_{i=1}^N H_i + \sum_{i<j}^N J_{ij} - \sum_{i<j}^{N_i} K_{ij} \quad (10)$$

onde

$$H_i = \int \psi_i^*(\mu) H^\mu \psi_i(\mu) d\tau_\mu = \langle \psi_i(\mu) | H^\mu | \psi_i(\mu) \rangle \quad (11)$$

é um termo monoelétrônico e representa a energia média do elétron μ no spin orbital molecular ψ_i movendo-se no campo dos núcleos;

$$\begin{aligned} J_{ij} = J_{ji} &= \iint \psi_i^*(\mu) \psi_j^*(\nu) \frac{1}{r_{\mu\nu}} \psi_i(\mu) \psi_j(\nu) d\tau_\mu d\tau_\nu = \\ &= \langle \psi_i(\mu) \psi_j(\nu) | \frac{1}{r_{\mu\nu}} | \psi_i(\mu) \psi_j(\nu) \rangle \end{aligned} \quad (12)$$

é a chamada integral coulombiana, por analogia com a eletrostática clássica, pois pode ser interpretada como a energia potencial da interação entre as distribuições de carga $\psi_i^*(\mu)\psi_i(\mu)$ e $\psi_j^*(\nu)\psi_j(\nu)$.

$$\begin{aligned} K_{ij} = K_{ji} &= \iint \psi_i^*(\mu) \psi_j^*(\nu) \frac{1}{r_{\mu\nu}} \psi_i(\nu) \psi_j(\mu) d\tau_\mu d\tau_\nu = \\ &= \langle \psi_i(\mu) \psi_j(\nu) | \frac{1}{r_{\mu\nu}} | \psi_i(\nu) \psi_j(\mu) \rangle \end{aligned} \quad (13)$$

é chamada integral de troca e não tem análogo clássico, seu aparecimento sendo devido ao fato de se usar uma função de onda antissimetrizada. A δ de Kröneker na Eq. (9) significa que o termo de troca somente existe quando os MSO ψ_i e ψ_j têm a mesma função de spin.

É conveniente definir os operadores coulombiano

$$J_i(\mu)\psi_j(\mu) = \left(\int \frac{\psi_i^*(\nu)\psi_j(\nu)d\tau_\nu}{r_{\mu\nu}} \right) \psi_j(\mu) = \langle \psi_i(\nu) | \frac{1}{r_{\mu\nu}} | \psi_j(\nu) \rangle \psi_j(\mu) \quad (14)$$

e de troca

$$K_i(\mu)\psi_j(\mu) = \left(\int \frac{\psi_i^*(\nu)\psi_j(\nu)d\tau_\nu}{r_{\mu\nu}} \right) \psi_i(\mu) = \langle \psi_i(\nu) | \frac{1}{r_{\mu\nu}} | \psi_j(\nu) \rangle \psi_i(\mu) \quad (15)$$

que permitem reescrever as integrais coulombiana e de troca na seguinte forma:

$$\begin{aligned} J_{ij} &= \int \psi_i^*(\mu) J_j(\mu) \psi_i(\mu) d\tau_\mu = \int \psi_j(\nu) J_i(\nu) \psi_j(\nu) d\tau_\nu \\ &= \langle \psi_i(\mu) | J_j(\mu) | \psi_i(\mu) \rangle = \langle \psi_j(\nu) | J_i(\nu) | \psi_j(\nu) \rangle \end{aligned} \quad (16)$$

$$\begin{aligned} K_{ij} &= \int \psi_i^*(\mu) K_j(\mu) \psi_i(\mu) d\tau_\mu = \int \psi_j^*(\nu) K_i(\nu) \psi_j(\nu) d\tau_\nu \\ &= \langle \psi_i(\mu) | K_j(\mu) | \psi_i(\mu) \rangle = \langle \psi_j(\nu) | K_i(\nu) | \psi_j(\nu) \rangle \end{aligned}$$

É fácil verificar que $J_{ij} = K_{ji}$. Os operadores J_i e K_i são lineares e hermitianos, assim como H .

Deve-se notar que a Hamiltoniana do problema não conterá interações envolvendo operadores de spin. Nestas condições, $[\mathcal{H}, S^2] = 0$ e o estado eletrônico deve ser autoestado também de S^2 , a fim de que a simetria com respeito ao grupo das permutações seja respeitada. Nem sempre uma única função ϕ preencherá esta condição e em geral dever-se-á procurar uma combinação linear de autofunções degeneradas de \mathcal{H} que seja também autofunção de S^2 . Prova-se⁽⁷⁾ que uma única função ϕ de n_α colunas com spin α e

n_β colunas com spin β ($n_\alpha \geq n_\beta$) não será autofunção de S^2 a não ser que o número de orbitais espaciais duplamente ocupados seja igual a n_β . Exemplos em que uma única função Φ é autofunção de S^2 são moléculas de camadas eletrônicas fechadas. Uma camada eletrônica é definida como um conjunto de spinorbitais moleculares em que

- 1) cada MO ocorre duas vezes, isto é, uma vez com cada spin;
- 2) se há degenerescência por simetria, os MO na camada formam um conjunto completo degenerado.

Uma estrutura em camadas fechadas refere-se a uma função Φ que é construída de camadas eletrônicas totalmente ocupadas.

Ao contrário do que ocorre nos átomos, o estado fundamental das moléculas constitui na maioria das vezes um sistema de camadas fechadas. É fácil verificar que para este tipo de sistema a expressão da energia total para $2n$ elétrons é:

$$E = 2 \sum_{i=1}^n H_i + \sum_{i,j=1}^n (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (17)$$

em que n é o número de funções espaciais ϕ_i ocupadas e os elementos de matriz são agora calculados com estas funções.

Queremos agora encontrar o melhor conjunto de spinorbitais para formar uma função Φ da forma dada pela Eq. (5). Para isto, será empregado o método variacional. Portanto, trata-se de encontrar um conjunto $\{\psi_k\}$ que forneça um valor mínimo para a energia (Eq. (7)), sujeito à condição de ortonormalidade dos spinorbitais.

Quando são variados os spinorbitais do conjunto

$\{\psi_k\}$, a variação em primeira ordem da energia total será :

$$\delta E = \sum_{i=1}^N \delta H_i + \frac{1}{2} \left[\sum_{i,j=1}^N \delta J_{ij} - \sum_{i,j=1}^{N_1} \delta K_{ij} \right] \quad (18)$$

com

$$\delta H_i = \langle \delta \psi_i | H | \psi_i \rangle + \langle \psi_i | H | \delta \psi_i \rangle \quad (19)$$

Usando as equações (12), (13), (14) e (15) ob-

têm-se:

$$\sum_{i,j=1}^N \delta J_{ij} = 2 \sum_{i,j=1}^N \left[\langle \delta \psi_i | J_j | \psi_i \rangle + \langle \psi_i | J_j | \delta \psi_i \rangle \right] \quad (20)$$

$$\sum_{i,j=1}^{N_1} \delta K_{ij} = 2 \sum_{i,j=1}^{N_1} \left[\langle \delta \psi_i | K_j | \psi_i \rangle + \langle \psi_i | K_j | \delta \psi_i \rangle \right] \quad (21)$$

A variação da energia \bar{e} então:

$$\delta E = \sum_{i=1}^N \langle \delta \psi_i | (H + \sum_{j=1}^N J_j - \sum_{j=1}^{N_1} K_j) | \psi_i \rangle + \sum_{i=1}^N \langle \psi_i | (H + \sum_{j=1}^N J_j - \sum_{j=1}^{N_1} K_j) | \delta \psi_i \rangle \quad (22)$$

A minimização da energia deve ser compatível com a condição de ortonormalidade dos spinorbitais, ou seja, as variações consideradas serão sujeitas às condições

$$\langle \delta \psi_i | \psi_j \rangle + \langle \psi_i | \delta \psi_j \rangle = 0 \quad (23)$$

Denominando-se e_{ji} o multiplicador de Lagrange para cada uma das condições acima, formamos a expressão:

$$- \sum_{i,j=1}^N e_{ji} \langle \delta \psi_i | \psi_j \rangle - \sum_{i,j=1}^N e_{ji} \langle \psi_i | \delta \psi_j \rangle \quad (24)$$

ou a expressão equivalente:

$$- \sum_{i,j=1}^N e_{ji} \langle \delta\psi_i | \psi_j \rangle - \sum_{i,j=1}^N e_{ij} \langle \psi_j | \delta\psi_i \rangle \quad (25)$$

que, por ser nula, pode-se acrescentar à Eq. (22) sem alterá-la; impondo agora $\delta E = 0$, e lembrando a hermiticidade dos operadores considerados, vem:

$$\begin{aligned} & \sum_{i=1}^N \langle \delta\psi_i | \left[\left(H + \sum_{j=1}^N J_j - \sum_{j=1}^{N'} K_j \right) | \psi_i \rangle - \sum_{j=1}^N e_{ji} | \psi_j \rangle \right] + \\ & + \sum_{i=1}^N \left[\langle \psi_i | \left(H + \sum_{j=1}^N J_j - \sum_{j=1}^{N'} K_j \right)^\dagger - \sum_{j=1}^N e_{ij} \langle \psi_j | \right] | \delta\psi_i \rangle = 0 \end{aligned} \quad (26)$$

Com a utilização dos multiplicadores de Lagrange e_{ji} e e_{ij} os conjuntos de variações $\{\langle \delta\psi_k | \}$ e $\{ | \delta\psi_k \rangle \}$ podem ser considerados formalmente como constituídos de elementos linearmente independentes. Nestas condições, para satisfazer à Eq. (26) deve-se obter a anulação simultânea dos dois termos de seu primeiro membro, o que impõe a realização simultânea das condições:

$$\left[H + \sum_{j=1}^N J_j - \sum_{j=1}^{N'} K_j \right] \psi_i = \sum_{j=1}^N \psi_j e_{ji} \quad (27)$$

$$\left[H + \sum_{j=1}^N J_j - \sum_{j=1}^{N'} K_j \right]^* \psi_i^* = \sum_{j=1}^N \psi_j^* e_{ij} \quad (28)$$

onde os operadores e os estados estão expressos na representação posição. Subtraindo da Eq. (27) o complexo conjugado da Eq. (28), prova-se que os multiplicadores de Lagrange são os elementos de uma matriz hermitiana, ou seja,

$$e_{ji} = e_{ij}^*$$

Portanto, a Eq. (28) é somente o complexo conjugado da Eq. (27), bastando conservar esta última. Isto traduz simplesmente o fato de que o espaço dos bra não é independente do espaço dos ket, contrariamente ao que foi suposto ao se considerar separadamente os dois termos do primeiro membro da Eq. (26). Na realidade a dedução acima poderia ter sido feita considerando-se apenas variações no espaço dos ket impondo-se a condição $e_{ji} = e_{ij}^*$, necessária para se obter, neste caso, o número correto de multiplicadores de Lagrange.

Como spinorbitais associados a funções de spin diferentes têm sua ortogonalidade assegurada, as variações sendo feitas somente sobre a parte orbital, basta conservar os multiplicadores de Lagrange relativos a spinorbitais de mesma função de spin, substituindo o somatório no segundo membro da Eq. (27) por $\sum_{j=1}^{N_i}$.

Para o caso particular de camadas fechadas (2n elétrons) as equações (27) tomam a forma:

$$\left[H + \sum_{j=1}^n (2J_j - K_j) \right] \phi_i = \sum_{j=1}^n \phi_j e_{ji} \quad (29)$$

ou seja

$$F \phi_i = \sum_{j=1}^n \phi_j e_{ji} \quad (30)$$

Para um sistema de camadas fechadas é possível eliminar os multiplicadores de Lagrange não diagonais, sem mudar a forma das equações (30). A matriz hermitiana $[E]$ formada pelos multiplicadores de Lagrange e_{ji} pode ser diagonalizada por uma transformação unitária

$$[\epsilon]' = [U]^\dagger [\epsilon] [U] \quad (31)$$

onde $[\epsilon]'$ é diagonal.

A aplicação da transformação unitária U aos orbitais ϕ_i gera novos orbitais ϕ'_i da forma*

$$\phi'_i = \sum_{k=1}^n \phi_k U_{ki} \quad (32)$$

que reproduzem os ϕ_i pela transformação inversa

$$\phi_i = \sum_{k=1}^n \phi'_k U_{ki}^{-1} \quad (33)$$

Com a substituição de ϕ_i , as equações (30) tomam a forma

$$F \sum_{k=1}^n \phi'_k U_{ki}^{-1} = \sum_{j=1}^n \phi_j e_{ji} \quad (34)$$

Multiplicando os dois termos à direita por $U_{i\ell}$ e somando em i , obtemos, usando as propriedades das matrizes unitárias e as Eqs. (31), (32) e (33):

$$F\phi'_\ell = \phi'_\ell e'_\ell \quad (35)$$

As equações (35) ainda não são utilizáveis pois o operador F é definido através das funções ϕ e não ϕ' . No entanto, é possível provar que o operador F é in

* A ortonormalidade dos ϕ_i é invariante sob uma transformação unitária.

variante sob a transformação unitária considerada*. Portanto, podemos escrever

$$F' \phi'_\ell = e'_\ell \phi'_\ell \quad (36)$$

ou simplesmente

$$F \phi_i = e_i \phi_i \text{ (equações de Hartree-Fock-Roothaan)} \quad (37)$$

As equações (37), válidas para o caso de camadas fechadas, têm o aspecto formal de equações de onda monoelétrônicas. Na verdade, trata-se de pseudo equações de onda pois o operador F depende das soluções ϕ_i . As equações (37) são resolvidas por um processo iterativo, no qual em cada etapa j um conjunto $\{\phi_i\}^j$ é usado para calcular F que vai gerar novo conjunto $\{\phi_i\}^{j+1}$, até que, dentro da aproximação desejada, as funções obtidas gerem o próprio potencial que as produziu, ou seja, o potencial e as funções sejam auto-consistentes.

* Como H não depende dos ϕ_i , precisamos considerar somente os operadores J_j e K_j . Por exemplo, para o operador coulombiano:

$$\begin{aligned} \sum_{j=1}^n J_j^i(\mu) \phi_i(\mu) &= \sum_{j=1}^n \left(\int \sum_k \phi_k^*(\nu) U_{kj}^* \left(\frac{1}{r_{\mu\nu}} \right) \sum_{\ell=1}^n \phi_\ell(\nu) U_{\ell j} d\tau_\nu \right) \phi_i(\mu) = \\ &= \sum_{k,\ell=1}^n \left(\int \phi_k^*(\nu) \frac{1}{r_{\mu\nu}} \phi_\ell(\nu) d\tau_\nu \right) \sum_{j=1}^n U_{kj}^* U_{\ell j} \phi_i(\mu) = \\ &= \sum_{k,\ell=1}^n \left(\int \phi_k^*(\nu) \frac{1}{r_{\mu\nu}} \phi_\ell(\nu) d\tau_\nu \right) \delta_{k\ell} \phi_i(\mu) = \sum_{k=1}^n J_k \phi_i(\mu) \end{aligned}$$

Para a soma dos operadores de troca obtêm-se um resultado equivalente.

Assim obtido F , pode-se definir o problema de autovalores

$$F\phi = e\phi \quad (38)$$

do operador hermitiano F calculado utilizando os ϕ_j ocupados de mais baixa energia (estado fundamental) e obter orbitais excitados, chamados habitualmente de virtuais.

II.3.b - Camadas Abertas

Se tivermos uma molécula (ou átomo) num estado fundamental de camadas abertas, haverá um ou mais eletrons com spin desemparelhado. Portanto, na determinação da energia total haverá mais termos de troca entre os eletrons cujo estado de spin \bar{e} é o mesmo que o dos eletrons de spin desemparelhado. Neste caso, pode-se abordar o problema de duas maneiras. Se nos spinorbitais da forma dada pela Eq.(4), a parte espacial não depender do spin, temos o método Hartree-Fock com restrição de spin ("spin-restricted"); ao contrário, se abandonarmos esta restrição teremos spinorbitais auto-consistentes de spin paralelo aos spins dos eletrons desemparelhados cuja parte espacial difere da dos spinorbitais correspondentes aos eletrons com o outro estado de spin. Permitimos assim aos eletrons de spin diferentes de terem comportamento espacial diferente. Este método é chamado Hartree-Fock spin-polarizado ou "exchange" (troca) -polarizado.

No caso de camadas fechadas, o número de termos de troca para eletrons dos dois spins \bar{e} é o mesmo, e obtém -

se o mesmo resultado com os dois processos.

O método Hartree-Fock spin-polarizado é importante no estudo de interações hiperfinas magnéticas⁽⁸⁾. No caso de átomos ou ions de metais de transição, por exemplo, os eletrons d desemparelhados induzem uma polarização nas camadas s internas através da interação de troca, o que resulta num campo hiperfino de contato H_c o qual

$$H_c \propto \{ |x_{ns\uparrow}(0)|^2 - |x_{ns\downarrow}(0)|^2 \} \quad (38.a)$$

onde $x_{ns}(0)$ é a parte espacial de um orbital atômico da camada ns no núcleo. Pelo método Hartree-Fock com restrição de spin o valor de H_c calculado seria sempre zero. O mesmo raciocínio pode ser estendido a moléculas.

Deve-se notar, no entanto, que se tivermos uma função Hartree-Fock calculada com restrição de spin para um sistema eletrónico e que seja também autofunção de S^2 , ao se levantar a restrição obtém-se geralmente uma função que perde esta simetria.

Um sistema de camadas abertas apresenta outras dificuldades dentro do esquema Hartree-Fock pois, em geral, é preciso uma combinação linear de funções ϕ para se obter uma auto-função de S^2 . Neste caso, uma única transformação unitária não elimina todos os multiplicadores de Lagrange não diagonais. Além disso, no cálculo de um estado excitado, que corresponde geralmente a camadas abertas, é preciso ortogonalizar sua função de onda às associadas aos esta dos de energia mais baixa.

II.3.c - Energia Total

Da Eq. (37) podemos tirar o valor de e_i , pois

$$e_i = \langle \phi_i | F | \phi_i \rangle = H_i + \sum_j (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (39)$$

Acrescentando H_i aos dois membros da equação acima e somando nos orbitais ocupados, obtemos:

$$\sum_{i=1}^n (e_i + H_i) = 2 \sum_{i=1}^n H_i + \sum_{i,j=1}^n (2J_{ij} - K_{ij}) = E \quad (40)$$

A Eq. (40) mostra que a energia total \bar{E} é a soma dos autovalores e_i de F e das energias H_i de cada elétron movendo-se no campo criado pelos núcleos.

II.3.d - Energia de Correlação

Podemos imaginar a quantidade E_c definida por

$$E_c = \langle \mathcal{H} \rangle_{ex} - \langle \mathcal{H} \rangle_{HF} \quad (41)$$

chamada energia de correlação ou erro de correlação, que representa a diferença entre o auto-valor exato de uma determinada hamiltoniana e seu valor esperado na aproximação Hartree-Fock para o estado considerado. Como este último é obtido por um método variacional, a energia de correlação é sempre negativa.

Como o nome indica, a maior parte do erro de correlação vem de que uma função do tipo determinante de Slater (Eq.(5)) representa mal a correlação entre os elétrons. De fato, uma função deste tipo é nula para dois elétrons com as mesmas funções espaciais e de spin (correla -

ção entre eletrons de spins paralelos), o mesmo não ocorrendo, porém, se suas funções de spin forem diferentes. Portanto, nada impede que a probabilidade de se encontrar dois eletrons de spins diferentes no mesmo ponto seja diferente de zero. Fica claro, então, que o método autoconsistente Hartree-Fock aplicado a uma função do tipo apresentado na Eq. (5) traz em si um erro inerente e intransponível que é o erro de correlação.

Grande parte do trabalho em estrutura eletrônica de átomos e moléculas tem sido feito com vistas a obter funções de onda em que a correlação seja tratada de maneira mais realista. Os diferentes métodos propostos não serão descritos aqui; cabe citar, no entanto, as funções de correlação⁽⁹⁾, o método das funções de "clusters"⁽¹⁰⁾ e o método de interação de configurações (CI, "configuration interaction")⁽¹¹⁾ como tentativas de tratar este problema. Este último método supõe uma função de onda mais generalizada para descrever um determinado estado:

$$\psi = \sum_i a_i \phi_i \quad (42)$$

em que os ϕ_i são determinantes de Slater representando várias configurações e os a_i são novos parâmetros variacionais, que permitem obter uma energia mais baixa para o estado considerado. Fisicamente, este desenvolvimento significa diminuir o erro de correlação aumentando os graus de liberdade dos eletrons.

Cabe citar também neste contexto o método Hartree-Fock spin-polarizado (ver discussão na Seção II.3.b),

que descreve a correlação de troca permitindo a eletrons de spin diferente de terem comportamento espacial diferente. Deste modo concede-se um grau de liberdade a mais ao sistema eletrônico, guardando-se o esquema Hartree-Fock de finido pela utilização de uma única função determinantal.

II.3.e - Energia de Ionização

Vamos supor um sistema de camadas fechadas de $2n$ eletrons, cuja função de onda eletrônica seja dada por

$$\Phi(2n) = \left[(2n)! \right]^{-1/2} \sum_p (-1)^p P_p \left[\phi_1(1) \bar{\phi}_1(2) \dots \phi_n(2n-1) \bar{\phi}_n(2n) \right] \quad (43)$$

onde as funções ϕ_i e $\bar{\phi}_i$ estão associadas às funções de spin α e β respectivamente. Se retirarmos um eletron de um orbital ϕ_k ou $\bar{\phi}_k$ e supusermos que não houve relaxação do sistema eletrônico após a saída do eletron, podemos representar o estado ionizado pelas funções:

$$\Phi_k(2n-1) = \left[(2n-1)! \right]^{-1/2} \sum_p (-1)^p P_p \left[\phi_i(1) \bar{\phi}_1(2) \dots \begin{cases} \phi_k() \\ \bar{\phi}_k() \end{cases} \dots \phi_n(2n-2) \bar{\phi}_n(2n-1) \right] \quad (44)$$

Qualquer das duas funções (44) tem uma energia total eletrônica E igual a

$$E = \langle \Phi_k(2n-1) | \mathcal{H} | \Phi_k(2n-1) \rangle = 2 \sum_{i=1}^n H_i + \sum_{i,j=1}^n (2J_{ij} - K_{ij}) - H_k - \sum_{i=1}^n (2J_{ik} - K_{ik}) \quad (45)$$

Usando as Eqs. (17) e (39), vem:

$$E[\phi_k(2n-1)] - E[\phi(2n)] = -e_k \quad (46)$$

Segundo a equação (46), o multiplicador de Lagrange $-e_k$ pode ser interpretado fisicamente como a energia de ionização de um elétron no orbital ϕ_k .

O procedimento acima, em que os mesmos orbitais foram usados para formar as funções de onda dos estados fundamental e ionizado, foi justificado matematicamente por Koopmans⁽¹²⁾ e, na prática, fornece melhores energias de ionização do que se fizermos um novo cálculo variacional para obter $\phi_k(2n-1)$, o que implica em obter a energia de ionização pela diferença entre dois números relativamente grandes. Uma explicação para isto foi dada por Mulliken⁽¹³⁾: no caso da aproximação Koopmans, como a energia de correlação do íon é menor em valor absoluto do que a da molécula neutra, o erro adicional cometido no íon, ao não se considerar a relaxação, é compensado.

II.4 - Aproximação LCAO

Encontradas as funções ϕ_i auto-consistentes, estaria solucionado o problema dos orbitais moleculares. No entanto, devido à ausência de simetria central, o problema ainda é extremamente complexo, tanto para moléculas pequenas como, com maior razão, para as moléculas de médio e grande porte que atraem o interesse da Química e da Biologia Molecular. Portanto, outra aproximação é feita, que consiste em expressar os MO como uma combinação linear de

orbitais atômicos (LCAO). Desta forma, torna-se possível utilizar funções monocêntricas. Os fundamentos da aproximação LCAO foram propostos desde a década de '20, e em 1951 Roothaan⁽⁵⁾ formalizou o método dentro do esquema auto-consistente Hartree-Fock.

Podemos justificar a aproximação LCAO de uma maneira simplificada. Vamos supor, por exemplo, o elétron no íon molecular H_2^+ ocupando um orbital molecular ϕ que é solução da equação

$$-\frac{1}{2} \nabla^2 \phi - \left(\frac{1}{r_a} + \frac{1}{r_b} \right) \phi = E \phi \quad (47)$$

sendo r_a e r_b as distâncias do elétron aos dois prótons A e B, respectivamente. No caso do elétron estar muito mais próximo do próton A, $1/r_a \gg 1/r_b$ e ϕ será aproximadamente uma solução χ_A da equação de Schrödinger para o átomo de hidrogênio. Raciocínio análogo pode ser feito no caso do elétron estar próximo de B. Portanto, uma solução razoável para ϕ nos casos intermediários pode ser

$$\phi = c_A \chi_A + c_B \chi_B \quad (48)$$

No caso específico do H_2^+ , $c_A = \pm c_B$ por simetria.

De modo geral definimos os LCAO-MO como

$$\phi_i = \sum_{p=1}^m \chi_p C_{pi} \quad (49)$$

onde os χ_p são orbitais atômicos normalizados, e os ϕ_i se referem a uma molécula de camadas fechadas; m é o número de orbitais atômicos na expansão ($m \geq n$, onde n é o número de orbitais moleculares ocupados) e os C_{pi} são os coeficientes da expansão LCAO. Os ϕ_i formam um conjunto ortonormal.

Para o que segue, é conveniente utilizar a nota
ção matricial seguinte:

$$\begin{aligned}
 [X] &= [x_1 x_2 \dots x_m] \\
 [C]_i &= \begin{bmatrix} c_{1i} \\ c_{2i} \\ \vdots \\ c_{mi} \end{bmatrix} \\
 [C] &= \begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} & \dots & c_{1n} \\ c_{21} & c_{22} & \dots & c_{2n} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ c_{m1} & c_{m2} & \dots & c_{mn} \end{bmatrix}
 \end{aligned} \tag{50}$$

No caso de um operador M qualquer, define-se a matriz [M] de ordem mxm e de elementos $M_{pq} = \langle x_p | M | x_q \rangle$; no caso particular do operador unidade, define-se a matriz [S] de elementos $S_{pq} = \langle x_p | x_q \rangle$, chamadas integrais de recobrimento.

Nesta notação, os elementos de matriz de interesse assumem a forma:

$$\begin{aligned}
 H_i &= \langle \phi_i | H | \phi_i \rangle = [C]_i^\dagger [H] [c]_i \\
 \langle \phi_i | \phi_j \rangle &= [c]_i^\dagger [S] [c]_j = \delta_{ij} \\
 J_{ij} &= \langle \phi_i | J_j | \phi_i \rangle = [c]_i^\dagger [J_j] [c]_i = [c]_j^\dagger [J_i] [c]_j \\
 K_{ij} &= \langle \phi_i | K_j | \phi_i \rangle = [c]_i^\dagger [K_j] [c]_i = [c]_j^\dagger [K_i] [c]_j
 \end{aligned} \tag{51}$$

Aplicando agora o método variacional à energia total, vem:

$$\delta E = 2 \sum_i \delta H_i + \sum_{i,j} (2\delta J_{ij} - \delta K_{ij}) \tag{52}$$

As variações sobre os orbitais moleculares serão feitas agora sobre os coeficientes C_{pi} , mantendo-se fixa a base. Usan

do um processo análogo ao desenvolvido na dedução das equações Hartree-Fock-Roothaan, obtemos:

$$\begin{aligned} \delta E = & 2 \sum_i \delta [c]_i^\dagger [H] [c]_i + 2 \sum_{i,j} \delta [c]_i^\dagger (2[J_j] - [K_j]) [c]_i \\ & + 2 \sum_i [c]_i^\dagger [H] \delta [c]_i + 2 \sum_{i,j} [c]_i^\dagger (2[J_j] - [K_j]) \delta [c]_i \end{aligned} \quad (53)$$

ou

$$\begin{aligned} \delta E = & 2 \sum_i \delta [c]_i^\dagger \{ [H] + \sum_j (2[J_j] - [K_j]) \} [c]_i \\ & + 2 \sum_i (\delta [c]_i^\dagger \{ [H] + \sum_j (2[J_j] - [K_j]) \} [c]_i)^* \end{aligned} \quad (54)$$

ou ainda

$$\begin{aligned} \delta E = & 2 \sum_i \delta [c]_i^\dagger \{ [H] + \sum_j (2[J_j] - [K_j]) \} [c]_i \\ & + 2 \sum_i \delta [c]_i^T \{ [H]^* + \sum_j (2[J_j]^* - [K_j]^*) \} [c]_i^* \end{aligned} \quad (55)$$

Pela definição do operador F, vem:

$$\delta E = 2 \sum_i \delta [c]_i^\dagger [F] [c]_i + 2 \sum_i \delta [c]_i^T [F]^* [c]_i^* \quad (56)$$

Associando às condições restritivas de ortonormalidade dos orbitais moleculares os multiplicadores de Lagrange e_{ji} podemos obter a seguinte expressão:

$$- 2 \sum_{ij} \delta [c]_i^\dagger [S] [c]_j e_{ji} - 2 \sum_{ij} \delta [c]_j^T [S]^* [c]_i^* e_{ji} = 0 \quad (57)$$

ou a equivalente:

$$- 2 \sum_{ij} \delta [c]_i^\dagger [S] [c]_j e_{ji} - 2 \sum_{ij} \delta [c]_i^T [S]^* [c]_j^* e_{ij} = 0 \quad (58)$$

A soma de (56) e (58) fornece, como condições si

multâneas para que a variação na energia seja nula:

$$[F] [c]_i = \sum_j [S] [c]_j e_{ji}$$

e (59)

$$[F]^* [c]^*_i = \sum_j [S]^* [c]^*_j e_{ij}$$

Analogamente à discussão da Seção II.3.a, sabemos que as equações (59) não são linearmente independentes e podemos escrever simplesmente

$$[F] [c] = [S] [c] [\epsilon] \quad (60)$$

onde $[\epsilon]$ é uma matriz hermitiana que pode ser diagonalizada para obtermos o sistema de equações

$$[F] [c]_i = e_i [S] [c]_i \quad (61)$$

(equações de Roothaan)

análogas às equações Hartree-Fock-Roothaan, e que, da mesma forma que estas últimas, são resolvidas por um processo iterativo. Após acharmos os $[c]_i$ de forma auto-consistente para os $2n$ elétrons do estado fundamental, teremos definido uma matriz F com a qual formularemos o problema de autovalores

$$([F] - [e] [S]) [c] = 0 \quad (62)$$

que tem como soluções os valores de e que anulam o determinante secular

$$| [F] - [e] [S] | = 0 \quad (63)$$

A cada e_i associa-se a energia de um elétron num LCAO-MO, pois vale aqui também a aproximação de Koopmans já que temos:

$$H_i + \sum_j (2J_{ij} - K_{ij}) = [C]_i^\dagger \{ [H] + \sum_j (2[J_j] - [K_j]) \} [C]_i$$

$$= [C]_i^\dagger [F] [C]_i = e_i [C]_i^\dagger [S] [C]_i = e_i \quad (64)$$

resultado igual à equação (39) do método geral e que leva ao resultado dado pela Eq. (46). Como as matrizes $[F]$ e $[S]$ são de dimensão $m \times m$, obtemos m valores para e , dos quais os n de menor energia são associados a orbitais ocupados que satisfazem às Eqs. (61). Se $m > n$, os $(m-n)$ níveis restantes são associados a orbitais virtuais que podem ser ocupados ao serem induzidas transições eletrônicas.

As Eqs. (61) podem ser desdobradas, usando-se as definições de $[F]$, $[S]$ e $[C]_i$, de modo a poderem ser escritas na forma:

$$\sum_{s=1}^m \langle \chi_r | F | \chi_s \rangle C_{si} = \sum_{s=1}^m e_i \langle \chi_r | \chi_s \rangle C_{si} = \sum_{s=1}^m e_i S_{rs} C_{si} \quad (65)$$

para todos os valores de r .

Pela definição de F , vem:

$$\sum_{s=1}^m \{ \langle \chi_r | H | \chi_s \rangle + \sum_{j=1}^n 2 \langle \chi_r | J_j | \chi_s \rangle - \sum_{j=1}^n \langle \chi_r | K_j | \chi_s \rangle \} C_{si} = \sum_{s=1}^m e_i S_{rs} C_{si} \quad (66)$$

O elemento de matriz $\langle \chi_r | H | \chi_s \rangle$ é puramente monoelétrônico - vamos chamá-lo \mathcal{H}_{rs} . O termo $\sum_{j=1}^n 2 \langle \chi_r | J_j | \chi_s \rangle$, pela definição do operador coulombiano J_j , fornece:

$$2 \sum_{j=1}^n \langle \chi_r(\mu) | \frac{|\int \phi_j^*(\nu) \phi_j(\nu) d\tau_\nu|}{r_{\mu\nu}} | \chi_s(\mu) \rangle =$$

$$= 2 \sum_{j=1}^n \sum_{t,u=1}^m \left[\frac{\int \chi_r^*(\mu) \chi_t^*(\nu) \chi_u(\nu) \chi_s(\mu)}{r_{\mu\nu}} d\tau_\mu d\tau_\nu \right]$$

$$\cdot c_{tj}^* c_{uj} = 2 \sum_{j=1}^n \sum_{t,u=1}^m [rs|tu] c_{tj}^* c_{uj} \quad (67)$$



$[rs|tu]$ é uma notação para a integral nas quatro funções atômicas; as funções atômicas r e s estão associadas as coordenadas do elétron μ e as funções t e u as do elétron ν .

Para o elemento de matriz do operador de troca, lembrando que

$$K_j(\mu)\phi_i(\mu) = \int \frac{\phi_j^*(\nu)\phi_i(\nu)}{r_{\mu\nu}} d\tau_\nu \phi_j(\mu) \quad (68)$$

obtemos

$$\begin{aligned} \sum_{s=1}^m \langle \chi_r | \sum_{j=1}^n K_j | \chi_s \rangle c_{si} &= \langle \chi_r(\mu) | \sum_{j=1}^n K_j(\mu) | \phi_i(\mu) \rangle = \\ &= \sum_{j=1}^n \iint \chi_r^*(\mu) \frac{\phi_j^*(\nu)\phi_i(\nu)}{r_{\mu\nu}} \phi_j(\mu) d\tau_\nu d\tau_\mu \\ &= \sum_{j=1}^n \sum_{s=1}^m \sum_{t,u=1}^m \left(\iint \chi_r^*(\mu)\chi_t^*(\nu)\chi_s(\nu)\chi_u(\mu) d\tau_\nu d\tau_\mu \right) c_{si} c_{tj}^* c_{uj} \end{aligned} \quad (69)$$

Portanto:

$$\sum_{j=1}^n \langle \chi_r | K_j | \chi_s \rangle = \sum_{j=1}^n \sum_{t,u=1}^m c_{tj}^* c_{uj} [r u | t s] \quad (70)$$

Voltando à expressão (63), vemos que ela pode ser escrita na forma:

$$\sum_{s=1}^m \left\{ \mathcal{H}_{rs} + \sum_{j=1}^n \sum_{t,u=1}^m c_{tj}^* c_{uj} (2[r s | t u] - [r u | t s]) \right\} c_{si} = \sum_{s=1}^m e_i S_{rs} c_{si} \quad (71)$$

Denominando F_{rs} o termo dentro dos colchetes, temos, para os m valores de r :

$$\sum_{s=1}^m (F_{rs} - e_i S_{rs}) c_{si} = 0 \quad (72)$$

que é outra maneira de expressar o sistema de equações (61).

As integrais envolvidas na expressão (71) são de dois tipos, monoelétrônicas (H_{rs} e S_{rs}) e bielettrônicas ($[rs|tu]$ e $[ru|ts]$). O cálculo das integrais H_{rs} e S_{rs} é simples, mas o das integrais bielettrônicas, que podem ser de 1 a 4 centros, envolve grandes dificuldades. Segundo a maneira pela qual é abordado o cálculo da estrutura eletrônica de uma molécula, dentro do desenvolvimento descrito, pode-se classificá-lo em duas categorias.

1) Cálculos não empíricos ou "ab initio". Num cálculo deste tipo, todas as integrais envolvidas são computadas, a partir de uma base escolhida de funções atômicas. A escolha desta base é feita levando-se em conta certos requisitos necessários, mais explicitamente, utilizam-se funções com comportamento assintótico adequado e em número não muito grande*. Funções atômicas muito adotadas são as do tipo Slater⁽¹⁴⁾ e combinações lineares de gaussianas⁽¹⁴⁾. O uso destas últimas facilita o cálculo das integrais, porém, como a convergência se torna mais lenta, o número de gaussianas tem que ser relativamente grande.

* Para se ter uma idéia da importância deste último requisito, vamos considerar uma base de m orbitais atômicos reais. O número de integrais do tipo H_{rs} e S_{rs} será $p = \frac{1}{2}m(m+1)$ e do tipo bielettrônico será $q = \frac{1}{2}p(p+1)$. Para $m = 40$, por exemplo, o número de integrais a serem calculadas será 336 610.

Grande número de cálculos "ab initio" já foi feito para moléculas pequenas. Com o aparecimento de computadores com memórias cada vez maiores e efetuando cálculos cada vez mais rapidamente, um número crescente de problemas referentes a moléculas médias tem sido abordado. No entanto, cada cálculo destes exige um tempo computacional muito grande e moléculas maiores, por exemplo, a maioria das envolvidas nos processos biológicos, estão por enquanto fora de seu alcance.

2) Cálculos semi-empíricos ou semi-quantitativos. Neste grupo estão incluídos todos os métodos que, embora baseados no formalismo de Roothaan, não pretendem aplicá-lo de maneira exata. As aproximações feitas podem ser em diversos níveis; na seção seguinte será dado um resumo de alguns dos principais métodos que tiveram origem nestas aproximações.

II.5 - Métodos LCAO Aproximados

Uma aproximação que pode ser feita em geral ao se abordar um problema de estrutura eletrônica é considerar somente um determinado grupo de elétrons, cujas propriedades se deseja estudar separadamente. A interação deste grupo de elétrons com os outros é considerada fraca, como é o caso quando ocupam regiões do espaço diferentes. No caso de moléculas orgânicas conjugadas, por exemplo, pode ser feito o cálculo da estrutura π somente. De forma mais ge -

ral, do conjunto de orbitais atômicos que vão formar os LCAO-MO, escolhe-se um grupo que é denominado "orbitais de valência", onde se acredita estarem os elétrons mais envolvidos no processo de formação das ligações químicas. Os orbitais mais internos formam o "core" do átomo, o qual, nesta aproximação, se supõe ser muito pouco modificado quando o átomo passa a fazer parte da molécula. Esta idéia, que é intuitiva na Química, pode ser fundamentada no formalismo auto-consistente, como será visto a seguir.

Vamos considerar de maneira geral dois grupos A e B de elétrons em que a interação entre os elétrons pertencentes ao grupo A e os elétrons do grupo B é fraca. A função de onda

$$\phi(1,2\dots N) = MA \left[\phi_{Aa}(1,2\dots N_A) \phi_{Bb}(N_A+1, N_A+2\dots N_A+N_B) \right] \quad (73)$$

em que ϕ_{Aa} e ϕ_{Bb} são funções que descrevem os elétrons dos grupos A e B nos estados a e b respectivamente, e podem, em princípio, descrever bem a correlação entre os elétrons de cada grupo, A é um operador que antissimetriza ϕ e M um fator de normalização, representa a solução exata para os elétrons no limite de interações nulas entre os grupos. No caso de interações fracas, ϕ representa uma boa aproximação. A função ϕ pode ser generalizada para um número qualquer de grupos.

É evidente que uma função determinantal para dois elétrons é um caso particular de função do tipo (73) no qual cada grupo consiste de somente um elétron descrito por um spin-orbital.

Podemos lidar com produtos de funções de grupo com a mesma facilidade que produtos de spinorbitais, com a condição de impormos certas condições de ortogonalidade ; estas são mais restritivas do que as impostas aos spinorbitais e têm a forma

$$\int \Phi_{Aa}^*(1, i, j, \dots) \Phi_{Bb}(1, k, \ell, \dots) d\tau_1 = 0 \quad (A \neq B) \quad (74)$$

Isto significa que o resultado da integração em qualquer variável (1) comum as duas funções de grupo deve ser identicamente nulo para qualquer valor das outras variáveis i, j, \dots e é evidentemente uma condição muito mais forte que a condição usual de ortonormalidade (Eq. (8a)) imposta às diferentes funções de estado permitidas para cada grupo. A Eq. (74) representa a condição de "forte ortogonalidade" (15) e não é tão estranha quanto pode parecer à primeira vista: se tivermos $m_A + m_B$ spinorbitais ortonormais, e construirmos um determinante Φ_{Aa} qualquer com os m_A primeiros e Φ_{Bb} qualquer com os m_B restantes, então Φ_{Aa} e Φ_{Bb} são forte ortogonais. De modo geral, se um conjunto de spinorbitais for dividido em subconjuntos desconexos, (isto é, não havendo spinorbitais em comum) funções construídas com quaisquer dois subconjuntos A, B, \dots, R, \dots satisfazão a condição de forte ortogonalidade.

A energia total relativa à função (73) é:

$$E = H_A + H_B + J_{AB} - K_{AB}$$

que pode ser subdividida em

$$E_{\text{eff}}^A = H_A + J_{AB} - K_{AB} \quad \text{e} \quad E_B = H_B \quad (75)$$

onde os elementos de matriz são agora definidos com as funções de grupo ϕ_A e ϕ_B . E_B é a energia que os eletrons do grupo B teriam no campo dos núcleos, na ausência dos eletrons de A; E_{eff}^A é a energia dos eletrons de A no campo efetivo criado pelos núcleos e pelos eletrons de B. É evidente que se pode inverter os papéis de A e B obtendo um resultado equivalente. Como a variação da função de onda de A não modifica E_B , isto significa que podemos otimizar a função inteira considerando um grupo de cada vez.

Trata-se então de tornar E_{eff}^A estacionária, sujeito à condição de normalização

$$\langle \phi_A | \phi_A \rangle = 1 \quad (76)$$

Supondo os eletrons descritos por spinorbitais, podemos definir os operadores J^B e K^B através de:

$$J^B(\mu)\psi_i(\mu) = \left[\sum_{j=1}^{N_B} \int \frac{\psi_j^B(\nu)\psi_j^B(\nu)}{r_{\mu\nu}} d\tau_\nu \right] \psi_i(\mu) \quad (77)$$

e

$$K^B(\mu)\psi_i(\mu) = \left[\sum_{j=1}^{N_B} \int \frac{\psi_j^B(\nu)\psi_i(\nu)}{r_{\mu\nu}} d\tau_\nu \right] \psi_j^B(\mu) \quad (78)$$

este último podendo ser escrito na forma equivalente

$$K^B(\mu)\psi_i(\mu) = \left[\sum_{\nu=1}^{N_B} \int \frac{\psi_j^B(\nu)\psi_i(\nu)d\tau_\nu \psi_j^B(\mu)\psi_i^*(\mu)}{r_{\mu\nu} \psi_i^*(\mu)\psi_i(\mu)} \right] \psi_i(\mu) \quad (79)$$

multiplicando-se e dividindo-se por $\psi_i^*(\mu)\psi_i(\mu)$. Desta forma, podemos interpretar J^B como a soma dos potenciais gerados pelas densidades de carga $\psi_j^B(\nu)\psi_j^B(\nu)$ dos N_B eletrons

do grupo B; K^B é a soma dos potenciais de correlação de troca⁽¹⁶⁾.

Com estas definições, podemos escrever os elementos de matriz J_{AB} e K_{AB} na forma

$$J_{AB} = \langle \Phi_A | \sum_{\mu=1}^{N_A} J^B(\mu) | \Phi_A \rangle \quad (80)$$

e

$$K_{AB} = \langle \Phi_A | \sum_{\mu=1}^{N_A} K^B(\mu) | \Phi_A \rangle \quad (81)$$

sendo J^B e K^B os potenciais efetivos "coulombiano" e "de troca" gerados por todos os eletrons do grupo B, sentidos pelo eletron (μ).

Através desta formulação, os eletrons do grupo A se comportam como se estivessem cada um no campo criado pela Hamiltoniana monoelétrica

$$H_{eff}^A = H + J^B - K^B \quad (82)$$

Temos então

$$E_{eff}^A = \langle \Phi_A | \mathcal{H}_{eff}^A | \Phi_A \rangle \quad (83)$$

onde

$$\mathcal{H}_{eff}^A = \sum_{\mu=1}^{N_A} H_{eff}^A(\mu) + \sum_{\mu < \nu = 1}^{N_A} 1/r_{\mu\nu} \quad (84)$$

A otimização da função do grupo A se transforma, então, num problema a N_A eletrons.

A aproximação feita ao se considerar somente os eletrons de valência significa então que estamos supondo que estes se movem no campo efetivo dos núcleos e dos eletrons do "core". Esta aproximação será ruim na medida em que os eletrons dos dois grupos não estiverem ocupando regiões do

espaço bastante afastadas, pois a correlação entre eles é, neste caso, mal representada.

Se utilizarmos esta aproximação no método LCAO - MO, o termo \mathcal{H}_{rs} da Eq. (71) é substituído por \mathcal{H}_{rs}^{core} , pois o operador monoelétrônico H, que contém os termos de energia cinética e potencial para os elétrons no campo dos núcleos, é substituído por H^{core} o operador efetivo equivalente para os elétrons no campo dos núcleos e dos elétrons do "core".

II.5.a - Métodos Semi-Quantitativos

Chamaremos métodos semi-quantitativos os que são provenientes de aproximações feitas nas equações de Roothaan (71); são portanto métodos cuja origem teórica é perfeitamente clara. Serão dadas a seguir de maneira sucinta, as formulações de alguns destes métodos.

Dois métodos representativos deste grupo, que foram e são ainda extensivamente usados em estudos de problemas moleculares, são o ZDO e o CNDO.

A formulação original do método ZDO ("zero differential overlap")⁽¹⁷⁾, feito para calcular a estrutura eletrônica π de moléculas orgânicas, consiste no método LCAO de Roothaan (Eq. (71)) em que foram feitas as seguintes aproximações:

1) $S_{rs} = \delta_{rs}$. Ou seja, a base de orbitais atômicos é considerada ortonormal. (Note-se que, neste caso, cada átomo contribui com um só orbital atômico para formar o sistema π).

2) A densidade de carga $\chi_r \chi_s$ é considerada nula para $r \neq s$. Esta suposição é consistente com a primeira aproximação e resulta na segunda aproximação, que é feita sobre as integrais bieletrônicas

$$[ab|cd] = \delta_{ab} \delta_{cd} [aa|cc]$$

ou seja, sã as integrais a um ou dois centros são calculadas.

3) H_{rs}^{core} ($r \neq s$) = 0 a não ser que r e s sejam átomos vizinhos. Com estas aproximações, obtemos para os elementos de matriz diagonais:

$$\begin{aligned} F_{rr} &= H_{rr}^{\text{core}} + \sum_{u,t=1}^m \sum_{j=1}^n 2c_{jt}^* c_{ju} [rr|tu] - \frac{1}{2} \sum_{u,t=1}^m \sum_{j=1}^n 2c_{jt}^* c_{ju} [ru|tr] \\ &= H_{rr}^{\text{core}} + \sum_{t=1}^m \sum_{j=1}^n 2|c_{jt}|^2 [rr|tt] - \frac{1}{2} \sum_{j=1}^n 2|c_{jr}|^2 [rr|rr] \\ &= H_{rr}^{\text{core}} + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^n 2|c_{jr}|^2 [rr|rr] + \sum_{t \neq r=1}^m \sum_{j=1}^n 2|c_{jt}|^2 [rr|tt] \end{aligned} \quad (85)$$

e

$$F_{rs} = H_{rs}^{\text{core}} + \sum_{j=1}^n 2c_{js}^* c_{jr} \left\{ -\frac{1}{2} [rr|ss] \right\} \quad (r \neq s) \quad (86)$$

O método CNDO ("complete neglect of differential overlap")⁽¹⁸⁾ é uma extensão deste método para quaisquer orbitais de valência. Portanto, cada átomo pode contribuir com mais de um orbital atômico.

A formulação do método como originalmente foi proposto é baseada nas seguintes aproximações:

1) $S_{rs} = \delta_{rs}$. Isto ocorre automaticamente se χ_r

e χ_s são centrados no mesmo átomo. Para átomos diferentes, as integrais entre todos os orbitais de valência são consideradas nulas.

2) As integrais a dois eletrons são aproximadas por:

$$[ab|cd] = \delta_{ab} \delta_{cd} [aa|cc]$$

Esta aproximação é consistente com a primeira; no entanto, ela é mais drástica do que no método ZDO pois certas integrais monocêntricas, por exemplo, $[x_r^A x_s^A | x_r^A x_s^A]$ em que x_r e x_s estão centrados no átomo A, são desprezadas também.

3) A aproximação (2) não é consistente com a invariância da função de onda e das energias dos orbitais moleculares com respeito a uma transformação ortogonal ou unitária na base dos orbitais atômicos (por exemplo, hibridização)^(18a). Este problema não surge no método ZDO. Para ultrapassar esta inconsistência faz-se a terceira aproximação que é supor

$$\left[x_a^A x_a^A | x_c^C x_c^C \right] = J_{AC}$$

para quaisquer x_a e x_c centrados nos átomos A e C. J_{AC} representa a interação média da densidade eletrônica $x_a^A x_a^A$ centrada em A com $x_c^C x_c^C$, centrada em C.

4) As integrais monoelétrônicas H_{rs}^{core} são aproximadas por:

$$H_{rr}^{core} = U_{rr} - \sum_{B \neq A} V_{AB} \quad (r \text{ no átomo A})$$

$$H_{rs}^{core} = 0 \quad (r \neq s, \text{ no mesmo átomo})$$

$$H_{rs}^{\text{core}} = \beta_{rs} = \beta_{AB}^0 S_{rs} \quad (r \text{ e } s \text{ em } \bar{\text{átomos}} \text{ diferentes e vizinhos})$$

onde

$$U_{rr} = \langle \chi_r | -\frac{1}{2} \nabla^2 - V_A | \chi_r \rangle$$

(V_A é o potencial efetivo gerado pelo núcleo do átomo A e seu "core");

$$V_{AB} = \langle \chi_r | V_B | \chi_r \rangle$$

e β_{AB}^0 é determinado empiricamente.

Os elementos de matriz de F ficam então reduzidos à forma:

$$F_{rr} = U_{rr} + (P_{AA} - \frac{1}{2} P_{rr}) J_{AA} + \sum_{B \neq A}^{N_a} (P_{BB} J_{AB} - V_{AB}) \quad (87)$$

$$F_{rs} = \beta_{AB}^0 S_{rs} - \frac{1}{2} P_{rs} J_{AB} \quad (r \neq s) \quad (88)$$

para χ_r centrado no átomo A e χ_s centrado em B; N_a é o número de átomos e $P_{rr} = 2 \sum_{j=1}^n |c_{jr}|^2$; $P_{rs} = 2 \sum_{j=1}^n c_{jr}^* c_{js}$; $P_{AA} = \sum_r P_{rr}$, a soma sendo feita sobre os orbitais ocupados do átomo A.

O método CNDO tem sido aplicado inclusive a complexos de metais de transição⁽¹⁹⁾.

II.5.b - Métodos Semi-Empíricos

São denominados métodos semi-empíricos aqueles em que a Hamiltoniana do sistema é uma Hamiltoniana efetiva não explicitada. Os elementos de matriz desta Hamiltoniana, que surgem ao se resolver as equações seculares, são determinados empiricamente.

Os métodos semi-empíricos são frequentemente denominados métodos "tipo Hückel" ou "Hückel estendidos", pois o primeiro método deste tipo foi proposto por Hückel⁽²⁰⁾ para os elétrons π de moléculas orgânicas. Embora a proposta inicial fosse essencialmente intuitiva, podemos enquadrar os métodos semi-empíricos no formalismo Hartree-Fock-Roothaan⁽²¹⁾. No entanto, é preciso ter em mente que as tentativas de dedução dos parâmetros a partir da teoria "ab initio" têm um valor principalmente estético*. Os métodos tipo Hückel são modelos "ad hoc", cujo sucesso em suprir informações sobre a natureza das ligações químicas deve ser julgado de maneira mais indutiva do que dedutiva, isto é, pela consideração de um número grande de resultados obtidos.

O método de Hückel define os orbitais moleculares como uma combinação linear de orbitais atômicos.

$$\phi = \sum_r c_r \chi_r \quad (89)$$

A cada orbital molecular corresponde uma energia e , valor médio da Hamiltoniana efetiva dos elétrons π , H_{eff}^π . A aplicação do método variacional fornece as equações seculares, (com o auxílio da condição de normalização $\langle \phi_i | \phi_i \rangle = 1$)

$$\sum_r c_r (H_{rs} - e S_{rs}) = 0 \quad (90)$$

onde $H_{rs} = \langle \chi_r | H_{\text{eff}}^\pi | \chi_s \rangle$ e $S_{rs} = \langle \chi_r | \chi_s \rangle$

* Ver, por exemplo, T.L. Gilbert em "Sigma Molecular Orbital Theory", eds. O. Sinanoglu e K.B. Wiberg, Yale University Press, N.Haven (1970).

e o determinante secular $|H_{rs} - e S_{rs}| = 0$. A solução destes fornece os níveis de energia e os orbitais moleculares correspondentes.

Para o cálculo dos MO e dos níveis de energia dos eletrons, faz-se uso das seguintes aproximações:

1) $S_{rs} = \delta_{rs}$

2) Os elementos diagonais H_{rr} são chamados "integrais coulombianas" e são supostas iguais para todos os orbitais atômicos (orbitais 2p do carbono)

$$H_{rr} = \langle \chi_r | H_{\text{eff}}^{\pi} | \chi_r \rangle = \alpha \quad (91)$$

3) Os elementos não-diagonais são considerados diferentes de zero apenas para átomos vizinhos, e constantes para todas as ligações carbono-carbono; são chamados "integrais de troca".

$$H_{rs} = \langle \chi_r | H_{\text{eff}}^{\pi} | \chi_s \rangle = \beta \quad (r \neq s) \quad (92)$$

α e β são parâmetros empíricos, e vão depender do tipo de propriedade estudada. Intuitivamente, podemos esperar que α dependa essencialmente da natureza do átomo e β da natureza da ligação.

A formulação de Hückel pode ser estendida a quaisquer eletrons de valência, gerando os chamados métodos "Hückel estendidos" ou "Hückel tridimensionais"⁽²²⁾. Um destes é o método Wolfsberg-Helmholz⁽²³⁾, proposto para complexos de metais de transição. A formulação original de Hückel é mantida, isto é, valem as equações (89) e (90),

substituindo-se a hamiltoniana efetiva π pela hamiltoniana dos eletrons de valência. No entanto, este método é melhor nos seguintes aspectos:

1) As integrais de recobrimento S_{rs} são todas calculadas de maneira exata, a partir da base dada de orbitais atômicos, e entre todos os átomos. Isto é importante já que estas integrais refletem o quanto os átomos estão envolvidos para formar as ligações.

2) Os termos não diagonais H_{rs} são calculados entre todos os átomos.

3) H_{rr} e H_{rs} são determinados através de aproximações; no entanto, estas aproximações podem ter um fundamento teórico ou pelo menos intuitivo.

4) Todos os eletrons de valência são considerados.

Esta formulação "ad hoc" pode ser enquadrada no formalismo Hartree-Fock-Roothaan, se identificarmos a sua Hamiltoniana efetiva não especificada H_{eff} com o operador Hartree-Fock F , para os eletrons de valência considerados. Neste caso, identificamos as equações seculares (90) com as equações (72). Para a energia total E_V daqueles eletrons, supondo um sistema de camadas fechadas, temos:

$$E_V = 2 \sum_{i=1}^n H_i^{core} + \sum_{i,j}^n (2J_{ij} - K_{ij})^V \quad (93)$$

onde H_i^{core} representa a energia de um eletron em ϕ_i^V (orbital de valência) no campo médio dos núcleos e dos eletrons do "core". De acordo com a Eq. (40), podemos escrever:

$$E_V = \sum_{i=1}^n (H_i^{\text{core}} + e_i) = \sum_i \langle \phi_i^V | H^{\text{core}} + F^V | \phi_i^V \rangle \quad (94)$$

Como por definição:

$$F^V = H^{\text{core}} + \sum_{j=1}^n (2J_{ij} - K_{ij})^V = H^{\text{core}} + G^V \quad (95)$$

pode-se obter

$$E_V = 2 \sum_{i=1}^n e_i - \sum_i \langle \phi_i^V | G^V | \phi_i^V \rangle \quad (96)$$

Se considerarmos o termo $-\sum_i \langle \phi_i^V | G^V | \phi_i^V \rangle$ como constante para todos os estados possíveis de uma molécula, a parte relevante da energia total será a soma das energias e_i

$$E_V = 2 \sum_{i=1}^n e_i + C \quad (97)$$

No caso de um estado fundamental de camadas abertas, temos:

$$E_V = \sum_{i=1}^n n_i e_i + C \quad (98)$$

onde n_i é o número de ocupação (0, 1 ou 2) do orbital ϕ_i .

É fácil ver que esta formulação da energia total implica em que a energia de uma transição eletrônica, passando o elétron de um estado em que ele ocupa o orbital ϕ_i para outro em que ele ocupa ϕ_j é dada por

$$\Delta E = \epsilon_j - \epsilon_i \quad (99)$$

desprezando-se a relaxação eletrônica ao se passar de um estado a outro.

Estas aproximações para a energia total e energia de transição são as efetivamente usadas nos métodos

semi-empíricos.

II.5.c - Método Semi-Empírico SCCC-MO

Balhausen e Gray⁽²⁴⁾, baseados no método Wolfsberg-Helmholz, elaboraram um método denominado SCCC-MO ("self-consistent charge and configuration molecular orbitals"). Este método mantém as características principais do método Wolfsberg-Helmholz, porém introduz alguns refinamentos no cálculo. O principal deles é um tipo de auto-consistência que, embora introduzida de maneira um tanto artificial, tem uma lógica bastante razoável e conduz a melhores resultados que o método Wolfsberg-Helmholz simples. Como o método SCCC-MO foi usado nos cálculos semi-empíricos apresentados nesta tese, sua descrição será dada a seguir, com mais detalhe.

O método destina-se a complexos de metais de transição em que o metal ocupa a posição central. Como estes complexos apresentam em geral simetria bastante alta, (as mais comuns sendo octaédrica, tetraédrica, tetragonal e C_{4v}), a teoria de grupos se torna particularmente útil.

Vamos chamar R uma operação do grupo de simetria do complexo considerado, e $[X]$ o conjunto de orbitais atômicos que vão formar os LCAO-MO. A transformação de $[X]$ através de R será

$$R[X] = [X] [A]_R \quad (100)$$

em que $[A]_R$ é uma matriz unitária. O conjunto $\{[A]_R\}$ de todas as operações do grupo forma uma representação redutível -

vel deste grupo. A representação $[A]_R$ pode ser reduzida se for encontrada uma matriz unitária $[U]$ tal que se obtivermos

$$[B]_R = [U]^\dagger [A]_R [U] \quad (101)$$

$[B]_R$ é uma matriz em blocos

$$[B]_R = \begin{vmatrix} [B]_R^{(1)} & 0 & \dots & 0 \\ 0 & [B]_R^{(2)} & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & [B]_R^{(n)} \end{vmatrix} \quad (102)$$

em que $[B]_R^{(p)}$ é uma matriz quadrada de mesma dimensão para qualquer operação R. Estas matrizes fornecem representações irredutíveis para o grupo.

Os orbitais transformados (orbitais de simetria ou orbitais adaptados à simetria)

$$[\sigma] = [\chi] [U] \quad (103)$$

fornecem uma base para a representação reduzida $[B]_R$, ou seja, se transformam segundo esta representação

$$R[\sigma] = [\sigma] [B]_R \quad (104)$$

Como $[B]_R$ é uma matriz em blocos, os orbitais de simetria estarão divididos em conjuntos, cada conjunto estando associado a uma representação irredutível do grupo.

Como definimos antes os elementos de matriz $M_{pq} = \langle \chi_p | M | \chi_q \rangle$ podemos definir agora $M_{pq}^\sigma = \langle \sigma_p | M | \sigma_q \rangle$. As matrizes $[M]$ e $[M]^\sigma$ estão relacionadas por

$$[M]^\sigma = [U]^\dagger [M] [U] \quad (105)$$

Definindo

$$[c]_i^\sigma = [U]^\dagger [c]_i \quad (106)$$

cada orbital molecular ϕ_i é agora

$$\phi_i = [X] [c]_i = [\sigma] [c]_i^\sigma \quad (107)$$

o que permite escrever as equações seculares (62) e o determinante secular (63) como

$$[F]^\sigma [c]^\sigma = e [s]^\sigma [c]^\sigma \quad (108)$$

e

$$| ([F]^\sigma - e[S]^\sigma) | = 0$$

Se M é um operador totalmente simétrico (caso do operador F e operador unidade), as condições para que os elementos de matriz M_{pq}^σ não sejam nulos são:

1) σ_p e σ_q devem pertencer à mesma representação irredutível.

2) Se σ_p e σ_q pertencerem a uma representação de dimensão $m > 1$, então um conjunto de orbitais de simetria desta espécie se transforma como os vetores de base num espaço m -dimensional. Neste caso, σ_p e σ_q devem se transformar como o mesmo vetor de base e M_{pq} terá o mesmo valor para σ_p e σ_q se transformando segundo qualquer dos vetores.

É evidente que estas restrições significam uma grande simplificação. Podemos ter, no lugar de um só determinante secular envolvendo todos os orbitais atômicos considerados, um número n de determinantes seculares, de muito menor dimensão, cada um relativo a uma representação irredutível do grupo de simetria. Os orbitais moleculares en

contrados estarão classificados segundo estas representações irredutíveis.

Obviamente, para um sistema de coordenadas em que a origem está colocada no metal, nenhuma operação do grupo de simetria vai misturar os orbitais do metal com os orbitais dos ligantes. Portanto, num orbital molecular $\phi = \sum_k C_k \sigma_k$, os σ_k serão combinações lineares simetrizadas de orbitais atômicos centrados nos ligantes ou no metal. As relações $\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij}$ e $\langle \sigma_k | \sigma_k \rangle = 1$ são obedecidas.

As integrais $\langle \sigma_k | \sigma_\ell \rangle$ serão chamadas agora "integrais de recobrimento de grupo" $G_{k\ell}$. Estas podem ser expressas em função de integrais de recobrimento diatômicas S_{ab} "standard" (24) e são calculadas de maneira exata. O recobrimento entre orbitais atômicos situados nos ligantes é também levado em conta.

Com o uso de orbitais simetrizados o determinante secular e as equações seculares tomam agora a forma

$$|F_{k\ell} - e G_{k\ell}| = 0 \quad (109)$$

e

$$\sum_k C_k (F_{k\ell} - e G_{k\ell}) = 0 \quad (110)$$

onde os elementos de matriz são agora calculados com os orbitais de simetria.

Resta apenas descrever a maneira pela qual são estimados os elementos de matriz do operador F . Como em todos os métodos "tipo Hückel", o operador efetivo F não é especificado, e seus elementos de matriz são estimados empiricamente. No entanto, estas estimativas são fundamen-

tadas, como veremos a seguir.

Podemos ter dois tipos de elementos de matriz do operador F , entre mesmos orbitais de simetria e entre orbitais de simetria diferentes. Vamos discutí-los separadamente.

1) Os elementos não diagonais podem ser estimados com base na sugestão de Mulliken⁽²⁵⁾ de que para uma função definida na região entre dois centros e simétrica em relação ao seu ponto médio temos

$$\int \chi_a f \chi_b d\tau = \frac{1}{2} \int \chi_a \chi_b d\tau \left[\int f \chi_a \chi_a d\tau + \int f \chi_b \chi_b d\tau \right] \quad (111)$$

onde χ_a e χ_b são a mesma função centradas diferentemente.

Assim, Wolfsberg e Helmholtz sugeriram a aproximação

$$F_{rs} = \langle \chi_r | F | \chi_s \rangle = K \frac{S_{rs}}{2} \left[\langle \chi_r | F | \chi_r \rangle + \langle \chi_s | F | \chi_s \rangle \right] \quad (112)$$

para o elemento de matriz F entre dois orbitais atômicos diferentes (centrados ou não no mesmo átomo) ou

$$F_{k\ell} = K \frac{G_{k\ell}}{2} \left[\langle \sigma_k | F | \sigma_k \rangle + \langle \sigma_\ell | F | \sigma_\ell \rangle \right] \quad (113)$$

para os elementos de matriz entre orbitais de simetria, onde K é um parâmetro ajustável.

Ballhausen e Gray⁽²⁶⁾ sugeriram uma aproximação semelhante em que

$$F_{rs} = -\mathcal{F} S_{rs} \left[\langle \chi_r | F | \chi_r \rangle \langle \chi_s | F | \chi_s \rangle \right]^{1/2} \quad (114)$$

ou

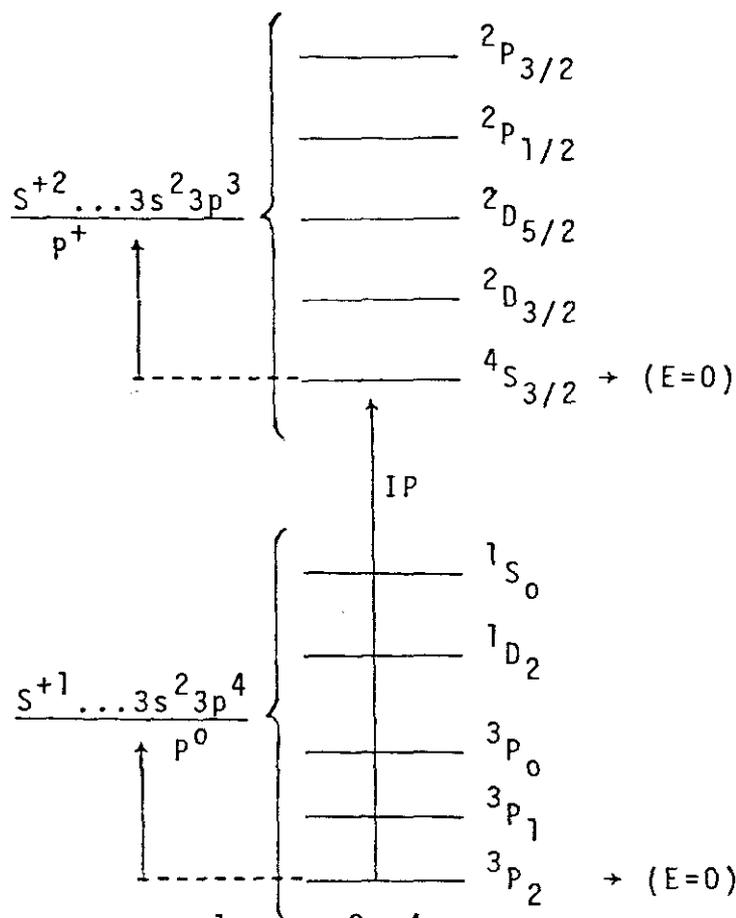
$$F_{k\ell} = -\mathcal{F} G_{k\ell} \left[\langle \sigma_k | F | \sigma_k \rangle \langle \sigma_\ell | F | \sigma_\ell \rangle \right]^{1/2} \quad (115)$$

onde \mathcal{F} é um parâmetro ajustável. Estas duas aproximações são as mais usadas no método SCCC-MO, embora existam outras⁽²⁷⁾. Elas supõem uma dependência linear das integrais de troca na integral de recobrimento, o que é razoável. A dependência na média das integrais coulombianas é também intuitiva.

2) Os elementos de matriz do tipo $\langle \chi_r | F | \chi_r \rangle$, dentro do conceito de "operador efetivo", representam a energia de um elétron no orbital atômico χ_r no campo efetivo ou campo médio gerado pelos núcleos e outros elétrons do complexo. No entanto, para um elétron em χ_r a contribuição maior para este campo efetivo é dada pelo núcleo e pelos outros elétrons do átomo onde está centrada χ_r . Portanto, uma aproximação razoável para estes elementos de matriz seria dada por $\langle \chi_r | F | \chi_r \rangle = - \text{VSIE}$ do elétron considerado. A VSIE ("valence state ionization energy")^{*} significa a energia necessária para remover um elétron de um orbital dado de um átomo numa configuração dada; pode ser determinada através de dados experimentais (espectro ótico e potenciais de ionização do átomo). Por exemplo, a remoção de um elétron 3p do ion S^{+1} na configuração $\dots 3s^2 3p^4$ origina S^{+2} na configuração $\dots 3s^2 3p^3$. A VSIE deste processo é a VSIE do elétron 3p na configuração $\dots 3s^2 3p^4$. Ela pode ser determinada combinando-se as energias médias calculadas a partir dos níveis originários das configurações fundamental e ex-

^{*} As VSIE são denominadas também VOIP ("valence orbital ionization potential"), VSIP ("valence state ionization potential") ou VOIE ("valence orbital ionization energy").

citada (níveis aqui significando um estado caracterizado por um conjunto L, S e J) com o potencial de ionização experimental (IP); este se refere à diferença de energia entre os níveis fundamentais oriundos das duas configurações. Para o exemplo dado, o esquema qualitativo seguinte ilustra o que foi dito:



Logo, $VSIE(3p, S^{+1}, \dots, 3s^2 3p^4) = IP - P^0 + P^+$.

As energias dos níveis podem ser obtidas das tabelas de Moore⁽²⁸⁾.

Para os elementos de matriz $\langle \sigma_k | F | \sigma_k \rangle$, é preciso levar em conta que o recobrimento entre orbitais atômicos situados em ligantes diferentes é diferente de zero. Para um orbital de simetria dos ligantes

$$\sigma_k = N_k \sum_{\alpha} a_{k\alpha} \chi_{k\alpha} \quad (116)$$

sendo os χ_{α} orbitais equivalentes por simetria, e N_k um

fator de normalização, temos:

$$F_{kk} = \langle \sigma_k | F | \sigma_k \rangle = N_k^2 \sum_{\alpha} \sum_{\beta} a_{k\alpha} a_{k\beta} \langle \chi_{k\alpha} | F | \chi_{k\beta} \rangle$$

$$= N_k^2 \left[\sum_{\alpha} a_{k\alpha}^2 \langle \chi_{k\alpha} | F | \chi_{k\alpha} \rangle + \sum_{\alpha \neq \beta} a_{k\alpha} a_{k\beta} \langle \chi_{k\alpha} | F | \chi_{k\beta} \rangle \right] \quad (117)$$

Usando (114), podemos aproximar:

$$\langle \chi_{k\alpha} | F | \chi_{k\beta} \rangle = \mathcal{F} \left[\langle \chi_{k\alpha} | F | \chi_{k\alpha} \rangle \langle \chi_{k\beta} | F | \chi_{k\beta} \rangle \right]^{1/2} S_{k\alpha, k\beta}$$

$$= \mathcal{F} \langle \chi_{k\alpha} | F | \chi_{k\alpha} \rangle S_{k\alpha, k\beta} \quad (118)$$

pois $\chi_{k\alpha}$ e $\chi_{k\beta}$ são os mesmos orbitais centrados diferentemente. Então:

$$F_{kk} = N_k^2 \langle \chi_{k\alpha} | F | \chi_{k\alpha} \rangle \left[\sum_{\alpha} a_{k\alpha}^2 + \mathcal{F} \sum_{\alpha \neq \beta} a_{k\alpha} a_{k\beta} S_{k\alpha, k\beta} \right] \quad (119)$$

como

$$N_k^2 = \left(\sum_{\alpha} a_{k\alpha}^2 + \sum_{\alpha \neq \beta} a_{k\alpha} a_{k\beta} S_{k\alpha, k\beta} \right)^{-1} \quad (120)$$

substituímos (120) em (119) obtendo:

$$F_{kk} = \langle \chi_{k\alpha} | F | \chi_{k\alpha} \rangle \frac{\left[\sum_{\alpha} a_{k\alpha}^2 + \mathcal{F} \sum_{\alpha \neq \beta} a_{k\alpha} a_{k\beta} S_{k\alpha, k\beta} \right]}{\left[\sum_{\alpha} a_{k\alpha}^2 + \sum_{\alpha \neq \beta} a_{k\alpha} a_{k\beta} S_{k\alpha, k\beta} \right]} \quad (121)$$

O fator que multiplica $\langle \chi_{k\alpha} | F | \chi_{k\alpha} \rangle$ é chamado correção de recobrimento ligante-ligante.

Um desenvolvimento análogo mostra que para os elementos de matriz $F_{k\ell}$:

$$F_{k\ell} = \langle \sigma_k | F | \sigma_{\ell} \rangle = \mathcal{F} \left[\langle \chi_{k\alpha} | F | \chi_{k\alpha} \rangle \langle \chi_{\ell\beta} | F | \chi_{\ell\beta} \rangle \right]^{1/2} G_{k\ell}$$

$$(122)$$

Para os elementos de matriz diagonais dos ligantes, usa-se a VSIE do átomo ou ion na configuração fundamental. No entanto, para o metal verifica-se que as VSIE são fortemente dependentes da carga e da configuração. Como não se pode dizer a priori qual a carga e configuração do átomo do metal no complexo, ("átomo no complexo", naturalmente, em sentido aproximado) procura-se obter uma maneira de determinar a VSIE para qualquer carga e configuração.

A dependência das VSIE na carga pode ser obtida calculando-se a VSIE do átomo em diferentes estados de ionização. Bash, Viste e Gray⁽²⁹⁾ fizeram isto para os elementos da primeira série de transição. Estes dados podem ser ajustados quadraticamente, obtendo-se a relação:

$$VSIE(q) = Aq^2 + Bq + C \quad (123)$$

onde q é carga do átomo em questão.

A dependência da VSIE na configuração é dada por equações do tipo (123) para várias configurações.

Pode ocorrer que o metal no átomo tenha carga e configuração fracionárias. Neste caso, obtêm-se a VSIE correta por interpolação, o que pode ser entendido mais facilmente através de um exemplo.

Consideremos o cálculo da VSIE do orbital 3d do cromo na configuração $\dots 3d^{5.0} 4s^{0.1} 4p^{0.2}$. A carga é dada por

$$q = 6 - (5.0 + 0.1 + 0.2) = 0.7$$

Se dispusermos dos seguintes dados em kK (1000cm^{-1}):

$$1) 3d \text{ VSIE}(\dots 3d^n) = 14.75q^2 + 74.75q + 35.1$$

$$2) 3d \text{ VSIE}(\dots 3d^{n-1} 4s) = 9.75q^2 + 95.95q + 57.9$$

$$3) 3d \text{ VSIE}(\dots 3d^{n-1} 4p) = 9.74q^2 + 96.95q + 67.7$$

obtemos os VSIE 3d para $q=0.7$ (94.65kK para a configuração (1), 129.84kK para (2) e 140.34kK para (3)). Supondo agora a relação

$$\dots 3d^{5.0} 4s^{0.1} 4p^{0.2} = a(\dots 3d^{5.3}) + b(\dots 3d^{4.3} 4s) + c(\dots 3d^{4.3} 4p)$$

podemos obter a, b e c através de

$$5.3a + 4.3b + 4.3c = 5.0$$

$$b = 0.1$$

$$c = 0.2$$

o que fornece $a = 0.7$, $b = 0.1$ e $c = 0.2$.

A VSIE procurada será então

$$3d \text{ VSIE}(\dots 3d^{5.0} 4s^{0.1} 4p^{0.2}) = \\ = \left[(0.7)(94.65) + (0.1)(129.84) + (0.2)(140.34) \right] \text{ kK.}$$

A questão agora é: como definir carga e configuração de um átomo num complexo, a partir de um cálculo de orbitais moleculares? Para fazer isto recorre-se geralmente ao conceito de "populações" de Mulliken⁽³⁰⁾ para orbitais moleculares na aproximação LCAO.

Suponhamos um orbital molecular de uma molécula biatômica

$$\phi = c_r \chi_r + c_s \chi_s \quad (124)$$

em que χ_r e χ_s são orbitais atômicos dos dois átomos k e l envolvidos, e os coeficientes c_r e c_s são reais. Se este orbital é ocupado por N elétrons, esta população pode ser di-

vidida em 3 subpopulações cuja distribuição espacial é dada pelos 3 termos de

$$N\phi^2 = Nc_r^2(\chi_r)^2 + 2Nc_r c_s S_{rs} (\chi_r \chi_s / S_{rs}) + Nc_s^2(\chi_s)^2 \quad (125)$$

Integrando (125) em todo espaço, obtemos, já que ϕ , χ_r e χ_s são normalizados:

$$N = Nc_r^2 + 2Nc_r c_s S_{rs} + Nc_s^2 \quad (126)$$

Em (126), os termos Nc_r^2 e Nc_s^2 são chamados "populações parciais atômicas" e $2Nc_r c_s S_{rs}$ é chamada "população de recobrimento". Conforme uma imagem feita por Mulliken, estas 3 populações podem ser comparadas com as populações de duas cidades e a de um subúrbio comum localizado entre elas.

Generalizando as equações (124) e (126) para um orbital molecular formado por vários orbitais atômicos χ_r em vários átomos k , temos:

$$\phi_i = \sum_{r(k)} c_{ir(k)} \chi_{r(k)} \quad (127)$$

e

$$N(i) = N(i) \sum_{r(k)} c_{ir(k)}^2 + 2N(i) \sum_{\ell > k} c_{ir(k)} c_{is(\ell)} S_{r(k)s(\ell)} \quad (128)$$

Vamos agora definir "população total atômica" $N(k)$ e $N(\ell)$ dos átomos k e ℓ no caso do orbital molecular definido em (124). Dividindo a população de recobrimento igualmente entre os dois átomos, temos:

$$N(k) = N(c_r^2 + c_r c_s S_{rs}) \quad (129)$$

e

$$N(\ell) = N(c_r c_s S_{rs} + c_s^2) \quad (130)$$

No caso geral (127), temos para a população do orbital χ_r do átomo k no MO ϕ_i :

$$N(i, r(k)) = N(i) c_{ir(k)} \left(c_{ir(k)} + \sum_{\ell \neq k} c_{is(\ell)} S_{r(k)s(\ell)} \right) \quad (131)$$

A população total no átomo k no MO ϕ_i é:

$$N(i, k) = \sum_r N(i, r(k)) \quad (132)$$

A população total no átomo k é:

$$N(k) = \sum_i N(i, k) \quad (133)$$

A população total no orbital atômico $\chi_{r(k)}$ é:

$$N(r(k)) = \sum_i N(i, r(k)) \quad (134)$$

e $N = \sum_{r(k)} N(r(k))$ dá a população total eletrônica. Podemos, usando $r(k)$ estes conceitos, definir a "carga" do metal num complexo como a diferença entre o número de eletrons que teria o metal neutro e sua população total $N(k)^*$.

Desta forma podemos obter uma carga e configuração auto consistentes para o metal. Partindo de uma carga e configuração iniciais, obtemos os VSIE para o metal e

* Com estes conceitos de populações podemos classificar um orbital molecular LCAO ϕ_i em "ligante" (quando a sua população total de recobrimento

$$\sum_{r(k)} S_{r(k)s(\ell)}^{2N(i)c_{r(k)}^2 c_{is(\ell)}^2 S_{r(k)s(\ell)}} \quad (k \neq \ell)$$

for > 0), "antiligante" (quando for < 0) ou "não ligante" (quando for $= 0$).

calculamos os orbitais moleculares para o complexo. Com estes, através de uma análise de populações de Mulliken, obtemos nova carga e configuração para o metal. A configuração será dada pelos $N(r_{(k)})$ de cada orbital de valência do metal. Calculamos as VSIE para esta nova carga e configuração, e com estas determinamos os elementos de matriz diagonais e não diagonais relativos ao metal. Este processo iterativo é repetido até que, dentro da aproximação desejada, a carga e configuração do metal sejam as mesmas para duas iterações sucessivas.

O método descrito (SCCC-MO), assim como os outros métodos "tipo Hückel", apesar de serem criticados por sua formulação intuitiva e por apresentarem parâmetros empíricos ajustáveis, foram e são ainda usados com grande frequência. Um motivo óbvio para esta popularidade é a simplicidade dos cálculos envolvidos, em relação aos métodos de melhor fundamento teórico. Um outro motivo, menos óbvio mas também importante, é que estes métodos fornecem uma estrutura simples através da qual se pode correlacionar mais facilmente o formalismo da Mecânica Quântica aos conceitos químicos intuitivos.

BIBLIOGRAFIA

- 1 - M. Born e J.R. Oppenheimer, Annalen Phys., 84, 457 (1927).
- 2 - a. W.Heitler e F. London, Z. Physik, 44, 455 (1927).
b. J.C.Slater, Phys.Revs. 37, 481 (1931); 38, 1109 (1931).
c. L.Pauling, J. Am.Chem.Soc., 53, 1367, 3225 (1931); 54, 988 3570 (1932).
d. C.A.Coulson, "Valence", Oxford University Press, Oxford (1952), caps. 5 e 6.
- 3 - a. R.S. Mulliken, Phys. Revs., 32, 186 (1928); 32, 761 (1928); 41, 49 (1932); J. Chim. Phys., 46, 497, 675 (1949).
b. F. Hund, Z. Physik, 51, 759 (1928); 73, 1 (1931).
c. C.A. Coulson, "Valence", Oxford University Press, Oxford (1952), caps. 4 e 6.
d. R.McWeeny e B.T.Sutcliffe, "Methods of Molecular Quantum Mechanics", Academic Press, London (1969), cap.5.
- 4 - J.C.Slater, "Quantum Theory of Atomic Structure", McGraw Hill, N.York (1960).
- 5 - C.C.J. Roothaan, Rev. Mod. Phys., 23, 69 (1951).
- 6 - F.L. Pilar, "Elementary Quantum Chemistry", McGraw-Hill, N. York (1968), pg. 280.
- 7 - Referência (6), pgs. 278 e 290.
- 8 - R.E.Watson e A.J.Freeman, "Hartree-Fock Theory of Electric and Magnetic Hyperfine Interactions in Atoms and Magnetic Compounds", em "Hyperfine Interactions", ed.A. J.Freeman e R.B.Frankel, Academic Press, N.York (1967).
- 9 - ver, por ex., E.A.Hylleraas, em "Advances in Quantum Chemistry", 1, 1 (1964).
- 10 - Ref. (3d), Cap. 7.
- 11 - Ref. (3d), Cap 3.

- 12 - T.A.Koopmans, *Physica*, 1, 104 (1933).
- 13 - G.Berthier, "Chimie Quantique", apostila, Universidade de Paris (1967).
- 14 - S.P.McGlynn, L.G.Vanquickenborne, M.Kinoshita e D. G. Carroll, "Introduction to Applied Quantum Chemistry", Holt, Rinehart e Winston, Inc., N.York (1972), cap.1, seção 6.
- 15 - a. R.G.Parr, F.O. Ellison e P.G. Lykos, *J. Chem.Phys.* 24, 1106 (1956).
b. Referência (3d), Cap. 7.
- 16 - J.C. Slater, "Quantum Theory of Molecules and Solids", vol. 4, McGraw-Hill, N.York (1974), Cap. 1.
- 17 - a. R.Pariser e R.G.Parr, *J.Chem.Phys.*, 21,466, 767 (1953).
b. J.A.Pople, *Trans.Far.Soc.*, 49, 1375 (1953).
- 18 - a. J.A.Pople,D.P.Santry e G.A.Segal, *J.Chem. Phys.*,43 S129 (1965).
b. J.A.Pople e G.A.Segal, *J.Chem.Phys.*,43,S136 (1965).
c. J.A.Pople e G.A.Segal, *J.Chem.Phys.*,44,3289 (1966).
- 19 - J.P.Dahl e C.J.Ballhausen, "Molecular Orbital Theories of Inorganic Complexes", em "Advances In Quantum Chemistry", Ed. Per-Olov Löwdin, Academic Press, N. York (1968).
- 20 - a. E.Hückel, *Z.Physik*, 70, 204 (1931); 76, 628 (1932).
b. A.Streitwieser,Jr., "Molecular Orbital Theory for Organic Chemists", J. Wiley and Sons,Inc.,N. York (1961).
c. J.D. Roberts, "Notes on Molecular Orbital Calculations", W.A.Benjamin, Inc., N.York (1961).
- 21 - M.D.Newton, F.P.Boer e W.N.Lipscomb, *J.Am. Chem. Soc.*, 88, 2353 (1966).
- 22 - R.Hoffmann, *J. Chem. Phys.*, 39, 1397 (1963).
- 23 - M.Wolfsberg e L.Helmholz, *J.Chem.Phys.*,20, 837 (1952).

- 24 - Ref. (14), Cap. 2.
- 25 - R.S.Mulliken, J.Chem.Phys., 46, 497 (1949).
- 26 - C.J.Ballhausen e H.B.Gray, "Molecular Orbital Theory", W.A.Benjamin, Inc., N.York (1965), Cap. 8.
- 27 - C.J.Ballhausen e H.B.Gray, "Electronic Structures of Metal Complexes", em "Coordination Chemistry", Vol.1, Ed. A.E. Martell (ACS monograf), Van Nostrand, N. York (1971).
- 28 - C.Moore, "Atomic Energy Levels", Vols. I, II e III , National Bureau of Standards, Washington, D.C.(1949), (1952) e (1958).
- 29 - H.Basch, A.Viste e H.B.Gray, J.Chem.Phys., 44, 10(1966).
- 30 - R.S.Mulliken, J.Chem.Phys., 23, 1833 (1955).

CAPÍTULO III

ESTRUTURA ELETRÔNICA, ESPECTROS ÓTICOS E INTERAÇÕES

HIPERFINAS DE COMPLEXOS DE RUTÊNIO

III.1 - Introdução

Entre os metais de transição do segundo período, o rutênio apresenta um interesse especial dada sua grande capacidade de formar complexos. Estes complexos são de natureza fortemente covalente, o que é evidenciado por apresentarem configuração do tipo spin fraco^(1,2).

Ao formar complexos, o Ru interage com os ligantes através de ligações σ e π . Por meio destas ligações, o metal pode receber elétrons. Por outro lado, se os ligantes possuírem um orbital π^* (antiligante) de baixa energia, este poderá interagir com os orbitais do metal; através desta interação, o orbital π^* dos ligantes poderá se popular, despopulando os orbitais d do metal⁽³⁾. Exemplos de ligantes deste tipo são CN, CO e, principalmente, NO, este último presente em vários complexos de Ru sintetizados.

Estes mecanismos, de natureza bastante complexa, são evidenciados através das propriedades físicas e químicas destes complexos. A espectroscopia ótica, que pode dar informações sobre a estrutura eletrônica⁽⁴⁾, e a espectroscopia Mössbauer, que fornece dados sobre a natureza das ligações químicas nos complexos através de interações hiper-

finas⁽⁵⁾, são técnicas particularmente úteis para esta finalidade.

A interpretação dos espectros óticos e interações hiperfinas Mössbauer de complexos exige um conhecimento de sua estrutura eletrônica. Devido à grande complexidade destas moléculas, cálculos de Orbitais Moleculares do tipo "ab initio" são quase proibitivos. No entanto, cálculos semi-empíricos com o método SCCC descrito no Cap. II, que permitem uma grande simplificação dos métodos computacionais, forneceram resultados bastante satisfatórios na determinação da estrutura eletrônica e na interpretação dos espectros óticos de vários complexos de metais de transição⁽⁶⁾.

Neste Capítulo, serão apresentados os resultados de cálculos de Orbitais Moleculares de complexos de rutênio, feitos com o método SCCC. Os complexos estudados foram $[\text{Ru}(\text{CN})_6]^{-4}$, $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{+2}$, $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{+3}$, $[\text{Ru}(\text{CN})_5\text{NO}]^{-2}$, $[\text{RuCl}_5\text{NO}]^{-2}$ e $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{NO}]^{+3}$.

Deve-se considerar que a determinação da estrutura eletrônica de complexos por métodos semi-empíricos envolve aproximações que tornam difícil se esperar que tais cálculos sejam adequados para descrever interações tão pequenas como as interações hiperfinas. Por outro lado, seria interessante verificar se resultados de cálculos semi-empíricos obtidos de maneira a descrever adequadamente uma outra propriedade molecular, por exemplo transições eletrônicas, podem ser úteis na interpretação de tais interações. Com este objetivo, escolheram-se os parâmetros empíricos

usados nos cálculos de maneira a reproduzir as energias das transições eletrônicas medidas experimentalmente por espectroscopia ótica dos complexos em solução. As populações eletrônicas obtidas desta forma foram usadas para interpretar os deslocamentos isoméricos e desdobramentos quadrupolares Mössbauer.

III.2 - Detalhes dos Cálculos; Níveis de Energia e Populações

III.2.a - $[\text{Ru}(\text{CN})_6]^{-4}$

Para o $[\text{Ru}(\text{CN})_6]^{-4}$, como para todos os ions complexos de rutênio estudados, foi usado o sistema de coordenadas apresentado na Fig. 1. Os orbitais de valência usados foram 4d, 5s e 5p para o rutênio e os orbitais: σ de mais alta energia, π_x , π_y (ligantes), π_x^* e π_y^* (antiligantes) para os ions cianeto. O orbital σ de cada ligante localiza-se no eixo z do sistema de coordenadas local, e os orbitais π_x e π_y nos eixos x e y respectivamente. Pelos métodos usuais da Teoria de Grupos, obtêm-se os orbitais de simetria do metal e dos ligantes, que se transformam segundo as representações irredutíveis do grupo de simetria octaédrica O_h . Estas funções, que vão formar os orbitais moleculares, encontram-se na Tabela 1.

Com os orbitais de simetria, foram calculadas as integrais de recobrimento de grupo $G_{k\ell}$ (definidas no Cap.

II). Como, na ocasião em que foram feitos estes cálculos, não foram encontrados dados obtidos por difração de raios-X sobre as distâncias interatômicas neste complexo, estas foram estimadas como sendo 1.95 \AA para Ru-C e 1.16 \AA para C-N. A estimativa da distância metal-ligante foi feita

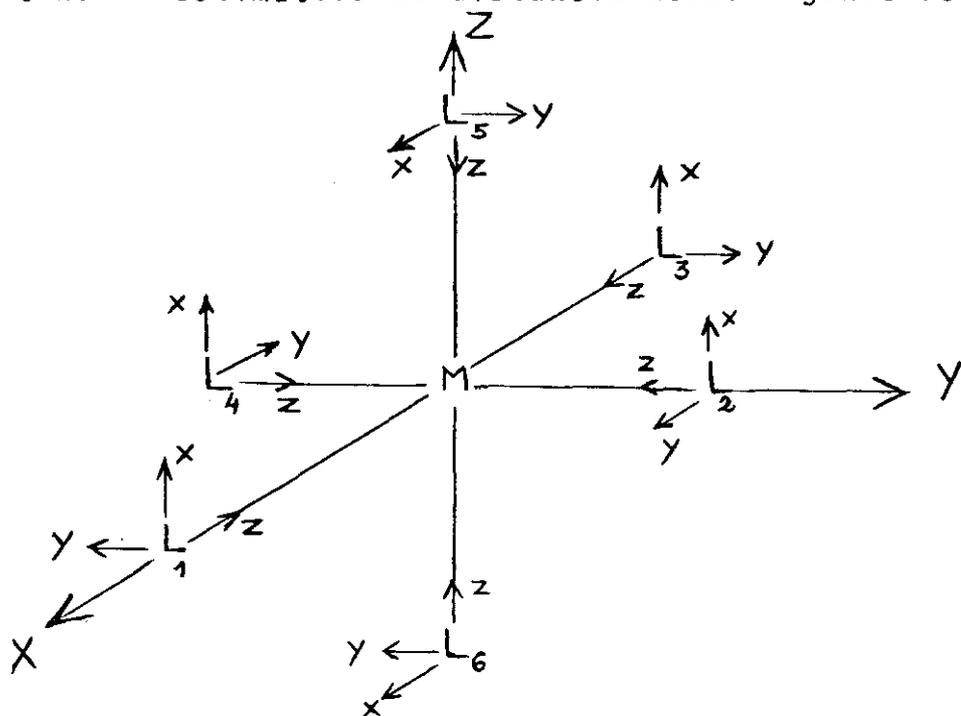


Figura 1

Sistema de coordenadas (M = metal, L = ligante)

por interpolação de valores conhecidos para complexos análogos de Cr, Mo, Mn e Fe⁽⁷⁾; quanto aos ligantes, é de se esperar que ela se mantenha aproximadamente constante em complexos de estrutura eletrônica análoga, usando-se, portanto, o valor⁽⁸⁾ C-N = 1.16 \AA do $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$, onde o Fe, como o Ru, apresenta configuração d^6 .

As integrais de recobrimento de grupo foram calculadas de maneira exata, usando-se funções atômicas analíticas para calcular as integrais atômicas "standard", nas

TABELA 1

ORBITAIS DE SIMETRIA PARA O ION $[\text{Ru}(\text{CN})_6]^{-4}$

Representação irreduzível	Orbitais do metal	Orbitais dos ligantes (normalizados)
a_{1g}	5s	$\frac{1}{\sqrt{6}} (\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4 + \sigma_5 + \sigma_6)$
e_g	$4d_{x^2-y^2}$	$\frac{1}{2} (\sigma_1 - \sigma_2 + \sigma_3 - \sigma_4)$
	$4d_z^2$	$\frac{1}{2\sqrt{3}} (2\sigma_5 + 2\sigma_6 - \sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_3 - \sigma_4)$
t_{1u}	5p _x	$\frac{1}{\sqrt{2}} (\sigma_1 - \sigma_3)$
		$\frac{1}{2} (\pi_2^y - \pi_4^y + \pi_5^x + \pi_6^x)$
		$\frac{1}{2} (\pi_2^{y*} - \pi_4^{y*} + \pi_5^{x*} + \pi_6^{x*})$
	5p _y	$\frac{1}{\sqrt{2}} (\sigma_2 - \sigma_4)$
		$-\frac{1}{2} (\pi_1^y - \pi_3^y - \pi_5^y + \pi_6^y)$
		$-\frac{1}{2} (\pi_1^{y*} - \pi_3^{y*} - \pi_5^{y*} + \pi_6^{y*})$
5p _z	$\frac{1}{\sqrt{2}} (\sigma_5 - \sigma_6)$	
	$\frac{1}{2} (\pi_1^x + \pi_2^x + \pi_3^x + \pi_4^x)$	
	$\frac{1}{2} (\pi_1^{x*} + \pi_2^{x*} + \pi_3^{x*} + \pi_4^{x*})$	
	$\frac{1}{2} (\pi_1^x - \pi_3^x + \pi_5^y - \pi_6^x)$	
t_{2g}	$4d_{xz}$	$\frac{1}{2} (\pi_1^{x*} - \pi_3^{x*} + \pi_5^{x*} - \pi_6^{x*})$

$$4d_{xy} \quad - \frac{1}{2}(\pi_1^y - \pi_2^y + \pi_3^y - \pi_4^y)$$

$$- \frac{1}{2}(\pi_1^{y*} - \pi_2^{y*} + \pi_3^{y*} - \pi_4^{y*})$$

$$4d_{yz} \quad \frac{1}{2}(\pi_2^x - \pi_4^x + \pi_5^y + \pi_6^y)$$

$$\frac{1}{2}(\pi_2^{x*} - \pi_4^{x*} + \pi_5^{y*} + \pi_6^{y*})$$

t_{1g}

$$\frac{1}{2}(\pi_1^x - \pi_3^x - \pi_5^x + \pi_6^x)$$

$$\frac{1}{2}(\pi_1^{x*} - \pi_3^{x*} - \pi_5^{x*} + \pi_6^{x*})$$

$$- \frac{1}{2}(\pi_2^x - \pi_5^y - \pi_4^x - \pi_6^y)$$

$$- \frac{1}{2}(\pi_2^{x*} - \pi_5^{y*} - \pi_4^{x*} - \pi_6^{y*})$$

$$\frac{1}{2}(\pi_1^y + \pi_2^y + \pi_3^y + \pi_4^y)$$

$$\frac{1}{2}(\pi_1^{y*} + \pi_2^{y*} + \pi_3^{y*} + \pi_4^{y*})$$

t_{2u}

$$\frac{1}{2}(\pi_2^y - \pi_5^x - \pi_4^y - \pi_6^x)$$

$$\frac{1}{2}(\pi_2^{y*} - \pi_5^{x*} - \pi_4^{y*} - \pi_6^{x*})$$

$$- \frac{1}{2}(\pi_3^y + \pi_6^y - \pi_1^y - \pi_5^y)$$

$$- \frac{1}{2}(\pi_3^{y*} + \pi_6^{y*} - \pi_1^{y*} - \pi_5^{y*})$$

$$\frac{1}{2}(\pi_1^x - \pi_2^x + \pi_3^x - \pi_4^x)$$

$$\frac{1}{2}(\pi_1^{x*} - \pi_2^{x*} + \pi_3^{x*} - \pi_4^{x*})$$

quais elas são convertidas*.

As funções moleculares LCAO usadas para os cianetos foram as da referência (9), obtidas através de um cálculo tipo Wolfsberg-Helmholz. As funções atômicas para o C e N que formam estes orbitais são as chamadas "duplo- ζ " de Clementi⁽¹⁰⁾. Estas funções são obtidas considerando-se para um orbital atômico $\phi_{i\lambda\alpha}$ a expansão

$$\phi_{i\lambda\alpha} = \sum_p \chi_{p\lambda\alpha} C_{i\lambda p} \quad (1)$$

onde $\chi_{p\lambda\alpha}$ são orbitais "tipo Slater", ou seja:

$$\chi_{p\lambda\alpha}(r, \theta, \phi) = R_{\lambda p}(r) Y_{\lambda\alpha}(\theta, \phi) \quad (2)$$

e

$$R_{\lambda p} = \left[(2n_{\lambda p})! \right]^{-1/2} (2\zeta_{\lambda p})^{n_{\lambda p} + \frac{1}{2}} r^{n_{\lambda p} - 1} e^{-\zeta_{\lambda p} r} \quad (3)$$

e onde $Y_{\lambda\alpha}(\theta, \phi)$ são harmônicos esféricos normalizados na forma complexa. λ é um índice que indica a simetria (corresponde ao número quântico ℓ), α distingue entre os diferentes membros de um conjunto degenerado que se transforma de acordo com λ , e p classifica as funções de base que se transformam como λ . Os coeficientes $C_{i\lambda p}$ são otimizados pelo processo Hartree-Fock-Roothaan para se obter a energia mínima, os expoentes ζ são escolhidos por um processo de

*

Todos os cálculos de integrais de recobrimento de grupo apresentados nesta tese foram feitos com o programa BEV5, obtido do California Institute of Technology. O programa foi testado reproduzindo-se resultados encontrados na literatura para complexos semelhantes.

tentativas, também no sentido de minimizar a energia.

As funções atômicas usadas para o rutênio foram as obtidas por H. Basch e H. B. Gray⁽¹¹⁾, que utilizaram uma base ortonormal de orbitais "tipo Slater". Os coeficientes da expansão são determinados ortogonalizando-se as funções de mesmo l e n diferentes, e os expoentes ζ são determinados de modo a ajustar as funções analíticas às funções numéricas correspondentes obtidas pelo método Hermann Skilman Hartree-Fock-Slater⁽¹²⁾, por um processo de mínimos quadrados.

Na Tabela 2 encontram-se as funções atômicas usadas para Ru, C e N, assim como os orbitais moleculares para o ion cianeto.

As integrais de recobrimento de grupo obtidas foram usadas para calcular os elementos não diagonais $F_{k\ell}$ da matriz da Hamiltoniana, segundo a equação (122) do Cap. II.

TABELA 2

ORBITAIS ATÔMICOS DO RUTÊNIO ^(a)						
	4d ^(b)		5s ^(c)		5p ^(c)	
	ζ	C	ζ	C	ζ	C
n=1			43.573	0.0244		
n=2			16.304	-0.0887	19.957	-0.0492
n=3	10.072	-0.2986	8.087	0.2250	9.441	0.1432
n=4	5.378 2.303	0.5573 0.6642	4.223	-0.4876	4.673	-0.3423
n=5			2.078	1.0879	2.043	1.0467

a) carga do metal + 1

b) configuração 4d⁷

c) configuração 4d⁵5s¹5p¹

TABELA 2 (cont.)

ORBITAIS ATÔMICOS DO C (a) E N (b)									
	2s(C)		2p(C)		2s(N)		2p(N)		C
	ζ	C	ζ	C	ζ	C	ζ	C	
n = 1	5.2309 7.96897	-0.27176 -0.01555			6.11863 8.93843	0.81179 0.19639			
n = 2	1.16782 1.82031	0.27368 0.78907	1.25572 2.72625	0.80168 2.26048	1.39327 2.22157	0.00108 -0.00018	1.50585 3.26741	0.78256 0.28321	
a) átomo neutro; configuração $1s^2 2s^2 2p^2$ (3P)									
b) átomo neutro; configuração $1s^2 2s^2 2p^3$ (4S)									
ORBITAIS MOLECULARES DO CN									
σ	:	0.34700(2S _C) + 0.70020(2P _C) + 0.17760(2S _N) - 0.66346(2P _N)							
π	:	0.52245(2P _C) + 0.68215(2P _N)							
π^*	:	0.93985(2P _C) - 0.83121(2P _N)							

Para o cálculo dos elementos de matriz F_{kk} e $F_{k\ell}$ é necessário também o conhecimento das VSIE do rutênio em várias cargas e configurações, e das energias dos orbitais do CN usados. As VSIE do rutênio foram obtidas da ref.(13), para os orbitais 4d, 5s e 5p em várias cargas e configurações. Estes dados foram obtidos pelos autores de (13) a partir de dados espectroscópicos, da maneira descrita no Cap. II. As energias dos orbitais do CN, necessárias para formar os elementos de matriz diagonais segundo a Eq. (121) do Cap. II, que são mantidos constantes durante o processo iterativo, foram obtidas através de seus potenciais de ionização e transições óticas⁽⁹⁾, já que representam a energia de um elétron nos orbitais σ , π de mais alta energia e π^* de energia mais baixa do ion CN^- . A Tabela 3 reúne estes dados.

TABELA 3

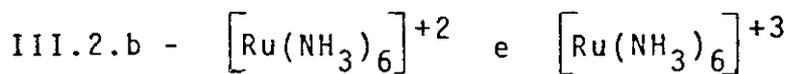
Energias dos Orbitais do Ru e CN (em 1000 cm^{-1})	
Ru ^(a) 4d:	- 81.27
5s:	- 63.91
5p:	- 23.31
CN σ :	- 112.9
π :	- 122.0
π^* :	- 30.0

a) após convergência da carga e configuração no ion $[\text{Ru}(\text{CN})_6]^{-4}$

Após a obtenção destes dados, as matrizes de energia de cada representação irredutível foram diagonalizadas a partir de uma carga e configuração dada para o metal. Após uma análise de populações de Mulliken, obteve-se nova

carga e configuração, repetindo-se o processo até haver convergência na carga e configuração a menos de 0.0005^* .

A Figura 2 mostra o esquema de energias dos orbitais moleculares do ion $[\text{Ru}(\text{CN})_6]^{-4}$, com os 42 eletrons de valência na configuração fundamental de spin fraco. A Tabela 4 dá as populações obtidas para este ion complexo nos diversos orbitais moleculares. Os valores dos parâmetros empíricos \mathcal{F} (Eq. 122 do Cap. II) usados foram: \mathcal{F}_σ (metal-ligante) = 2.3, outros $\mathcal{F} = 2.0$. O valor $\mathcal{F} = 2.0$ é o originalmente proposto por Wolfsberg e Helmholz (ver Cap.II).

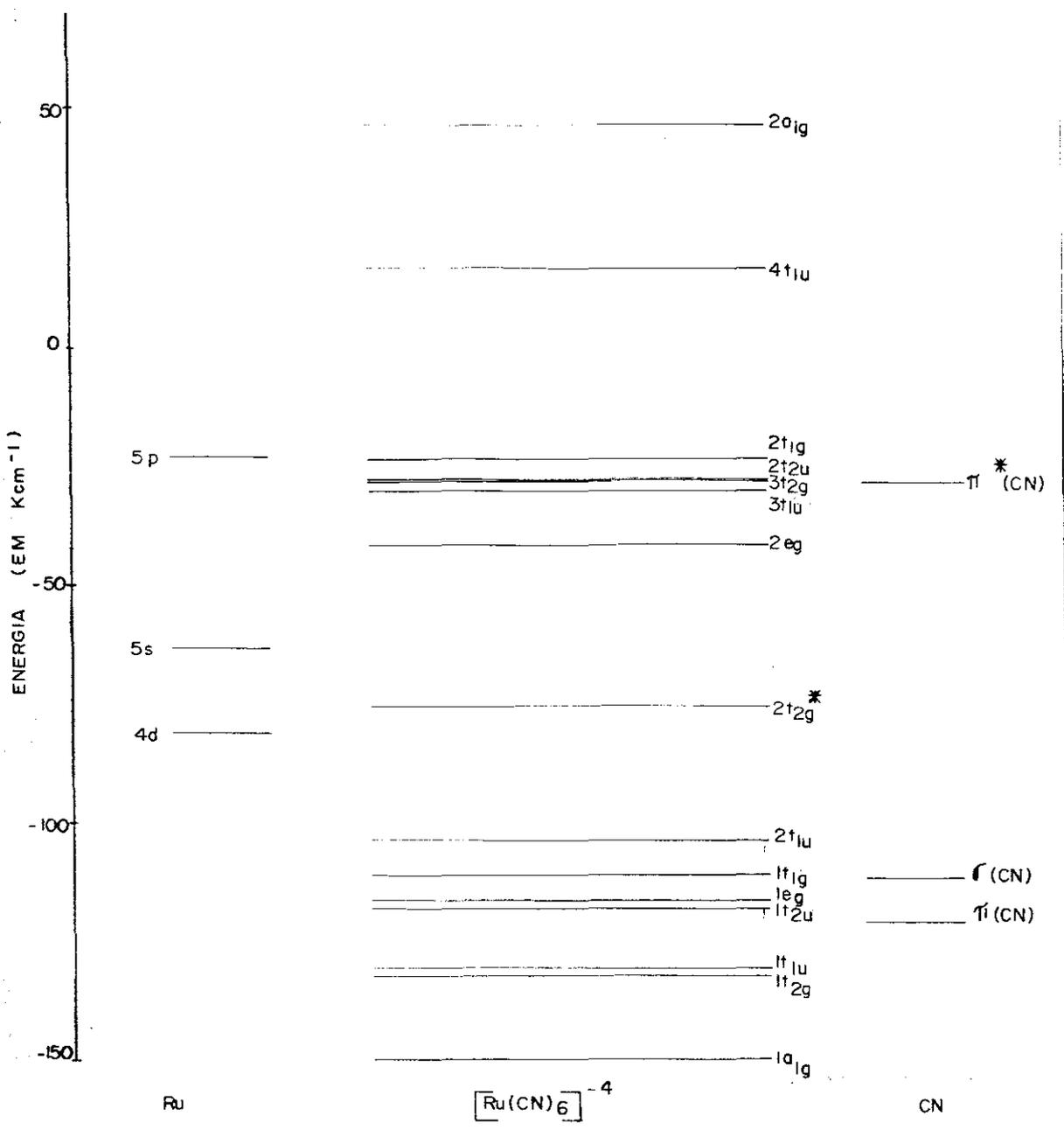
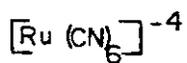


Para o cálculo dos Orbitais Moleculares destes ions, foi necessário, devido a dificuldades de cálculo, fazer uma aproximação que diz respeito aos ligantes: somente as funções do nitrogênio foram consideradas nas funções de onda do NH_3 . Esta aproximação se justifica em parte pela diferença de eletro-negatividade entre o nitrogênio e o hidrogênio.

Os complexos foram ambos considerados octaédricos, com a distância Ru-N igual a 2.10 \AA , obtida de medidas de Raios-X em complexos de amônia⁽¹⁴⁾. Os orbitais de valência usados foram 4d, 5s e 5p para o rutênio e 2s, 2p_x, 2p_y e 2p_z para o nitrogênio. Os orbitais de simetria usados estão na Tabela 5. Para cálculo das integrais de reco-

* Todos os cálculos de energias e funções de onda desta tese foram feitos com o programa VARIF3, obtido do California Institute of Technology e testado com cálculos publicados na literatura.

FIGURA 2
ENERGIAS DOS ORBITAIS MOLECULARES DO ION



* ÚLTIMO ORBITAL OCUPADO, COM 6 ELETRONS

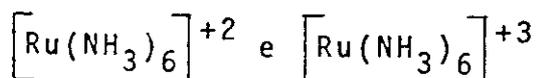
TABELA 4

POPULAÇÕES PARCIAIS DOS ORBITAIS MOLECULARES DO ION $[\text{Ru}(\text{CN})_6]^{-4(a)}$						
	4d(Ru)	5s(Ru)	5p(Ru)	$\sigma(\text{CN})$	$\pi(\text{CN})$	$\pi^*(\text{CN})$
1 a_{1g}		0.195		0.805		
1 t_{2g}	0.059				0.944	-0.002
1 t_{1u}			-0.029	0.196	0.833	0.001
1 t_{2u}					1.000	0.000
1 e_g	0.391			0.609		
1 t_{1g}					0.998	0.002
2 t_{1u}			0.022	0.795	0.183	0.000
2 t_{2g}	0.921				0.057	0.022
2 e_g	0.609			0.391		
3 t_{1u}			0.037	0.002	-0.001	0.961
3 t_{2g}	0.020				0.000	0.980
2 t_{2u}					0.000	1.000
2 t_{1g}					0.002	0.998
4 t_{1u}			0.969	0.008	-0.015	0.038
2 a_{1g}		0.805		0.195		

a) Referidas a 1 eletron.

TABELA 5

ORBITAIS DE SIMETRIA PARA OS IONS



Representação Irredutível	Orbitais do Metal	Orbitais dos Ligantes (normalizados)
a_{1g}	5s	$\frac{1}{\sqrt{6}}(2s_1+2s_2+2s_3+2s_4+2s_5+2s_6)$ $\frac{1}{\sqrt{6}}(2p_1^z+2p_2^z+2p_3^z+2p_4^z+2p_5^z+2p_6^z)$
e_g	$4d_{x^2-y^2}$	$\frac{1}{2}(2s_1 - 2s_2 + 2s_3 - 2s_4)$ $\frac{1}{2}(2p_1^z - 2p_2^z + 2p_3^z - 2p_4^z)$
t_{1u}	$5p_x$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(2s_1 - 2s_3)$ $\frac{1}{\sqrt{2}}(2p_1^z - 2p_3^z)$ $\frac{1}{2}(2p_2^y - 2p_4^y + 2p_5^x + 2p_6^x)$
t_{2g}	$4d_{xz}$	$\frac{1}{2}(2p_1^x - 2p_3^x + 2p_5^x - 2p_6^x)$
t_{1g}		$\frac{1}{2}(2p_1^x - 2p_3^x - 2p_5^x + 2p_6^x)$
t_{2u}		$\frac{1}{2}(2p_2^y - 2p_4^y - 2p_5^x - 2p_6^x)$

brimento de grupo, usaram-se as funções para o Ru e N das na Tabela 2.

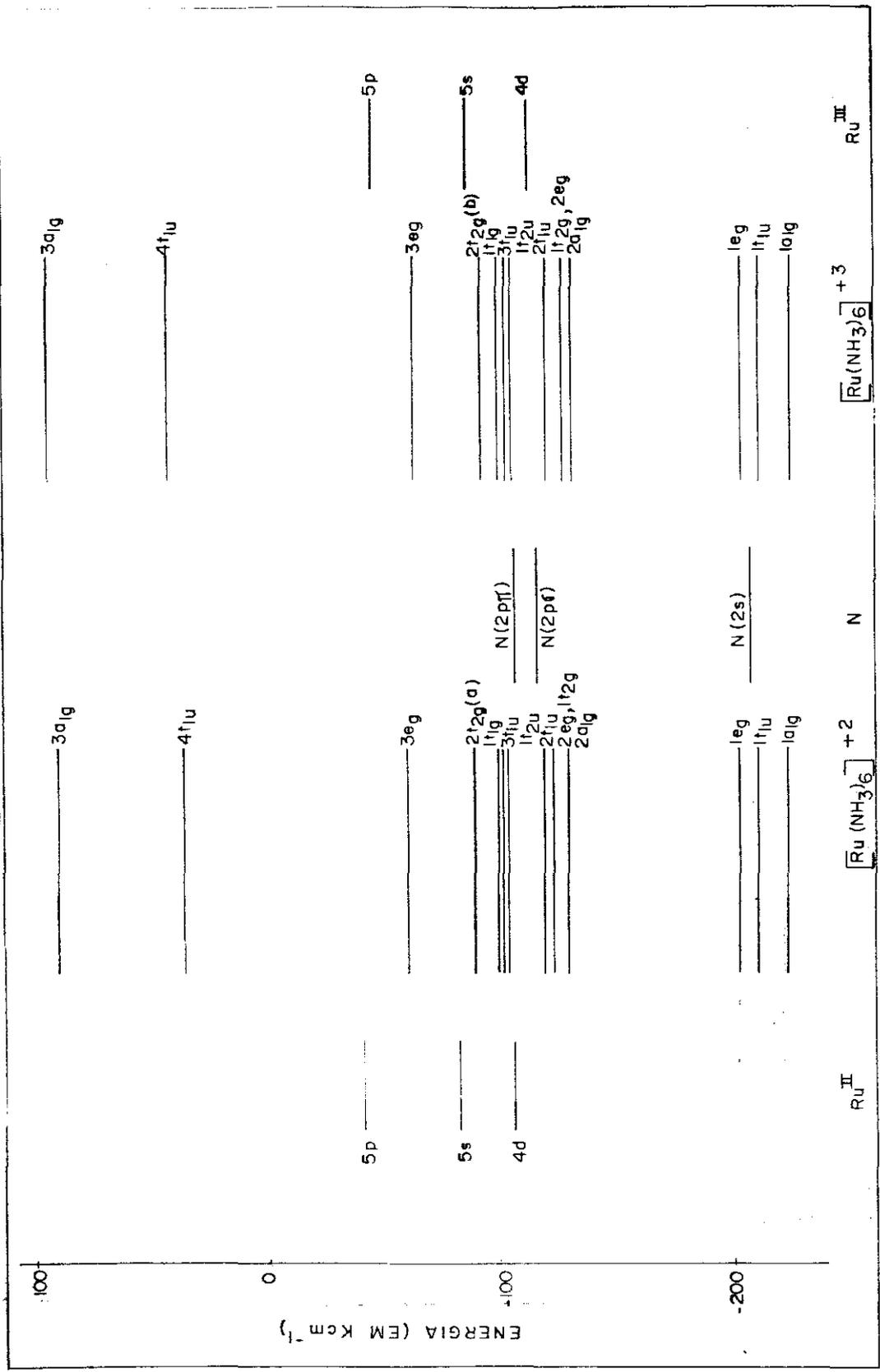
Os elementos da matriz da Hamiltoniana foram calculados segundo a aproximação dada pelas Eqs. (121) e (122) do Cap. II. Os valores das energias dos átomos Ru e N na Tabela 6. Note-se que foi usada para o N uma energia para $2p_{\sigma}$ 10000 cm^{-1} mais baixa do que para $2p_{\pi}$ (16).

TABELA 6

Energias dos Orbitais do Ru e N (em 1000 cm^{-1})	
Ru ^{II(a)} 4d: -104.79 5s: - 80.78 5p: - 40.08	Ru ^{III(b)} 4d: -111.89 5s: - 84.51 5p: - 43.60
N ^(c) 2s : -206.2 2p _z (σ): -116.4 2p _x , 2p _y (π): -106.4	
a) após convergência, no ion $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{+2}$ b) idem, no ion $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{+3}$ c) potenciais de ionização para o átomo neutro, referências (15) e (16).	

A Figura 3 mostra os esquemas das energias dos orbitais moleculares dos ions $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{+2}$ e $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{+3}$ obtidos com esta aproximação. Os 54 eletrons de valência do primeiro e 53 do segundo preenchem os orbitais de mais baixa energia até o nível $2t_{2g}$, formando a configuração fundamental de spin fraco. A convergência na carga e confi

ENERGIAS DOS ORBITAIS MOLECULARES DOS IONS
 $[Ru(NH_3)_6]^{2+}$ e $[Ru(NH_3)_6]^{3+}$



(a) ÚLTIMO ORBITAL OCUPADO, COM 6 ELETRONS
 (b) IDEM COM 5 ELETRONS

guração do metal foi obtida até 0.0005. A Tabela 7 mostra as populações parciais obtidas nos dois casos. Os valores de \mathcal{F} usados foram: \mathcal{F}_σ (Ru^{II} - ligante) = 1.77, \mathcal{F}_σ (Ru^{III} - ligante) = 1.8, outros $\mathcal{F} = 2.0$.



As distâncias interatômicas metal-ligante deste ion complexo foram estimadas através do mesmo critério usado para o $\left[\text{Ru}(\text{CN})_6 \right]^{-4}$. São elas: Ru-CN = 1.95⁰Å e Ru-NO = 1.75⁰Å. Para os ligantes, foram usadas as distâncias encontradas por difração de raios-X⁽¹⁷⁾ para o ion $\left[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO} \right]^{-2}$, ou seja, C-N = 1.16⁰Å e N-O = 1.13⁰Å.

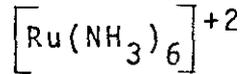
Os orbitais de simetria para o complexo (grupo C_{4v}) são dados na Tabela 8. As funções de onda usadas foram: Ru, as mesmas da Tabela 2; C e N dos ligantes CN, as mesmas da Tabela 2; CN, as mesmas da Tabela 2. As funções de onda σ , π e π^* do NO usadas foram obtidas de um cálculo Hartree-Fock-Roothaan no qual foi usada uma base de orbitais 1s, 2s e 2p tipo Slater, para o N e O^(9,18). Os Orbitais Moleculares do NO usados estão na Tabela 9.

Quanto às energias dos orbitais do NO, foram também usadas as da referência (9), obtidas a partir dos potenciais de ionização e transições óticas deste ligante. Na Tabela 10 encontram-se estes dados. Para o CN, foram usados os valores da Tabela 3.

O cálculo final foi feito com os valores dos parâmetros \mathcal{F}_σ (metal-ligante) = 2.1 e \mathcal{F}_π (metal-ligante) =

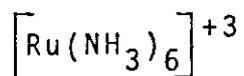
TABELA 7

Populações Parciais dos Orbitais Moleculares dos Ions



	4d(Ru)	5s(Ru)	5p(Ru)	2s(N)	2p _σ (N)	2p _π (N)
1 a _{1g}		0.015		0.970	0.014	
1 t _{1u}			-0.074	1.061	0.000	0.013
1 e _g	0.045			0.951	0.004	
2 a _{1g}		0.065		0.023	0.911	
1 t _{2g}	0.368					0.632
2 e _g	0.349			0.005	0.645	
2 t _{1u}			0.006	0.002	0.754	0.239
1 t _{2u}						1.000
3 t _{1u}			0.001	0.006	0.239	0.754
1 t _{1g}						1.000
2 t _{2g}	0.632					0.368
3 e _g	0.606			0.043	0.351	
4 t _{1u}			1.068	-0.079	0.007	-0.006
3 a _{1g}		0.919		0.006	0.075	

TABELA 7 (cont.)



	4d(Ru)	5s(Ru)	5p(Ru)	2s(N)	2p _σ (N)	2p _π (N)
1 a _{1g}		0.034		0.953	0.013	
1 t _{1u}			-0.060	1.050	0.000	0.012
1 e _g	0.060			0.937	0.003	
2 a _{1g}		0.073		0.027	0.900	
2 e _g	0.399			0.013	0.588	
1 t _{2g}	0.491					0.509
2 t _{1u}			0.024	0.001	0.742	0.233
1 t _{2u}						1.000
3 t _{1u}			0.001	0.006	0.236	0.757
1 t _{1g}						1.000
2 t _{2g}	0.509					0.491
3 e _g	0.541			0.050	0.409	
4 t _{1u}			1.036	-0.057	0.022	-0.001
3 a _{1g}		0.892		0.021	0.087	

(a) referidas a 1 eletron.

TABELA 8

ORBITAIS DE SIMETRIA PARA O ION $[\text{Ru}(\text{CN})_5\text{NO}]^{-2}$ (a)		
Representação Irredutível	Orbitais do Metal	Orbitais dos Ligantes (normalizados)
a_1	$4d_z^2, 5s, 5p_z$	σ_5
		σ_6
		$\frac{1}{2}(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4)$
		$\frac{1}{2}(\pi_1^x + \pi_2^x + \pi_3^x + \pi_4^x)$
		$\frac{1}{2}(\pi_1^{x*} + \pi_2^{x*} + \pi_3^{x*} + \pi_4^{x*})$
a_2		$\frac{1}{2}(\pi_1^y + \pi_2^y + \pi_3^y + \pi_4^y)$
		$\frac{1}{2}(\pi_1^{y*} + \pi_2^{y*} + \pi_3^{y*} + \pi_4^{y*})$
b_1	$4d_{x^2-y^2}$	$\frac{1}{2}(\sigma_1 - \sigma_2 + \sigma_3 - \sigma_4)$
		$\frac{1}{2}(\pi_1^x - \pi_2^x + \pi_3^x - \pi_4^x)$
		$\frac{1}{2}(\pi_1^{x*} - \pi_2^{x*} + \pi_3^{x*} - \pi_4^{x*})$
b_2	$4d_{xy}$	$\frac{1}{2}(\pi_2^y - \pi_1^y + \pi_4^y - \pi_3^y)$
		$\frac{1}{2}(\pi_2^{y*} - \pi_1^{y*} + \pi_4^{y*} - \pi_3^{y*})$
e	$4d_{xz}, 5p_x$	π_5^x, π_5^{x*}
		$-\pi_6^x, -\pi_6^{x*}$
		$\frac{1}{\sqrt{2}}(\pi_1^x - \pi_3^x), \frac{1}{\sqrt{2}}(\pi_1^{x*} - \pi_3^{x*})$
		$\frac{1}{\sqrt{2}}(\pi_4^y - \pi_2^y), \frac{1}{\sqrt{2}}(\pi_4^{y*} - \pi_2^{y*})$
		$\frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_1 - \sigma_3)$

TABELA 8 (cont.)

$$4d_{yz}, 5p_y \quad \pi_5^y, \pi_5^{y*}$$

$$\pi_6^y, \pi_6^{y*}$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(\pi_2^x - \pi_4^x), \frac{1}{\sqrt{2}}(\pi_2^{x*} - \pi_4^{x*})$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(\pi_3^{y*} - \pi_1^{y*}), \frac{1}{\sqrt{2}}(\pi_3^{y*} - \pi_1^{y*})$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_2 - \sigma_4)$$

(a) NO na posição 5.

TABELA 9

ORBITAIS MOLECULARES DO NO

$$\sigma : 0.0217 N (1s) + 0.0192 O (1s) + 0.4727 N (2s) +$$

$$+ 0.2368 O (2s) + 0.6149 N (2p) - 0.5794 O (2p)$$

$$\pi : 0.5232 N (2p) + 0.7508 O (2p)$$

$$\pi^* : 0.8781 N (2p) - 0.6936 O (2p)$$

ζ para as funções atômicas (a) :

$$N (1s) : 6.7 ; N (2s) : 1.95 ; N (2p) : 1.95$$

$$O (1s) : 7.7 ; O (2s) : 2.275 ; N (2p) : 2.275$$

(a) Valores de ζ obtidos pelas regras de Slater

TABELA 10

ENERGIAS DOS ORBITAIS DO Ru e NO (em 1000 cm ⁻¹)	
Ru (a)	4d: - 100.37
	5s: - 75.66
	5p: - 34.94
NO	σ : - 118.74
	π : - 120.05
	π^* : - 74.61
(a) após convergência, no íon $[\text{Ru}(\text{CN})_5\text{NO}]^{-2}$	

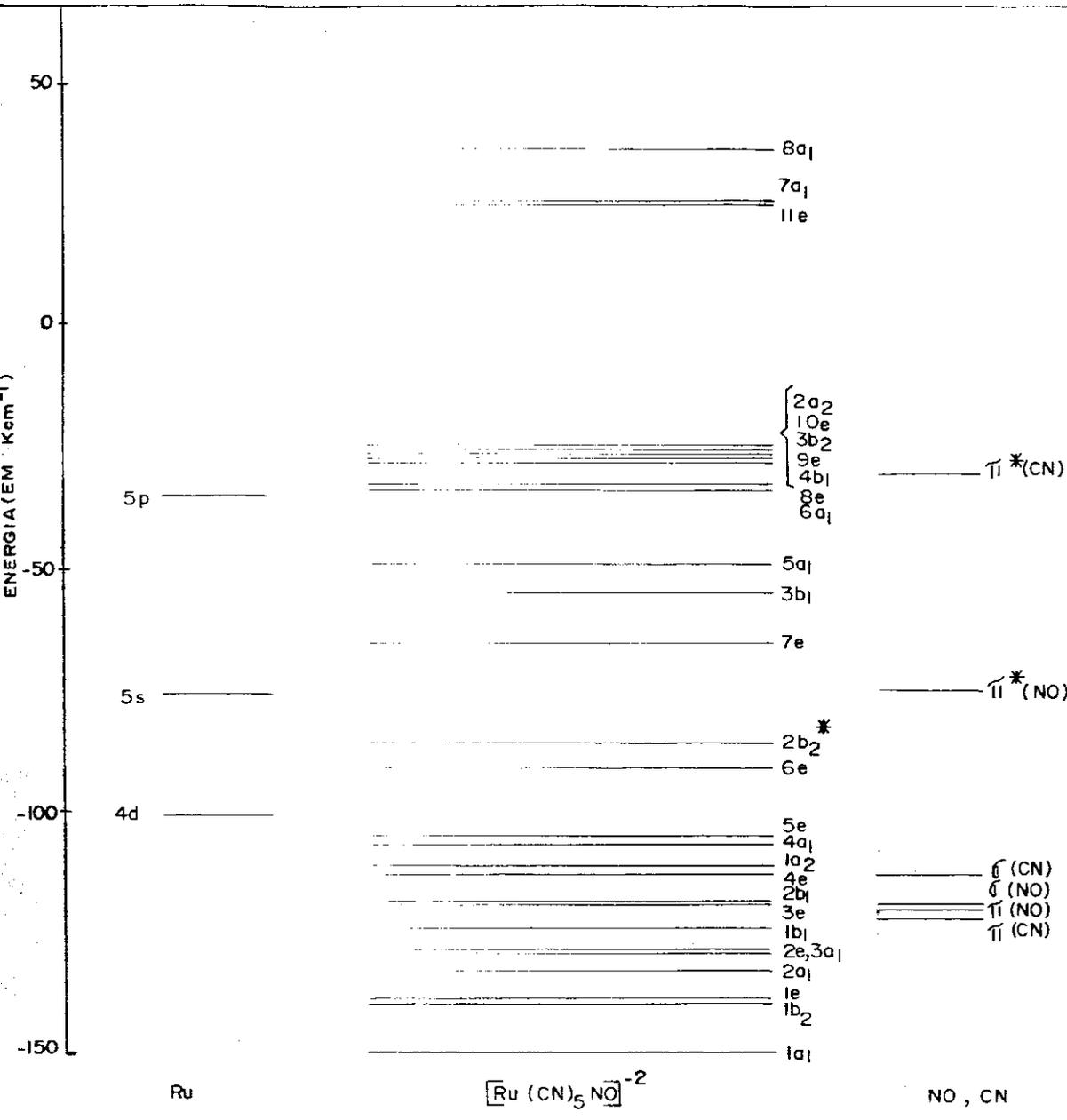
= 2.4; \mathcal{F} (ligante-ligante) foi mantido igual a 2.0. A convergência na carga e configuração do metal foi até 0.0005.

Na Figura 4 são apresentados os níveis de energia obtidos; os 42 elétrons de valência preenchem os níveis até ao $2b_2$, que é o último orbital ocupado, formando o estado fundamental de camadas fechadas. A Tabela 11 apresenta as populações parciais dos Orbitais Moleculares.



As distâncias interatômicas neste complexo foram medidas por difração de raios-X⁽¹⁹⁾, sendo as seguintes : Ru-NO = 1.79 Å, Ru-Cl = 2.36 Å, N-O = 1.08 Å. Apesar de ter-se verificado experimentalmente que o ângulo Ru-N-O é de 171°, este foi aproximado para 180°, atribuindo-se ao complexo a simetria C_{4v} . Com esta aproximação, os orbitais de simetria são os da Tabela 12.

FIGURA 4
 ENERGIAS DOS ORBITAIS MOLECULARES DO ION
 $[\text{Ru}(\text{CN})_5\text{NO}]^{-2}$



* ÚLTIMO ORBITAL OCUPADO, COM 2 ELETRONS

TABELA 11

POPULAÇÕES PARCIAIS DOS ORBITAIS MOLECULARES DO ION $[Ru(CN)_5NO]^{-2}$ (a)										
	4d(Ru)	5s(Ru)	5p(Ru)	$\sigma(NO)$	$\pi(NO)$	$\pi^*(NO)$	$\sigma(CN)$	$\pi(CN)$	$\pi^*(CN)$	
1a ₁	0.003	0.218	0.0	0.147			0.632	0.0	0.0	0.0
1b ₂	0.214							0.789	-0.003	
1e	0.230		0.001		0.106	0.009	0.003	0.654	-0.002	
2a ₁	0.197	0.0	0.020	0.337			0.087	0.360	-0.001	
2e	0.010		0.033		0.176	0.005	0.194	0.583	-0.001	
3a ₁	0.271	0.001	0.014	0.041			0.263	0.410	0.0	
1b ₁	0.529						0.471	0.0	0.0	
3e	0.002		0.0		0.450	0.0	0.0	0.547	0.0	
2b ₁	0.0						0.0	1.0	0.0	
4e	0.0		0.0		0.167	0.004	0.006	0.821	0.001	
1a ₂								0.998	0.002	
4a ₁	0.023	0.0	0.016	0.241			0.500	0.219	0.0	
5e	0.001		0.018		0.034	0.011	0.735	0.200	0.001	
6e	0.505		0.0		0.050	0.248	0.013	0.167	0.016	

2b ₂	0.753								0.209	0.038
7e	0.218	0.012		0.014	0.700			0.012	0.017	0.027
3b ₁	0.471							0.529	0.0	0.0
5a ₁	0.494	0.002	0.162					0.327	0.0	0.002
6a ₁	0.005	0.0	0.009					0.0	0.0	0.864
8e	0.003	0.110		0.001	0.007			0.006	-0.001	0.874
4b ₁	0.0							0.0	0.0	1.0
9e	0.018	0.002		0.001	0.005			0.0	0.001	0.973
3b ₂	0.033								0.002	0.965
10e	0.012	0.001		0.0	0.0			0.0	0.002	0.985
2a ₂									0.002	0.998
11e	0.0	0.823		0.002	0.010			0.029	0.008	0.127
7a ₁	0.0	0.675	0.013					0.180	0.001	0.020
8a ₁	0.006	0.103	0.049					0.012	0.009	0.116

(a) Referidas a 1 eletron

TABELA 12

ORBITAIS DE SIMETRIA PARA O ION $[\text{RuCl}_5\text{NO}]^{-2}$ (a)

Representação Irredutível	Orbitais do Metal	Orbitais dos Ligantes (normalizados)
a_1	$4d_z^2, 5s, 5p_z$	σ_5 s_6 p_6^z $\frac{1}{2}(s_1+s_2+s_3+s_4)$ $\frac{1}{2}(p_1^z+p_2^z+p_3^z+p_4^z)$ $\frac{1}{2}(p_1^x+p_2^x+p_3^x+p_4^x)$
a_2		$\frac{1}{2}(p_1^y+p_2^y+p_3^y+p_4^y)$
b_1	$4d_{x^2-y^2}$	$\frac{1}{2}(s_1-s_2+s_3-s_4)$ $\frac{1}{2}(p_1^z-p_2^z+p_3^z-p_4^z)$ $\frac{1}{2}(p_1^x-p_2^x+p_3^x-p_4^x)$
b_2	$4d_{xy}$	$\frac{1}{2}(p_2^y-p_1^y+p_4^y-p_3^y)$
e	$4d_{xz}, 5p_x$	Π_5^x Π_5^{x*} $-(p)_6^x$ $\frac{1}{\sqrt{2}}(p_1^x-p_3^x)$ $\frac{1}{\sqrt{2}}(p_4^y-p_2^y)$ $\frac{1}{\sqrt{2}}(s_1-s_3)$ $\frac{1}{\sqrt{2}}(p_1^z-p_3^z)$

(a) NO na posição 5

Usaram-se as funções para o Ru e NO dadas nas Tabelas 2 e 9, respectivamente. Para o Cl, consideraram-se os orbitais 3s e 3p, com as funções de Clementi⁽¹⁰⁾, dadas na Tabela 13.

TABELA 13

ORBITAIS ATÔMICOS DO Cl (a)				
	3s		3p	
	ζ	C	ζ	C
n=1	12.0587	0.1064		
	17.6501	0.0181		
n=2	4.9261	-0.3478	5.3574	-0.2328
	6.9833	-0.1426	9.5670	-0.0674
n=3	2.0091	0.6999	1.6092	0.6784
	3.3416	0.4848	2.8587	0.4317

(a) Átomo neutro, configuração ... 3s² 3p⁵, 2P

As energias dos orbitais do NO usadas no cálculo foram as da Tabela 10. Quanto ao cloro, usaram-se os valores dos potenciais de ionização do átomo neutro^(15,16). A Tabela 14 reúne estes dados.

TABELA 14

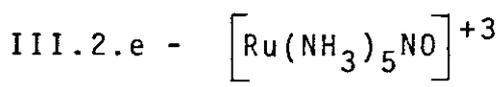
Energias dos orbitais do Ru e Cl (em 1000 cm⁻¹)

Ru (a)	4d : -102.55
	5s : - 78.13
	5p : - 37.12
Cl	3s : -203.8
	3p _σ : -120.4
	3p _π : -110.4

(a) Após convergência no ion [RuCl₅NO]⁻²

Note-se que também neste caso foi usado para o Cl uma energia para $3p_{\sigma}$ 10000 cm^{-1} mais baixa do que para $3p_{\pi}$ (16).

A Figura 5 mostra os níveis de energia obtidos, após convergência na carga e na configuração do metal até 0.0005. Os 52 elétrons de valência considerados preenchem os orbitais até ao nível $2b_2$, na configuração fundamental. Na Tabela 15, acham-se as populações parciais dos orbitais moleculares. Os parâmetros usados são: F_{σ} (metal-ligante) = 1.9, F_{π} (metal-ligante) = 1.8 e F (ligante-ligante) = 2.0.



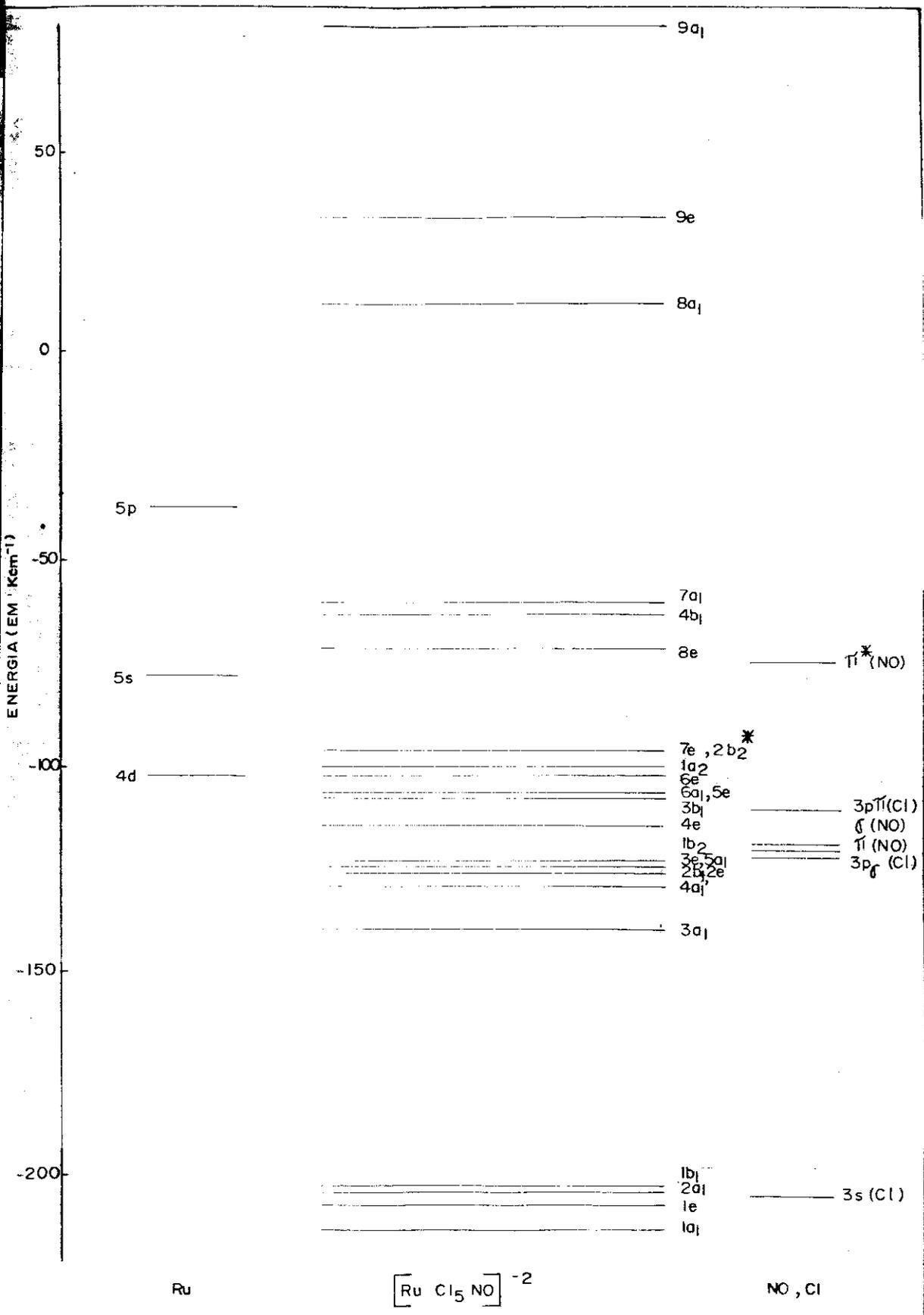
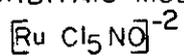
Para este complexo, foi feita a mesma aproximação utilizada para as hexaminas, isto é, considerou-se somente os orbitais do N(2s e 2p) nas funções dos ligantes. Nesta aproximação, os orbitais de simetria para o complexo, também na simetria C_{4v} , são os mesmos do ion $\left[\text{RuCl}_5\text{NO} \right]^{-2}$ (Tabela 12). As distâncias interatômicas foram as obtidas por difração de Raios-X⁽¹⁴⁾, ou seja: Ru - NO = 1.80 \AA , Ru - NH₃ (equatorial) = 2.09 \AA , Ru - NH₃ (axial) = 2.19 \AA , N - O = 1.11 \AA . As medidas experimentais mostram que o ângulo Ru - N - O é de 167° ; no cálculo, no entanto, usou-se o valor 180° para manter a simetria C_{4v} .

As funções dos ligantes usadas foram dadas ante-

Handwritten signature

FIGURA 5

ENERGIAS DOS ORBITAIS MOLECULARES DO ION



* ÚLTIMO ORBITAL OCUPADO, COM 2 ELETRONS

POPULAÇÕES PARCIAIS DOS ORBITAIS MOLECULARES DO ION $[RuCl_5NO]^{-2}$ (a)									
	4d(Ru)	5s(Ru)	5p(Ru)	σ (NO)	π (NO)	π^* (NO)	2s(Cl)	2p _{σ} (Cl)	2p _{π} (Cl)
1a ₁	0.0	0.039	-0.007	0.0			0.951	0.015	0.002
1e	0.0		-0.044		0.001	0.001	1.033	0.0	0.010
2a ₁	0.019	0.001	-0.014	0.001			0.989	0.0	0.004
1b ₁	0.030						0.966	0.003	0.0
3a ₁	0.010	0.113	0.0	0.148			0.032	0.697	0.0
4a ₁	0.369	0.0	0.0	0.324			0.004	0.294	0.008
2b ₁	0.365						0.003	0.632	0
2e	0.037		-0.007		0.379	0.005	0.002	0.455	0.131
3e	0.144		0.001		0.175	0.001	0.001	0.193	0.488
5a ₁	0.010	0.001	-0.003	0.179			0.001	0.497	0.315
1b ₂	0.198								0.802
4e	0.031		0.003		0.397	0.009	0.0	0.109	0.451
3b ₁	0.0						0.0	0.0	1.0
6a ₁	0.001	0.0	0.009	0.134			0.003	0.173	0.680
5e	0.001		0.008		0.010	0.002	0.003	0.175	0.801

6e	0.012		0.002		0.010	0.004	0.001	0.050	0.920
1a ₂									1.0
7e	0.711		0.0		0.026	0.052	0.0	0.001	0.209
2b ₂	0.802								0.198
8e	0.063		0.0		0.003	0.927	0.0	0.004	0.002
4b ₁	0.605						0.030	0.365	0.0
7a ₁	0.589	0.0	0.0	0.186			0.018	0.205	0.001
8a ₁	0.0	0.034	0.964	0.014			-0.014	0.011	-0.010
9e	0.0		1.041		-0.002	0.0	-0.040	0.012	-0.011
9a ₁	0.0	0.812	0.051	0.013			0.016	0.108	-0.001

(a) Referidas a 1 eletron .

riormente: para o NO na Tabela 9; para o Ru e para o N dos ligantes NH_3 , na Tabela 2. As energias dos orbitais do N usadas para calcular os elementos da matriz da Hamiltoniana estão na Tabela 6. Após convergência na carga e configuração até 0.0005, as VSIE do Ru assumiram os valores seguintes: 4d, - 109.18 ; 5s, - 81.66 e 5p, - 40.87 x 10^3 cm^{-1} .

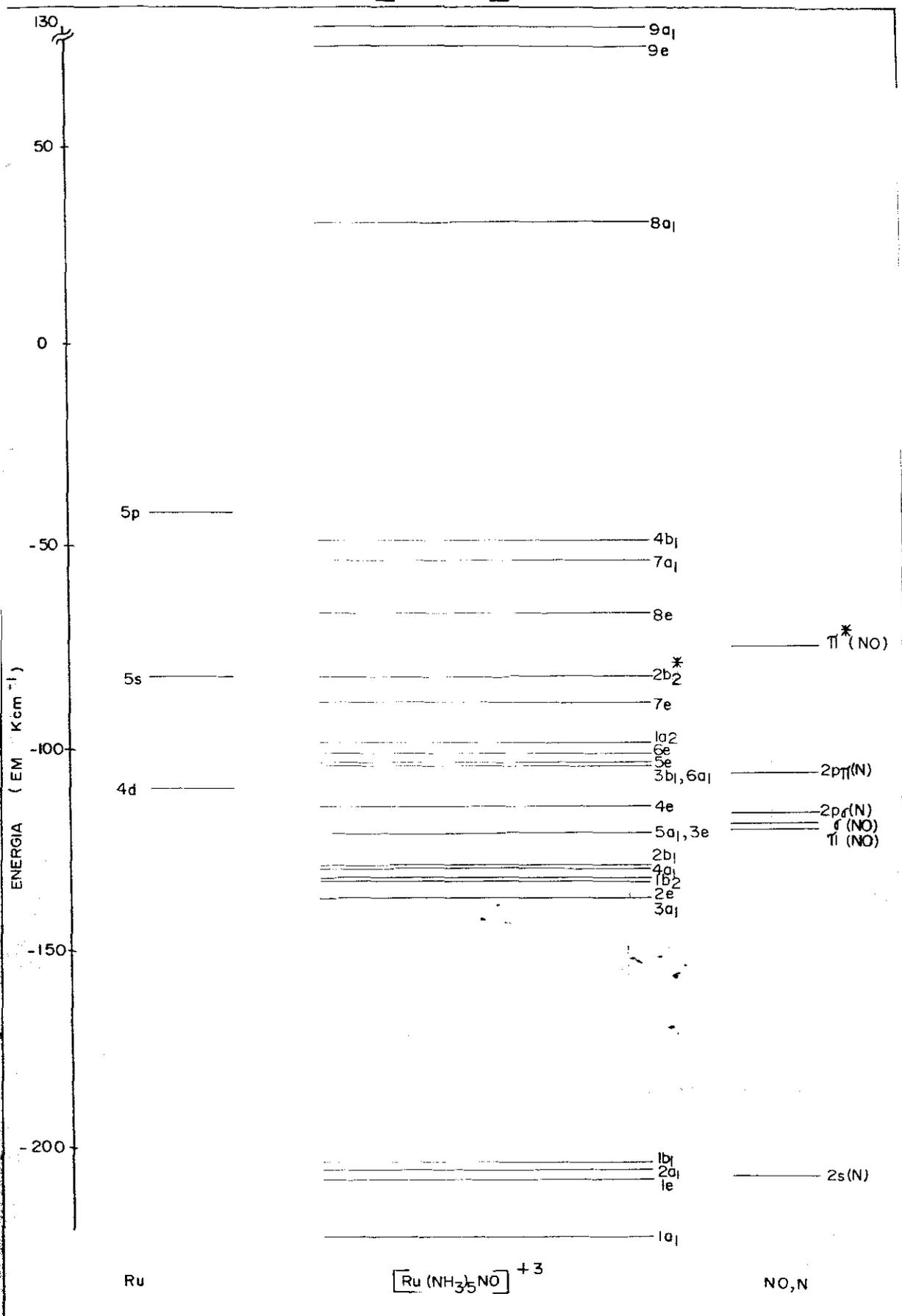
Os valores de utilizados são: $\mathcal{F}_\sigma(\text{metal-ligante}) = 2.0$, $\mathcal{F}_\pi(\text{metal-ligante}) = 2.4$ e $\mathcal{F}(\text{ligante-ligante}) = 2.0$.

Na Figura 6 estão representados os níveis de energia dos orbitais moleculares do ion $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{NO}]^{+3}$, cujas populações parciais são dadas na Tabela 16. Os 52 eletrons de valência preenchem os níveis até o $2b_2$, na configuração fundamental.

_____ x _____

Para a maioria dos ions complexos estudados, obtiveram-se valores negativos para as populações 5p do metal. Populações negativas de orbitais do metal foram obtidas em outros cálculos de Orbitais Moleculares semi-empíricos de complexos encontrados na literatura^(20,21), quando são usadas as definições de populações de Mulliken. Uma possível maneira de evitar este resultado sem significado fí-

FIGURA 6
 ENERGIAS DOS ORBITAIS MOLECULARES DO ION
 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{NO}]^{+3}$



* ÚLTIMO NÍVEL OCUPADO, COM 2 ELETRONS

TABELA 16

	POPULAÇÕES PARCIAIS DOS ORBITAIS MOLECULARES DO ION $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{NO}]^{+3}$ (a)									
	4d(Ru)	5s(Ru)	5p(Ru)	$\sigma(\text{NO})$	$\pi(\text{NO})$	$\pi^*(\text{NO})$	2s(N)	2p $_{\sigma}$ (N)	2p $_{\pi}$ (N)	
1a ₁	0.003	0.079	-0.004	0.001			0.911	0.009	0.0	
1e	0.0		-0.039		0.0	0.0	1.031	0.0	0.007	
2a ₁	0.042	0.0	-0.011	0.0			0.965	0.0	0.003	
1b ₁	0.085						0.914	0.001	0.0	
3a ₁	0.219	0.064	0.008	0.454			0.019	0.225	0.010	
2e	0.410		0.0		0.290	0.017	0	0.002	0.279	
1b ₂	0.459								0.541	
4a ₁	0.177	0.036	0.0	0.019			0.029	0.737	0.001	
2b ₁	0.350						0.022	0.628	0.0	
5a ₁	0.010	0.0	0.060	0.151			0.002	0.548	0.229	
3e	0.019		0.045		0.144	0.0	0.002	0.570	0.221	
4e	0.042		0.005		0.514	0.016	0.0	0.201	0.222	
3b ₁	0.0						0.0	0.0	1.0	
6a ₁	0.0	0.0	0.0	0.120			0.003	0.148	0.728	

5e	0.001		0.0	0.004	0.002	0.003	0.128	0.862
6e	0.009		0.0	0.009	0.005	0.002	0.057	0.918
1a ₂								1.0
7e	0.333		0.0	0.023	0.199	0.0	0.0	0.442
2b ₂	0.541							0.459
8e	0.186		0.006	0.011	0.751	0.0	0.005	0.041
7a ₁	0.543	0.003	0.0	0.216		0.030	0.209	0.001
4b ₁	0.565					0.064	0.371	0.0
8a ₁	0.002	0.021	0.914	0.028		-0.011	0.019	0.028
9e	0.0		0.982		0.009	-0.038	0.036	0.009
9a ₁	0.003	0.796	0.032	0.012		0.052	0.104	0.0

(a) Referidas a 1 eletron

sico é mudar as definições de populações⁽²¹⁾. No entanto, deve-se ter em mente que qualquer definição de população no modelo LCAO-MO é necessariamente arbitrária; em vista disso, e também do fato do interesse principal serem as populações 4d e 5s do metal, as definições de Mulliken foram mantidas.

III.3 - Estrutura Eletrônica e Espectros Óticos

A espectroscopia ótica ou eletrônica de absorção diz respeito à absorção ressonante de energia eletromagnética por um sistema eletrônico que passa do estado de energia E_i para o estado E_j . A energia do foton absorvido é então $|E_i - E_j| = h\nu$.

De acordo com o modelo de Einstein, a probabilidade de ocorrer a transição entre os estados na unidade de tempo é dada por

$$P = B\rho_\nu \quad (4)$$

onde B é uma constante característica da transição e ρ_ν é a densidade de energia da radiação de frequência ν .

Um tratamento semi-clássico⁽²²⁾ da interação entre a radiação eletromagnética e um sistema atômico ou molecular permite obter a expressão:

$$B_{i \rightarrow j} = \frac{8\pi^3}{3} \frac{|\langle i | \vec{M} | j \rangle|^2}{4\pi\epsilon_0 h^2} \quad (5)$$

onde \vec{M} é o momento de dipolo elétrico* do átomo ou molécula, ou seja,

$$\vec{M} = \sum_n e \vec{r}_n = \sum_n e (\vec{x}_n + \vec{y}_n + \vec{z}_n)$$

onde e é a carga do elétron, \vec{r}_n o vetor posição do elétron n . O momento de transição é definido por

$$\langle i | \vec{M} | j \rangle = \langle i | M_x \hat{x} | j \rangle + \langle i | M_y \hat{y} | j \rangle + \langle i | M_z \hat{z} | j \rangle \quad (6)$$

Portanto, a transição ocorrerá somente se pelo menos um dos componentes do momento de transição for diferente de zero. Para luz polarizada a absorção poderá ser anisotrópica.

Da expressão de B deduz-se imediatamente as regras de seleção para as transições óticas.

Como o operador M comuta com S_z e S^2 , os elementos de matriz poderão ser não nulos somente se forem entre funções correspondendo aos mesmos valores próprios de S_z e S^2 . Portanto, somente transições entre estados de mesma multiplicidade poderão ser permitidas.

*

As contribuições relativas aos momentos dipolo magnético e quadrupolo elétrico podem ser consideradas desprezíveis.

O elemento de matriz $\langle i | \vec{M} | j \rangle$ poderá ser não nulo somente quando o produto direto

$$\Gamma_i \otimes \Gamma_{\vec{r}} \otimes \Gamma_j$$

for ou contiver a representação totalmente simétrica do grupo de simetria ao qual pertence a molécula. Quando isto não ocorre, a transição é proibida.

Em átomos ou moléculas com um centro de inversão $\langle i | \vec{M} | j \rangle$ poderá ser não nulo somente entre estados de paridade diferentes. Transições entre estados de mesma paridade são chamadas "Laporte proibidas".

As restrições acima quanto à possibilidade de ocorrência de transições óticas são, na prática, relaxadas devido à interferência de vários fatores⁽²³⁾. São eles: o acoplamento spin-órbita, através do qual se levante parcialmente a proibição relativa aos spins; vibrações do complexo, que podem levantar parcialmente restrições de simetria; redução da simetria do complexo por efeito Jahn-Teller, distorções da rede cristalina ou efeitos de solventes; mistura das funções de onda dos estados excitados, em duas transições próximas em energia.

Na prática, os espectros óticos medidos em solução não apresentam raias e sim bandas de largura vari-

ável. A existência de uma faixa de frequências de absorção em torno da frequência da transição eletrônica se deve a fatores semelhantes aos que interferem nas regras de seleção⁽²³⁾.

A intensidade das transições pode ser medida através do coeficiente de extinção ϵ definido através da lei de Beer⁽²⁴⁾:

$$\log \frac{I}{I_0} = - \epsilon C d \quad (7)$$

onde I_0 é a intensidade da radiação incidente, I da radiação emergente, C a concentração do complexo na solução e d o comprimento do percurso da radiação na solução. Se C é dado em moles/l, ϵ é chamado coeficiente de extinção molar.

A intensidade de uma banda pode também ser dada pela força de oscilador f . Para energias medidas em cm^{-1} :⁽²⁴⁾

$$f = 4.32 \times 10^{-9} \int_{\nu_2}^{\nu_1} \epsilon d \nu$$

onde ν_1 e ν_2 delimitam a extensão da banda, ou, aproximadamente:

$$f = 4.32 \times 10^{-9} \epsilon_{\text{max}} \Delta \nu_{1/2}$$

onde $\Delta \nu_{1/2}$ é a largura a meia altura.

Na Tabela 17 encontram-se valores representativos de intensidades de bandas em complexos de metais de transição.

TABELA 17

INTENSIDADES DE BANDAS ÓTICAS		
Tipo de Transição	Ordem de Grandeza de f	Ordem de Grandeza de ϵ_{max}
spin-proibida , Laporte-proibida	10^{-7}	0.1
spin-permitida , Laporte-proibida	10^{-5} - 10^{-4}	10 - 100
spin-permitida , Laporte-proibida, transição próxima a outra de grande in- tensidade	10^{-2}	1000
spin e Laporte permitida (transfe- rência de carga)	10^{-1}	10000

A energia de uma transição eletrônica nos mode-
los de Orbitais Moleculares semi-empíricos é dada pela di-
ferença entre as energias dos Orbitais Moleculares envolvi-
dos na transição (Seção II.5.b do Cap. II). O esquema de
níveis de O.M. é, pois, muito útil na interpretação do es-
pectro eletrônico de uma molécula. Por outro lado, resulta-
dos mais quantitativos para o cálculo de O.M. podem ser ob-
tidos se as energias das transições obtidas do cálculo fo-

rem ajustadas às experimentais. Em princípio, os níveis de energia obtidos são monoelétrônicos sendo, portanto, razoável ajustar energias de transições calculadas a quantidades monoelétrônicas (como o parâmetro de Campo Cristalino $\Delta(10 D_q)$), derivadas pelo método do Campo Cristalino⁽²⁵⁾ a partir de transições observadas experimentalmente. Este procedimento foi utilizado aqui; no entanto, não é claro até que ponto ele é correto, já que a Hamiltoniana utilizada nos métodos semi-empíricos (tipo Hückel) é uma Hamiltoniana efetiva que em tese pode incluir também efeitos multieletrônicos.

Neste trabalho, mediram-se e interpretaram-se com o auxílio dos esquemas de O.M. os espectros eletrônicos* dos ions complexos $[Ru(NH_3)_6]^{+2}$, $[Ru(NH_3)_6]^{+3}$, $[Ru(CN)_5NO]^{-2}$, $[RuCl_5NO]^{-2}$ e $[Ru(NH_3)_5NO]^{+3}$. Os espectros foram medidos à temperatura ambiente em solução aquosa, com exceção do $[Ru(NH_3)_6]^{+2}$ que foi medido em NH_4OH em atmosfera de nitrogênio por ser instável. Foi utilizado um espectrofotômetro Cary 14, varrendo-se a região de absorção entre 15 e 52 cm^{-1} ; as bandas foram decompostas em Gaussianas por meio de um analisador de curvas Dupont de Nemours.

* Os espectros foram medidos por A. Garnier, no Département des Recherches Physiques de la Faculté des Sciences de Paris. Os compostos foram preparados por J. Danon e A. Garnier.

III.3.a- $\left[\text{Ru}(\text{CN})_6 \right]^{-4}$

O espectro eletrônico do hexaciano rutenato (II) em solução aquosa foi reportado na literatura^(26,27) e apresenta um número reduzido de bandas, como era de se esperar já que o nível mais alto ocupado $2t_{2g}$ (Fig. 2) está totalmente cheio, a configuração sendo do tipo spin fraco. Somente uma banda é vista na região de baixas energias característica das transições $d \rightarrow d$ em complexos de CN, as outras estando obscurecidas pelas bandas de transferência de carga, de intensidade muito mais alta. Foi derivado para este complexo^(26,27) o valor $\Delta = 33.8 \text{ kcm}^{-1}$.

O cálculo de Orbitais Moleculares para este ion complexo mostra que o último orbital ocupado $2t_{2g}$ e o primeiro vazio $2e_g$ estão localizados principalmente no orbital 4d do metal (Fig. 2 e Tabela 4). Assim, o parâmetro \mathcal{F}_σ (metal-ligante) foi escolhido ajustando-se a diferença de energia entre os níveis citados ao valor de Δ .

No caso de complexos octaédricos de camadas fechadas (estado fundamental $^1A_{1g}$) somente transições para estados $^1T_{1u}$ são permitidas. Estas podem corresponder a transições de transferência de carga metal \rightarrow ligante, ($t_{2g} \rightarrow t_{1u}$ e $t_{2g} \rightarrow t_{2u}$) ou ligante \rightarrow metal ($t_{2u} \rightarrow e_g$, $t_{1u} \rightarrow e_g$). No caso do $\left[\text{Ru}(\text{CN})_6 \right]^{-4}$, o esquema de níveis (Fig. 2) mostra um conjunto de níveis logo acima do nível $2e_g$, os quais, como vemos na Tabela 4, correspondem a orbitais moleculares constituídos quase integralmente do orbital Π^* do CN. As transições de um elétron do $2t_{2g}$ para $3t_{1u}$ e para $2t_{2u}$

dariam as bandas de alta intensidade observadas, que neste caso seriam do tipo transferência de carga metal \rightarrow ligante.

Pelo nosso cálculo, as transferências de carga ligante \rightarrow metal se dariam em energias bastante mais altas, já que as diferenças de energia entre os níveis localizados principalmente nos ligantes ($2t_{1u}$, etc) e o nível $2e_g$ são bastante maiores. Portanto, nosso cálculo confirma o "assignment" feito por Gray e Beach⁽²⁶⁾ baseado em argumentos qualitativos.

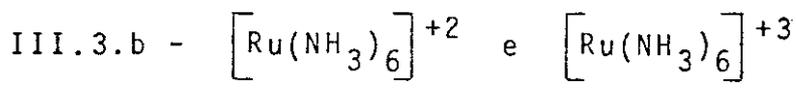
Na Tabela 18 estão resumidos estes resultados. Na mesma Tabela, encontram-se também o espectro eletrônico do ion $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$ e o "assignment" feito por Alexander e Gray⁽²⁷⁾, baseado num cálculo M.O. feito com o mesmo método, pois é interessante uma comparação.

Para ligantes CN é notável o pequeno aumento de Δ que ocorre ao se passar de metais 3d para 4d e 5d na família do Fe, em contraste com o que ocorre quando os ligantes são halogenios ou aminas. No caso em questão, $\Delta[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4} = \Delta[\text{Ru}(\text{CN})_6]^{-4} \approx 33800 \text{ cm}^{-1}$. Alexander e Gray⁽²⁷⁾ sugeriram que isto se deve a uma compensação entre dois efeitos. O primeiro é a estabilização do último nível ocupado t_{2g} , devido à interação do orbital d com o $\Pi^*(\text{CN})$. Por meio desta interação, o nível $\Pi^*(\text{CN})$ no complexo tem uma população eletrônica diferente de zero; este fenômeno é conhecido como "back donation". Se o efeito de "back donation" foi maior para o Ru que para o Fe, o nível t_{2g} (metal) é estabilizado mais no $[\text{Ru}(\text{CN})_6]^{-4}$. Para que os Δ sejam equivalentes é preciso que a ligação σ com

o orbital d seja mais fraca no complexo de Ru do que no complexo de Fe. Isto se explicaria pelo maior número de nós na função 4d em relação à 3d, o que desfavorece o recobrimento σ da primeira com os ligantes, às distâncias consideradas.

Na Tabela 18, vê-se que o resultado do cálculo confirma esta hipótese. Nesta Tabela são dadas as energias dos orbitais antiligantes t_{2g} e e_g em questão, relativas às energias dos orbitais 3d e 4d, nos complexos de Fe e Ru.

O fato do efeito de "back donation" ser mais pronunciado para o Ru que para o Fe tem confirmação nas populações obtidas para $\Pi^*(CN)$: esta é 0.07 no $[Fe(CN)_6]^{-4}$ (20) e 0.133 no $[Ru(CN)_6]^{-4}$.



As informações obtidas na literatura sobre os espectros óticos destes ions complexos são incompletas e sua interpretação sujeita a controvérsias. O ion complexo $[Ru(NH_3)_6]^{+2}$ se decompõe rapidamente em presença de água e oxigênio. Portanto, a determinação de seu espectro eletrônico em solução apresenta problemas. Este espectro foi reportado por vários autores (28,29,30,31,32) que encontraram uma banda a $25000-26000\text{ cm}^{-1}$ com $\epsilon_{max} = 30-40$ e outra em 36400 cm^{-1} com ϵ_{max} em torno de 650. Acima de 45000 cm^{-1} apresenta-se uma banda de intensidade muito alta.

Schreiner et al. (29) interpretam as duas bandas de energia mais baixa como resultado das transições $d \rightarrow d$ ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$ e ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{2g}$. No entanto, Schmidtke e Garthoff (28)

TABELA 18

ESPECTROS ÓTICOS DOS IONS $[\text{Ru}(\text{CN})_6]^{-4}$ e $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$							
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$			$[\text{Ru}(\text{CN})_6]^{-4}$				
Experimental (a)		Teórico (b)		Experimental (a)		Teórico	
ν_{max} (kcm^{-1})	$f \times 10^2$	ν (kcm^{-1})	ν (kcm^{-1})	ν_{max} (kcm^{-1})	$f \times 10^2$	ν (kcm^{-1})	ν (kcm^{-1})
23.70	0.002			31.00	-	$2t_{2g} + 2e_g$	33.70
31.00	0.84	$2t_{2g} + 3e_g$	34.5	33.80	-		
37.04	0.47						
45.87	53.5	$2t_{2g} + 4t_{1u}$	46.9	48.50	85	$2t_{2g} + 3t_{1u}$	45.10
50.00	2.3	$2t_{2g} + 2t_{2u}$	53.0	52.00	45	$2t_{2g} + 2t_{2u}$	47.70
$ E(3d) - E(2t_{2g}) $		16.32 kcm^{-1} (b)		$ E(4d) - E(2t_{2g}) $		5.27 kcm^{-1}	
$ E(3d) - E(3e_g) $		50.86 kcm^{-1} (b)		$ E(4d) - E(2e_g) $		39.27 kcm^{-1}	

(a) das Referências (21), (26) e (27), em solução aquosa.

(b) dos resultados do cálculo de O.M. da Referência (21).

mostraram de maneira bastante conclusiva que a banda de energia mais alta não pode ser atribuída à segunda transição $d \rightarrow d$. Estes autores mediram os espectros de outros complexos de aminas* de configuração d^6 , e acharam para estas um valor do parâmetro de Racah $B = 420-430 \text{ cm}^{-1}$, para $C/B = 4$. No entanto, no caso do ion $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{+2}$, se atribuímos a banda a 36400 cm^{-1} à transição ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{2g}$, teríamos um valor de B irreal. Portanto, os autores atribuem a banda a 26000 cm^{-1} à transição ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$; usando o valor $B = 430 \text{ cm}^{-1}$, encontrado para os outros complexos de aminas, encontraram para Δ o valor 27100 cm^{-1} .

Com a finalidade de tentar obter maiores esclarecimentos sobre este problema, mediu-se o espectro do $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{+2}$ em solução. A fim de retardar o processo de decomposição do ion complexo, o espectro foi determinado em solução de NH_4OH e em atmosfera de nitrogênio. Verificou-se que este evolue muito rapidamente com o tempo. De fato, a posição das bandas encontrada é a mesma reportada pelos outros autores; no entanto, a banda a 25000 cm^{-1} possui $\epsilon_{\text{max}} = 225$ quando o espectro é medido menos de 2 minutos após a dissolução do complexo. Após cerca de 10 minutos, este valor de ϵ_{max} cai a ~ 40 , que é o valor encontrado pelos outros autores.

Quanto à banda a 36400 cm^{-1} , ela apresenta $\epsilon_{\text{max}} = 545$ no espectro medido logo após a dissolução do comple-

* $[\text{Ru}(\text{en})_3]^{+2}$, $[\text{Ru}(\text{pr})_3]^{+2}$, $[\text{Ru}(\text{dien})_2]^{+2}$.

xo, e $\epsilon_{\max} \sim 700$ após 10 minutos.

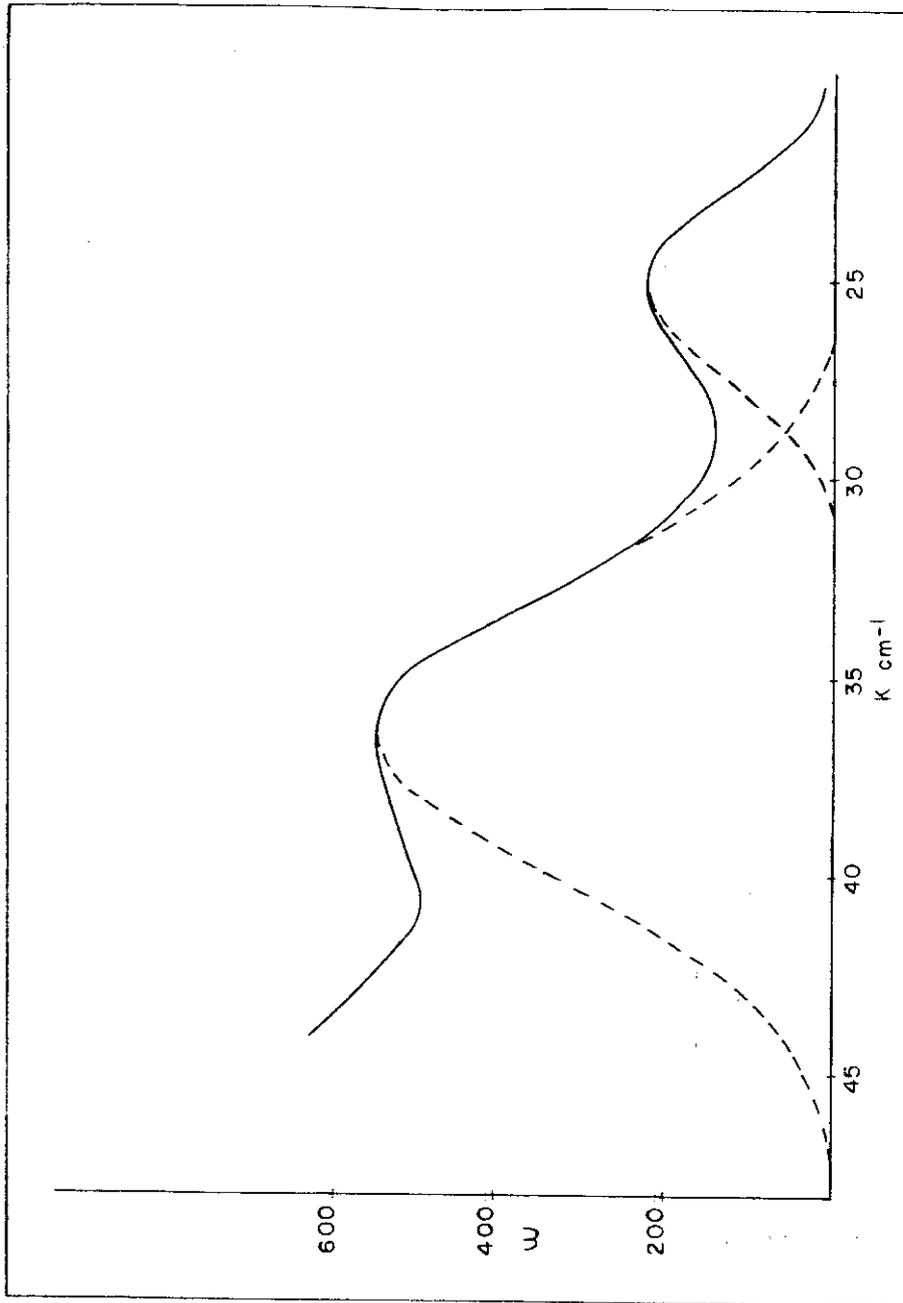
A partir destas informações, conclue-se que a banda a 25000 cm^{-1} pode ser efetivamente atribuída à transição $d \rightarrow d \quad {}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$ do ion $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{+2}$, pois a medida que o complexo se decompõe, esta banda vai diminuindo de intensidade. O valor de $\Delta = 27100 \text{ cm}^{-1}$ para este ion complexo, baseado no valor de B calculado a partir dos espectros de outros complexos de aminas, parece aceitável. Portanto, as energias dos orbitais moleculares $2t_{2g}$ (metal 4d) e $3e_g$ (metal 4d) foram ajustadas de modo a dar uma diferença próxima a este valor de Δ (27200 cm^{-1}).

Quanto à natureza da banda a 36400 cm^{-1} , uma sugestão seria atribuí-la à transição $1t_{1g} \rightarrow 3e_g$, que, pelo cálculo de orbitais moleculares, representa uma transferência de carga ligante \rightarrow 4d (metal) e é prevista a $\sim 37000 \text{ cm}^{-1}$ (Tabela(7) e Fig. (3)). A baixa intensidade seria devida à natureza da transição, que é proibida por paridade. Esta banda poderia estar ocultando a correspondente à transição $d \rightarrow d \quad {}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{2g}$, cujo máximo se encontraria a uma energia um pouco mais baixa.

Como os vários produtos de decomposição do complexo não são conhecidos, não se pode sugerir nada de definitivo a respeito do aumento de intensidade desta banda com a passagem do tempo. No entanto, o $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{+3}$ deve ser formado por oxidação; como veremos a seguir, este ion complexo apresenta absorções nesta região.

A Figura (7) mostra o espectro eletrônico do ion $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{+2}$, medido menos de 2 minutos após dissolução.

FIGURA 7
— ESPECTRO DE ABSORÇÃO DO $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{+2}$
----- DECOMPOSIÇÃO EM GAUSSIANAS



O espectro eletrônico do ion $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{+3}$ é bastante complexo, como era de se esperar para um sistema na configuração d^5 . Não será tentada aqui uma interpretação definitiva deste espectro, pois isto não poderia ser feito sem ambiguidade; será dada somente uma sugestão para o valor de Δ , que tentaremos mostrar que é coerente com as características gerais do espectro.

As informações que foram encontradas na literatura sobre o espectro deste ion são incompletas. Ford et al. (32) e Meyer e Taube (31) reportam duas bandas na região de baixa energia, com $\nu_{\text{max}} = 31300$ e 36400 cm^{-1} , respectivamente e $\epsilon_{\text{max}} \sim 100$ e 480 .

Mediu-se novamente o espectro deste ion, que é apresentado na Fig. 8. A Tabela 19 mostra as características das bandas, após decomposição em Gaussianas. O espectro foi medido em solução aquosa.

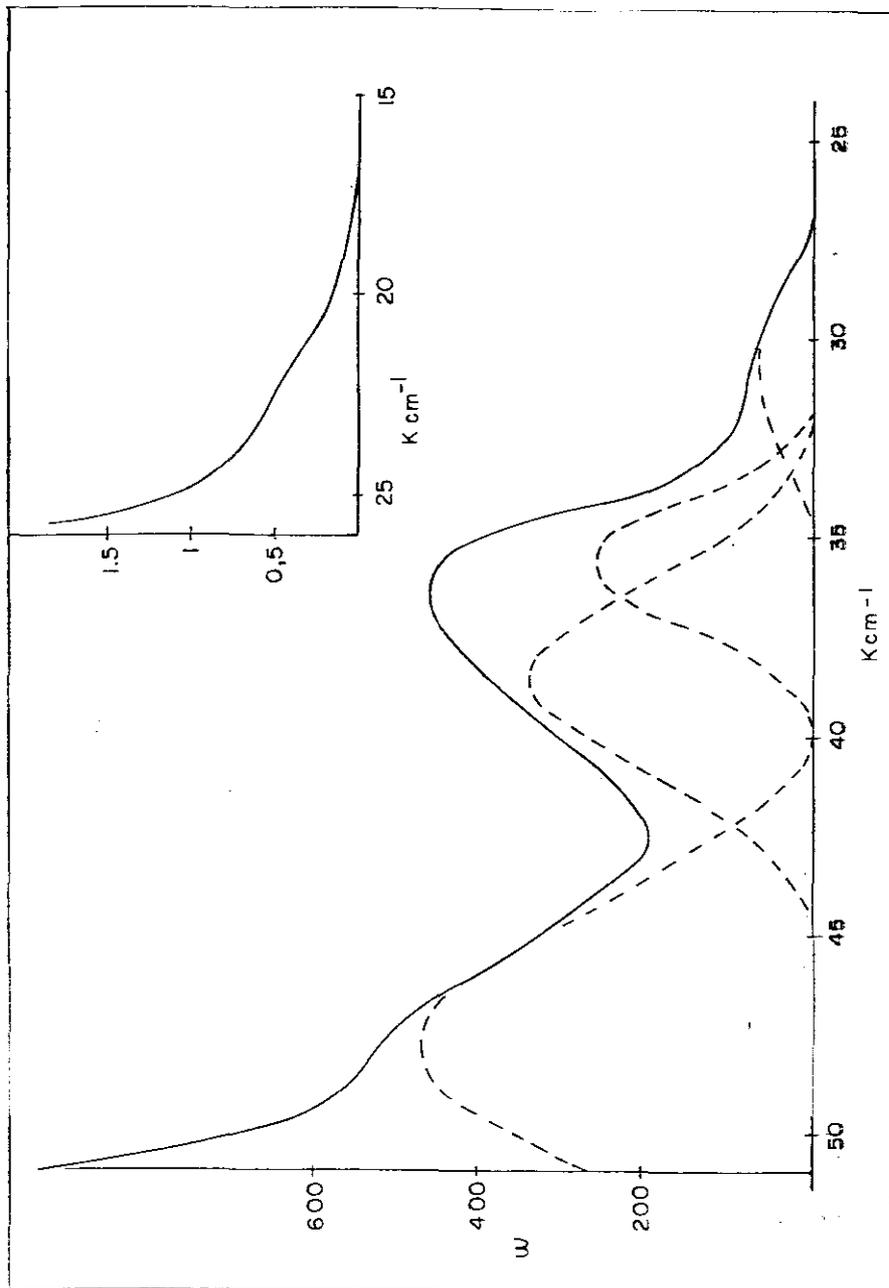
Através destas informações, podemos sugerir um valor para Δ , da maneira seguinte.

A banda a $\sim 23000 \text{ cm}^{-1}$, com $\epsilon_{\text{max}} = 0.5$ pode ser atribuída a uma transição $d \rightarrow d$ proibida por spin. O estado fundamental do ion complexo na configuração d^5 sendo ${}^2T_{2g}$, apresentam-se duas possibilidades para este tipo de transição, ou seja ${}^2T_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$ e ${}^2T_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$. Usando as matrizes de energia eletrostática e os diagramas de Tanabe e Sugano para a configuração d^5 (33), vemos que a primeira destas transições deve ocorrer a um valor de energia mais baixo. Portanto, atribuímos a esta transição a banda 23000 cm^{-1} .

FIGURA 8

— ESPECTRO DE ABSORÇÃO DO $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{+3}$

- - - DECOMPOSIÇÃO EM GAUSSIANAS



ESPECTRO ÓTICO DO ION $[Ru(NH_3)_6]^{+3}$						
Transições Observadas (ν_{max}, kcm^{-1})	$\Delta\nu_{1/2}$ (kcm^{-1})	ϵ_{max}	$f \times 10^2$	Atribuição	Transições Calculadas (ver texto) (ν, kcm^{-1})	
23.00	~ 4	0.5	0.8×10^{-3}	$2T_{2g} \rightarrow 4T_{1g}$ (d+d)	23.00	
30.90	4.4	70	0.13	$2T_{2g} \rightarrow 2T_{1g}$ $2T_{2g} \rightarrow 2A_{2g}$ (d+d) $2T_{2g} \rightarrow 2T_{2g}$	29.00 29.40 31.74	
35.60	3.7	260	0.41	$2T_{2g} \rightarrow 2E_g$ $2T_{2g} \rightarrow 2T_{1g}$ (d+d) $2T_{2g} \rightarrow 2T_{2g}$	34.04 36.34 36.34	
38.50	5.4	330	0.77	$2T_{2g} \rightarrow 2A_{1g}$ (d+d) Transferência de carga ligante \rightarrow metal ($1t_{1g} \rightarrow 3e_g$)	38.64 38.40	
47.60	7.2	470	1.42	$2T_{2g} \rightarrow 2E_g$ (d+d)	43.70	
>50.00	-	muito alto	muito alto	Transferência de carga ligante \rightarrow metal ($3t_{1u} \rightarrow 3e_g$)	42.00	

Valor de Δ proposto: 32660 cm^{-1} Valor de Δ ao qual foi ajustado o cálculo de O.M.: 31900 cm^{-1}

Feita esta atribuição, podemos deduzir um valor aproximado para Δ . Usando $C/B = 4$ e atribuindo a B o valor 460 cm^{-1} (coerente com o valor 430 cm^{-1} usado para o $[\text{Ru}(\text{NH}_3)]^{+2}$, já que o efeito nefeleuxético do aumento de carga no Ru seria aumentar $B^{(25)}$, obtemos $\Delta = 32660 \text{ cm}^{-1}$, através da relação:

$$\Delta E(^1T_{1g} - ^2T_{2g}) = \Delta - 5B - C$$

onde somente se consideraram elementos diagonais da matriz.

O aumento de Δ ao se passar do ion complexo divalente para o trivalente é coerente com o aumento encontrado para os complexos com o ligante similar H_2O . Por exemplo, a diferença entre $\Delta[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3}$ e $\Delta[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$ é $\sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ (26).

A intensidade das bandas entre $30900 - 47600 \text{ cm}^{-1}$ fazem pensar em transições $d \rightarrow d$ permitidas por spin. Ainda levando em conta somente os elementos diagonais das matrizes de energia e considerando os estados excitados provenientes da configuração $t_{2g}^4 e_g^1$, obtemos as energias das transições $d \rightarrow d$ permitidas por spin. Estas energias estão na Tabela 19, onde são comparadas às transições observadas. Nota-se que as energias observadas estão na mesma região das calculadas.

Além das transições $d \rightarrow d$, podem ocorrer transições de transferência de carga ligante \rightarrow metal. Antes de 50000 cm^{-1} , nenhuma das bandas observadas deve ser proveniente de uma transição permitida por simetria, dadas as intensidades baixas. No entanto, o esquema de orbitais mole-

culares indica que a transição $1t_{1g} - 3e_g$ (transferência de carga ligante→metal) ocorreria a 38400 cm^{-1} (Fig.(3), Tabela (7)). Se admitirmos que esta transição ocorre no caso do ion $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{+2}$, é provável que ela esteja presente também no espectro do ion complexo trivalente, contribuindo para a intensidade da banda a 38500 cm^{-1} .

O esquema de níveis dos orbitais moleculares mostra que há, também, a possibilidade de outras transições de transferência de carga entre níveis dos ligantes e o nível $2t_{2g}$ do metal, com somente 5 eletrons, contribuindo para a série de bandas observadas na região de baixa energia. No entanto, os dados obtidos não são suficientes para se fazerem atribuições sem ambiguidades; outras experiências, como espectros medidos a baixas temperaturas, seriam necessárias.

Quanto à banda de alta intensidade com $\nu_{\text{max}} > 50000 \text{ cm}^{-1}$, podemos atribuí-la a transferência da carga ligante→metal permitidas por simetria. A de mais baixa energia prevista pelo cálculo de orbitais moleculares é a transição permitida por paridade e simetria $3t_{1u} \rightarrow 3e_g$, a 42000 cm^{-1} .



O abaixamento da simetria de ions complexos de octaédrica para C_{4v} provoca um desdobramento dos níveis t_{2g} e e_g em (b_2, e) e (a_1, b_1) , respectivamente. As transições óticas esperadas na região de baixa energia se dariam entre estes dois grupos de níveis, provenientes dos níveis

t_{2g} e e_g constituídos principalmente dos orbitais d do metal.

No entanto, no caso em que um dos ligantes é o NO, os espectros óticos dos complexos apresentam características particulares, que podem ser explicadas pelo modelo de Orbitais Moleculares. Especificamente, como foi primeiramente evidenciado por um cálculo de O.M. feito com o método SCCO para o ion complexo $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{-2}$, entre os dois grupos de níveis d citados encontra-se um nível relativo a um O.M. constituído principalmente do orbital (NO). A existência deste nível permitiu uma interpretação⁽⁹⁾ coerente do espectro ótico do ion $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{-2}$.

Para os complexos de Ru com ligante NO, poderia se esperar um resultado semelhante. De fato, como se pode ver na Fig. 4 e Tabela 11, os dois últimos orbitais ocupados do $[\text{Ru}(\text{CN})_5\text{NO}]^{-2}$ são $6e$ e $2b_2$, com 50.5% e 75.3% de caráter 4d (Ru), respectivamente. O orbital vazio de mais baixa energia é o $7e$, que é 70.0% $\pi^*(\text{NO})$; acima deste, estão os orbitais $3b_1$ (47.1% 4d(Ru)) e $5a_1$ (49.4% 4d(Ru)).

Para os ions complexos (Figs. 5 e 6 e Tabelas 15 e 16) $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{NO}]^{+3}$ e $[\text{RuCl}_5\text{NO}]^{-2}$ o esquema de níveis nesta região é semelhante. Para o ion $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{NO}]^{+3}$ os níveis, a partir do penúltimo ocupado, estão na ordem $7e$ (33.3% 4d(Ru)) < $2b_2$ (54.1% 4d(Ru)) < $8e$ (75.1% $\pi^*(\text{NO})$) < $7a_1$ (54.3% 4d(Ru)) < $4b_1$ (56.5% 4d(Ru)). Para o $[\text{RuCl}_5\text{NO}]^{-2}$ a ordem é $7e$ (71.1% 4d(Ru)) < $2b_2$ (80.2% 4d(Ru)) < $8e$ (92.7% $\pi^*(\text{NO})$) < $4b_1$ (60.5% 4d(Ru)) < $7a_1$ (58.9% 4d(Ru)).

Nos três casos, a colocação do nível $\pi^*(\text{NO})$ en-

tre os níveis $4d(\text{Ru})$ persiste para valores de F próximos de 2.0.

A ordem das energias dos dois últimos orbitais ocupados e $(4d(\text{Ru})) < b_2(4d(\text{Ru}))$, encontrada nos três casos, pode ser interpretada como consequência da estabilidade proveniente da maior delocalização dos elétrons d no primeiro orbital molecular, através do orbital $\pi^*(\text{NO})$. No caso do ion $[\text{RuCl}_5\text{NO}]^{-2}$, a participação do $\pi^*(\text{NO})$ no nível $7e$ é pequena em relação aos outros dois (ver Tabelas 11, 15 e 16), resultando nas energias dos níveis $7e$ e $2b_2$ serem muito próximas.

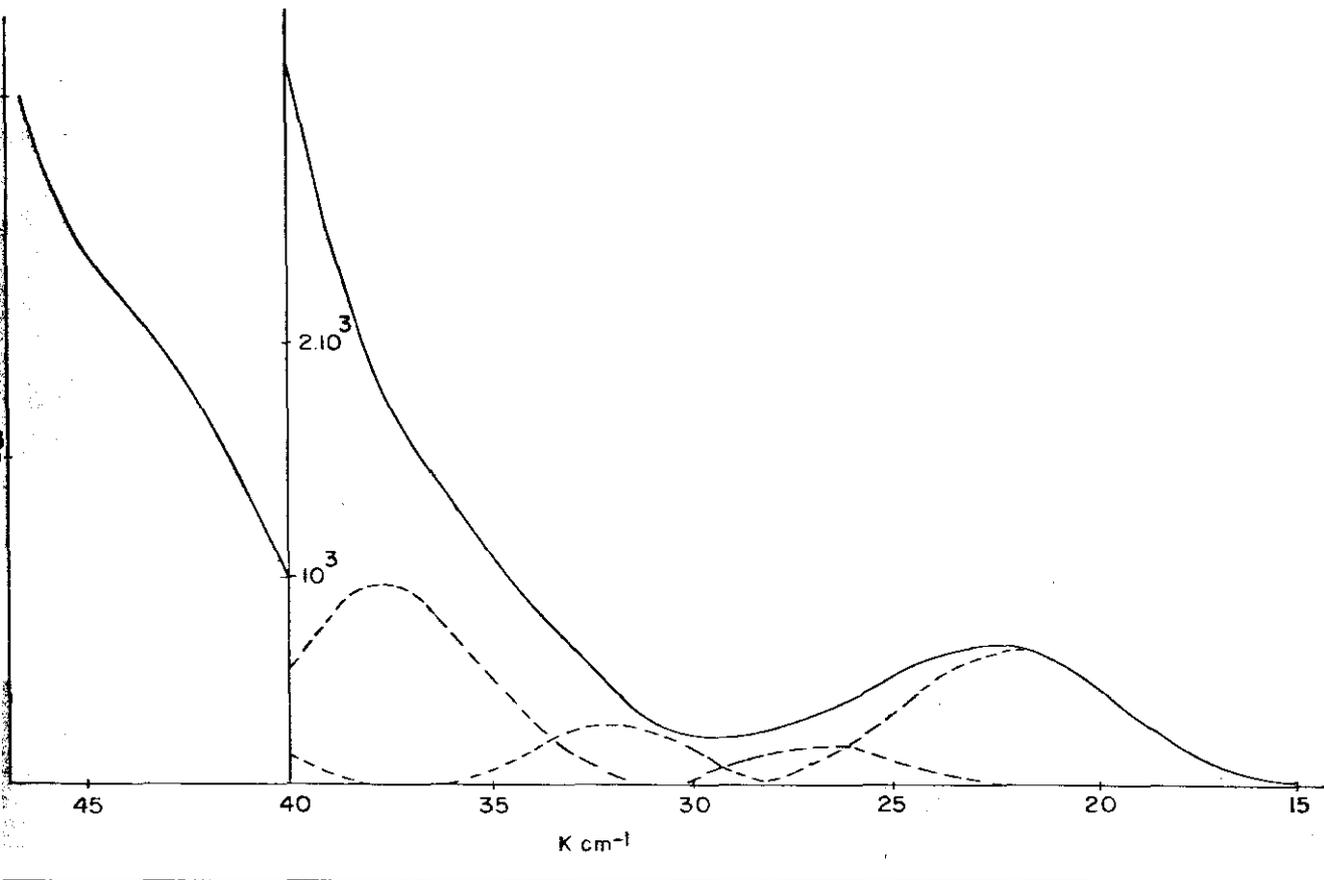
Quanto às energias dos orbitais antiligantes $b_1(4d(\text{Ru}))$ e $a_1(4d(\text{Ru}))$, a ordem esperada seria $b_1 < a_1$, devido à participação em a_1 do orbital σ do ligante NO , cuja distância ao metal é relativamente pequena. Isto de fato ocorre para $[\text{Ru}(\text{CN})_5\text{NO}]^{-2}$ e $[\text{RuCl}_5\text{NO}]^{-2}$. Quanto ao ion $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{NO}]^{+3}$, a inversão $7a_1 < 4b_1$ pode ser explicada pela distância maior usada para o ligante NH_3 na posição (6).

Os espectros óticos destes ions complexos não haviam sido ainda reportados na literatura; no caso do $[\text{Ru}(\text{CN})_5\text{NO}]^{-2}$, havia dificuldade em preparar sais solúveis. A preparação de um sal de Li permitiu medir-se o espectro eletrônico deste ion complexo nas regiões ultravioleta e visível, e interpretá-lo com base no cálculo do O.M. (34). Mediu-se e interpretou-se também os espectros dos sais complexos $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{Cl})_5\text{NO}]$ (35) e $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{NO}]\text{Cl}_3$ (36).

O espectro eletrônico de uma solução aquosa do sal $\text{Li}_2[\text{Ru}(\text{CN})_5\text{NO}]$ é visto na Fig. 9. Ele apresenta uma ban

FIGURA 9

— ESPECTRO DE ABSORÇÃO DO $[\text{Ru}(\text{CN})_5\text{NO}]^{-2}$
--- DECOMPOSIÇÃO EM GAUSSIANAS



da a qual, após decomposição em Gaussianas, revela-se dupla (22200 cm^{-1} e 26800 cm^{-1}). Uma banda de intensidade muito alta, cujo máximo deve se situar em torno de 54000 cm^{-1} , domina toda a parte ultravioleta do espectro; na parte ascendente desta banda distinguem-se três ombros: a 32000 , 37500 e 43500 cm^{-1} .

O espectro eletrônico do $[\text{Ru}(\text{CN})_5\text{NO}]^{-2}$ é muito semelhante ao espectro reportado para o ion nitroprussia - nato⁽⁹⁾, o que permite adotar uma interpretação semelhante.

Para um complexo de simetria C_{4v} e estado fundamental 1A_1 as únicas transições permitidas por spin e por simetria são $^1A_1 \rightarrow ^1A_1$, e $^1A_1 \rightarrow ^1E$. A configuração ... $6e^3 2b_2^2 7e^1$ fornece estados 1A_1 , 1A_2 , 1B_1 e 1B_2 ; destes, escolheu-se o estado 1A_1 , para o qual dá-se a transição permitida.

No caso do $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{-2}$, foi obtida uma confirmação experimental para o fato das duas primeiras transições observadas serem permitidas por simetria⁽⁹⁾, ou seja, a intensidade das bandas de absorção correspondentes não diminui ao se passar de 300°K para 77°K . Além disso, foi verificado que a primeira transição é polarizada no plano xy, e a segunda no eixo z, confirmando as atribuições $^1A_1 \rightarrow ^1E$ e $^1A_1 \rightarrow ^1A_1$, respectivamente, já que na simetria C_{4v} o vetor \vec{z} se transforma como A_1 e os vetores \vec{x} , \vec{y} como E.

Na Tabela 20 são apresentadas as transições óticas observadas e calculadas para os ions $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{-2}$ e

ESPECTROS ÓTICOS EXPERIMENTAIS E TEÓRICOS DOS IONS $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{-2}$ E $[\text{Ru}(\text{CN})_5\text{NO}]^{-2}$

$[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{-2}$ (a)		$[\text{Ru}(\text{CN})_5\text{NO}]^{-2}$					
Energias observadas das transições ($\nu_{\text{max}}, \text{kcm}^{-1}$)	ϵ_{max}	Energias calculadas das transições (kcm^{-1})	Atribuição das bandas	Energias observadas das transições ($\nu_{\text{max}}, \text{kcm}^{-1}$)	ϵ_{max}	Energias calculadas das transições (kcm^{-1})	Atribuição das bandas
20.08	~ 8	20.54	${}^1A_1 \rightarrow {}^1E(2b_2 \rightarrow 7e)$	22.20	650	21.49	${}^1A_1 \rightarrow {}^1E(2b_2 \rightarrow 7e)$
25.38	25	25.09	${}^1A_1 \rightarrow {}^1A_1(6e \rightarrow 7e)$	26.80	200	26.29	${}^1A_1 \rightarrow {}^1A_1(6e \rightarrow 7e)$
30.30	40	30.77 (b)	${}^1A_1 \rightarrow {}^1A_2(2b_2 \rightarrow 3b_1)$	32.00	300	31.71 (c)	${}^1A_1 \rightarrow {}^1A_2(2b_2 \rightarrow 3b_1)$
37.80	900	37.75 (b)	${}^1A_1 \rightarrow {}^1E(6e \rightarrow 5a_1)$	37.50	1000	36.50 (c)	${}^1A_1 \rightarrow {}^1E(6e \rightarrow 3b_1)$
42.00	700	40.90 (b)	${}^1A_1 \rightarrow {}^1E(6e \rightarrow 3b_1)$	43.50	9000	(37.780) (c)	$({}^1A_1 \rightarrow {}^1B_2(2b_2 \rightarrow 5a_1))$
50.000	24000	49.90	${}^1A_1 \rightarrow {}^1E(2b_2 \rightarrow 8e)$	52.00	20000	42.57 (c)	${}^1A_1 \rightarrow {}^1E(6e \rightarrow 5a_1)$
						54.21	${}^1A_1 \rightarrow {}^1E(2b_2 \rightarrow 8e)$

(a) Referência (9)

(b) Valores corrigidos para repulsão intereletrônica (ver Ref. (9)).

(c) Sem correção para repulsão intereletrônica.

(d) Valores corrigidos para repulsão intereletrônica, assumindo, para os parâmetros de Racah os valores $B = 400 \text{ cm}^{-1}$, $C/B = 4.633$.

$[\text{Ru}(\text{CN})_5\text{NO}]^{-2}$. As transições $d \rightarrow d$ calculadas foram corrigidas para repulsão intereletrônica*. O acordo entre as energias observadas e calculadas é bastante bom. A banda de intensidade muito alta a 52000 cm^{-1} foi atribuída à transição $2b_2 + 8e$, que corresponde a uma transferência de carga $\text{Ru}(4d) \rightarrow \pi^*(\text{CN})$.

O espectro eletrônico do sal $\text{K}_2[\text{RuCl}_5\text{NO}]$, medido em solução aquosa está apresentado na Fig. 10. O espectro eletrônico do sal $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{NO}]\text{Cl}_3$, também medido em solução aquosa está apresentado na Fig. 11. As posições dos máximos de absorção e a atribuição das bandas feita através dos cálculos de O.M. estão nas Tabelas 21 e 22.

Para estes dois ions complexos, o acordo entre as energias de transição experimentais e teóricas não é tão bom como para o ion $[\text{Ru}(\text{CN})_5\text{NO}]^{-2}$. Portanto, as atribuições feitas representam apenas uma tentativa de interpretação.

Apesar das várias tentativas feitas, não foi possível obter um ajuste melhor variando-se os parâmetros \mathcal{F}_σ (metal-ligante) e \mathcal{F}_π (metal-ligante). No entanto, para os valores de \mathcal{F} usados, as transições calculadas estão aproximadamente na mesma região das observadas. O uso de correções para repulsão intereletrônica melhora o ajuste, embora estas correções sejam pequenas.

Ao contrário do que ocorre com o ion $[\text{Ru}(\text{CN})_5\text{NO}]^{-2}$,

* As correções para repulsão intereletrônica foram feitas com o programa SUSAN 6 (A.O. Caride, Tese de Doutorado, CBPF, 1972).

FIGURA 10

— ESPECTRO DE ABSORÇÃO DO $[\text{RuCl}_5\text{NO}]^{-2}$
- - - DECOMPOSIÇÃO EM GAUSSIANAS

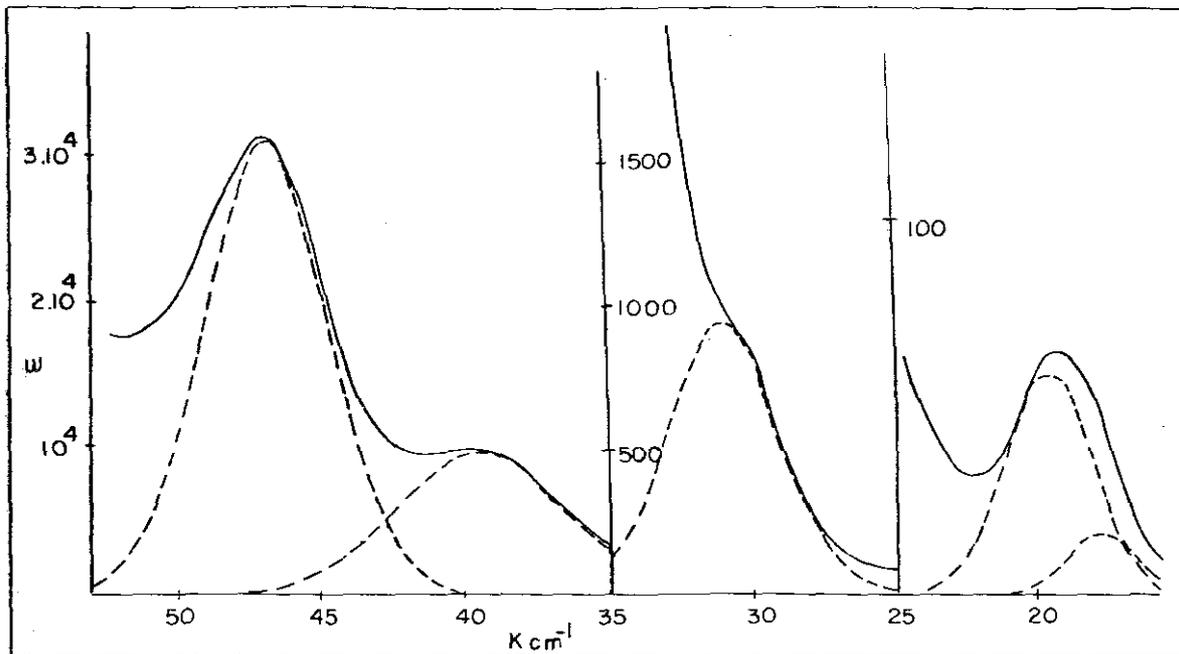
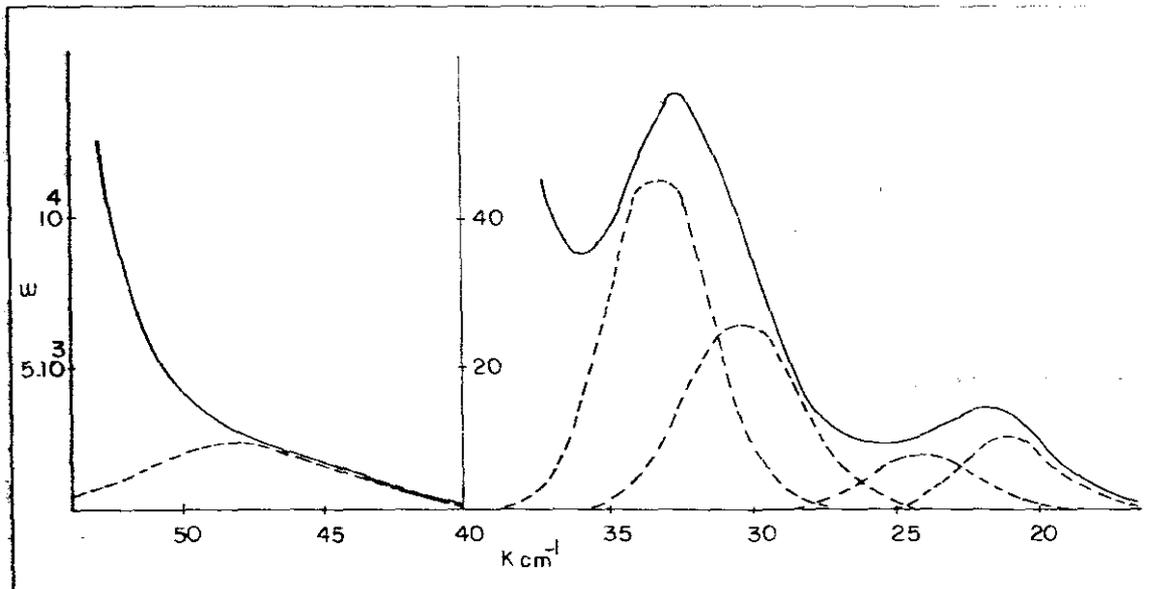


FIGURA II

— ESPECTRO DE ABSORÇÃO DO $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{NO}]^{+3}$
- - - DECOMPOSIÇÃO EM GAUSSIANAS



ESPECTRO ELETRÔNICO EXPERIMENTAL E TEÓRICO DO ION $[RuCl_5NO]^{-2}$					
Energias observadas das transições (ν_{max} $kc m^{-1}$)	ϵ_{max}	$\Delta\nu_{1/2}$ ($kc m^{-1}$)	$f \times 10^2$	Energias calculadas das transições ($kc m^{-1}$)	Atribuição das Bandas
17.60	17	2.90	0.021	24.40	${}^1A_1 \rightarrow {}^1E$ (2b ₂ → 8e)
19.60	60	3.70	0.096	24.90	${}^1A_1 \rightarrow {}^1A_1$ (7e → 8e)
27.70	112	6.70	0.32	30.36 (a)	${}^1A_1 \rightarrow {}^1A_2$ (2b ₂ → 4b ₁)
32.10	950	4.40	1.8	32.95 (a)	${}^1A_1 \rightarrow {}^1E$ (7e → 4b ₁)
39.50	9800	7.00	30	$\left\{ \begin{array}{l} 39.31 \text{ (a)} \\ 39.04 \text{ (b)} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} {}^1A_1 \rightarrow {}^1E \text{ (7e} \rightarrow 7a_1) \\ {}^1A_1 \rightarrow {}^1E \text{ (6e} \rightarrow 4b_1) \end{array} \right.$
47.10	31000	5.10	68	46.08 (b)	${}^1A_1 \rightarrow {}^1E$ (5e → 7a ₁)
> 52.00	mto.alto	-	mto.alto	50.82 (b)	${}^1A_1 \rightarrow {}^1E$ (4e → 4b ₁)

(a) Valores corrigidos para repulsão intereletrônica, $B = 0.4 \text{ kc m}^{-1}$ e $C/B = 4.633$

(b) Transferência de carga ligante-metal.

TABELA 22

ESPECTRO ELETRÔNICO EXPERIMENTAL E TEÓRICO DO ION $[Ru(NH_3)_5NO]^{+3}$					
Energias observadas das transições ($\nu_{max} \text{ kcm}^{-1}$)	ϵ_{max}	$\Delta\nu_{1/2}$ (kcm^{-1})	$f \times 10^2$	Energias calculadas das transições (kcm^{-1})	Atribuição das Bandas
21.10	10	3.90	0.017	15.70	${}^1A_1 \rightarrow {}^1E (2b_2 + 8e)$
24.00	8	4.30	0.015	21.93	${}^1A_1 \rightarrow {}^1A_1 (7e + 8e)$
30.40	26	4.80	0.054	32.22 (a)	${}^1A_1 \rightarrow {}^1A_2 (2b_2 + 4b_1)$
33.20	45	3.50	0.068	33.730 (a)	${}^1A_1 \rightarrow {}^1E (7e + 7a_1)$
48.00	2300	7.90	8	$\begin{cases} 45.980 (a) \\ 47.820 (b) \end{cases}$	$\begin{cases} {}^1A_1 \rightarrow {}^1E (7e + 4b_1) \\ {}^1A_1 \rightarrow {}^1E (6e + 7a_1) \end{cases}$
> 52.00	muito alto	-	muito alto	53.480 (b)	${}^1A_1 \rightarrow {}^1E (6e + 4b_1)$

(a) Valores corrigidos para repulsão intereletrônica, $B = 0.4 \text{ kcm}^{-1}$ e $C/B = 4.633$

(b) Transferência de carga ligante→metal.

as bandas de alta intensidade observadas nos ions $[\text{RuCl}_5\text{NO}]^{-2}$ e $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{NO}]^{+3}$ devem resultar de transferências de carga do tipo ligante→metal. Estas podem ser do tipo $\sigma(\text{ligante})\rightarrow\text{metal}$ ou $\pi(\text{ligante})\rightarrow\text{metal}$ (37).

As atribuições específicas feitas para as transições de transferência de carga ligante→metal dos ions $[\text{RuCl}_5\text{NO}]^{-2}$ e $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{NO}]^{-2}$ foram feitas com base no bom acordo quantitativo entre as energias medidas e calculadas, havendo, no entanto, outras alternativas de transições deste tipo na mesma região.

Cabe fazer uma observação a respeito das intensidades das bandas atribuídas às transições $b_2(\text{metal}) \rightarrow e(\pi^*(\text{NO}))$ e $e(\text{metal}) \rightarrow e(\pi^*(\text{NO}))$. Apesar do orbital $e(\pi^*(\text{NO}))$, no ion nitroprussiato e nos três ions de Ru estudados aqui, apresentar uma contribuição d não desprezível, estas transições representam principalmente uma transferência de carga. Poderia se esperar, portanto, intensidades mais altas do que as observadas. Um cálculo dos momentos de transição poderia esclarecer este ponto; no entanto, funções de onda melhores do que as obtidas com um método semi-empírico seriam provavelmente necessárias.

III.4 - Estrutura Eletrônica e Espectroscopia Mössbauer

A espectroscopia Mössbauer baseia-se no fenômeno de emissão e absorção ressonante de raios γ sem recuo (38). Se forem usados uma fonte (emissor) e um absorvedor contendo o mesmo núcleo Mössbauer em diferentes ambientes químicos, verifica-se que é preciso variar a energia dos raios

γ emitidos para haver ressonância. Isto é feito experimentalmente movendo-se a fonte em relação ao absorvedor, variando-se assim a energia dos ftons emitidos através do efeito Doppler.

A sensibilidade da posição dos picos num espectro Mössbauer com relação ao ambiente químico pode ser atribuída às chamadas interações hiperfinas, que são as interações entre a distribuição de carga nuclear e os campos elétricos e magnéticos extranucleares. Estas interações hiperfinas dão origem ao deslocamento isomérico, desdobramento quadrupolar e desdobramento magnético Zeeman. Através do estudo destes parâmetros pode-se obter informações sobre a estrutura eletrônica de compostos contendo um núcleo Mössbauer.

O rutênio é um elemento Mössbauer, pois um de seus isótopos ^{99}Ru possui características que permitem a obtenção da ressonância. Apesar disto, poucos trabalhos em espectroscopia Mössbauer foram realizados com este elemento, pois as condições experimentais são bastante mais difíceis do que para o ^{57}Fe , o isótopo Mössbauer mais estudado. Alguns destes trabalhos dizem respeito ao estudo de ligações químicas em compostos de rutênio, através da medida de deslocamentos isoméricos e desdobramentos quadrupolares (39,40,41,42).

O deslocamento isomérico decorre da interação eletrostática entre a distribuição de carga do núcleo e os eletrons que têm uma probabilidade finita de se encontrar no núcleo. Esta interação resulta num pequeno deslocamento

dos níveis de energia Mössbauer num composto relativo aos do átomo livre. Se o átomo está em um ambiente diferente na fonte e no absorvedor, estes deslocamentos serão diferentes nos dois casos. Define-se o deslocamento isomérico δ de um absorvedor em relação a uma fonte como:

$$\delta = \frac{2\pi ze^2}{5} (\langle R^2 \rangle_{ex} - \langle R^2 \rangle_f) \left[(\phi(0))_A^2 - (\phi(0))_F^2 \right] \quad (8)$$

onde z é o número atômico do núcleo, 'e' a carga do próton, $\langle R^2 \rangle_{ex}$ e $\langle R^2 \rangle_f$ são os raios quadráticos médios das distribuições de cargas nucleares no estado excitado e fundamental, $(\phi(0))_A^2$ e $(\phi(0))_F^2$ representam as densidades eletrônicas no núcleo, no absorvedor e na fonte; na aproximação não relativística somente os elétrons têm densidade no núcleo.

Para o rutênio, $(\langle R^2 \rangle_{ex} - \langle R^2 \rangle_f)$ é positivo, logo, deslocamentos isoméricos positivos significam que a densidade eletrônica no núcleo no absorvedor é maior do que na fonte.

O desdobramento quadrupolar decorre da interação de campos elétricos extranucleares não cúbicos com a densidade nuclear de carga, para núcleos com spin $I > 1/2$, tendo neste caso o núcleo - um momento quadrupolar $Q \neq 0$. A interação deste com o gradiente de campo elétrico externo ao núcleo resulta no desdobramento dos níveis nucleares degenerados nos diversos $|m_I|$.

No caso do rutênio, $I = 3/2$ e $I = 5/2$ para os estados excitado e fundamental, respectivamente, envolvidos

na transição Mössbauer.

A Figura 12 mostra o desdobramento dos níveis de energia nucleares do ^{99}Ru através da interação quadrupolar. Experimentalmente, as transições 1,2,3 e 4,5,6 não podem ser resolvidas entre si⁽³⁹⁾. Portanto, o espectro Mössbauer do ^{99}Ru em condições em que ocorre o desdobramento quadrupolar é constituído de dois picos, um para as transições 1,2,3 e outro para 4,5,6; a diferença de energia entre estes picos é o desdobramento quadrupolar do estado excitado.

O desdobramento quadrupolar do ^{99}Ru pode ser expresso da seguinte forma:

$$\Delta E_Q = \frac{1}{2} e^2 q Q_{3/2} (1 + \eta^{2/3})^{1/2} \quad (9)$$

onde $Q_{3/2}$ é o momento de quadrupolo do núcleo no estado excitado; $eq = -V_{zz}$ = o componente z do tensor gradiente de campo elétrico, e = carga do próton e η é o chamado parâmetro de assimetria, ou seja, $(V_{xx} - V_{yy})/V_{zz}$.

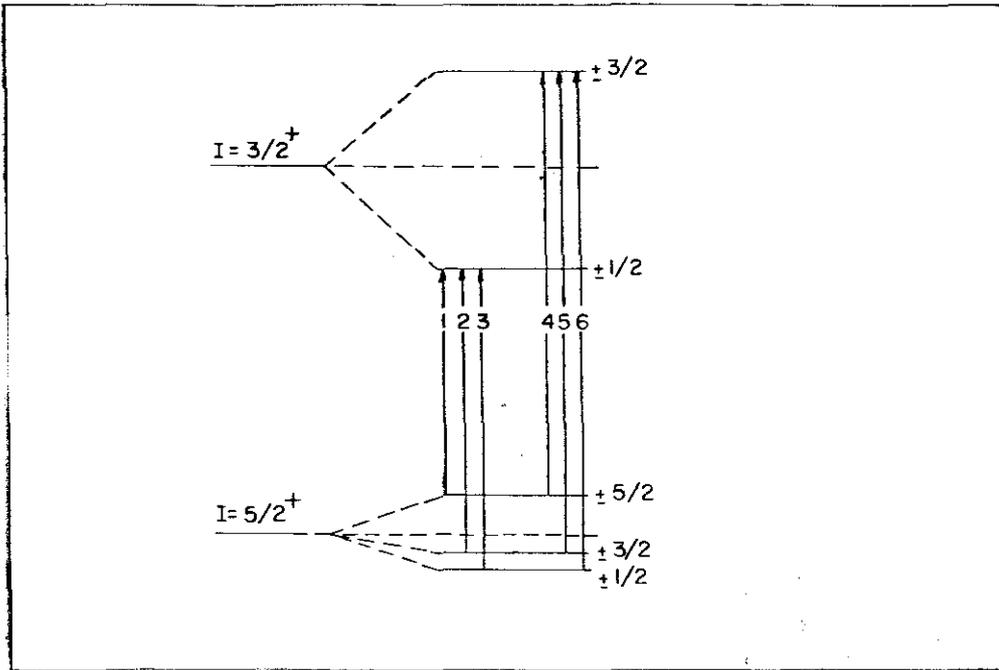
O gradiente de campo elétrico pode originar-se da distribuição dos íons vizinhos do átomo Mössbauer na rede cristalina; neste caso, seus componentes podem ser calculados através de um modelo de cargas pontuais. No entanto, em complexos covalentes a principal contribuição para o gradiente de campo origina-se da distribuição eletrônica em volta do núcleo Mössbauer, quando a simetria se afasta da cúbica⁽⁴³⁾. Para a simetria C_{4v} , q pode ser expresso:

$$q = 4/7 \langle r^{-3} \rangle_d \left[(n_{d_{x^2-y^2}} - n_{d_{z^2}}) + (n_{d_{xy}} - n_{d_{xz,yz}}) \right] \quad (10)$$

FIGURA 12

NÍVEIS HIPERFINOS QUADROPOLARES NA TRANSIÇÃO MÖSSBAUER

$3/2^+ \rightarrow 5/2^+$ DO ^{99}RU



onde $\langle r^{-3} \rangle_d$ é o valor médio de r^{-3} calculado com a função radial d , e $n_{d_{x^2-y^2}}$, etc., são as populações dos diversos orbitais d . Nesta expressão, foi desprezada a contribuição dos orbitais p , considerada muito menor⁽⁴³⁾.

Apesar dos elétrons do "core" não contribuírem diretamente para o gradiente de campo, já que não sofrem os efeitos do campo dos ligantes, eles podem sofrer uma distorção devida ao gradiente de campo dos elétrons de valência. Este efeito é considerado através do fator de Sternheimer.

Levando isto em consideração, e lembrando que, para a simetria C_{4v} , $\eta = 0$ pois as distribuições de carga eletrônica nas direções x e y são equivalentes, temos, finalmente:

$$\Delta E_Q = 1/2 e^2 q Q_{3/2} (1-R) \quad (11)$$

para os complexos de simetria C_{4v} . Nesta expressão, $(1-R)$ é o fator de Sternheimer, e q é dado pela Eq. (10).

III.4.a - Deslocamentos Isoméricos

O átomo Mössbauer quando se encontra num complexo covalente está envolvido fortemente com os ligantes, em ligações do tipo σ e π . Assim, podemos entender as diferenças dos deslocamentos isoméricos nestes complexos em termos do grau de envolvimento dos orbitais do metal nestas ligações.

A densidade eletrônica no núcleo Mössbauer pode ser aumentada por meio das ligações σ . Se os ligantes

forem bons "doadores" σ , eles fornecerão elétrons s ao rutênio, por meio destas ligações, populando o orbital $5s$.

Ligantes que podem formar ligações π com o metal podem ser doadores π ou " π acceptors". Ligantes como CO , CN e em particular NO , que possuem um orbital π^* vazio de baixa energia, podem receber elétrons do metal, via ligações π , populando aquele nível antiligante ("back donation"). Isto resulta numa diminuição das populações dos orbitais d que formam ligações π , especificamente d_{xy} , d_{xz} e d_{yz} . Como os elétrons nestes orbitais fazem uma blindagem aos elétrons s , ao se diminuir as populações destes orbitais a densidade eletrônica no núcleo é aumentada. Este efeito é detectado através dos valores dos deslocamentos isoméricos em complexos contendo ligantes " π acceptors" (44, 45).

A Tabela 23 apresenta os deslocamentos isoméricos medidos experimentalmente para os ions complexos de rutênio estudados nesta tese. Ao lado destes dados, estão as populações dos orbitais relevantes, obtidas com os cálculos de Orbitais Moleculares.

Dentro do conjunto de complexos estudados, destaca-se o $[Ru(NH_3)_6]^{+2}$ com o valor mais baixo de deslocamento isomérico. Uma comparação com o $[Ru(NH_3)_6]^{+3}$ mostra o efeito do aumento de carga positiva no ion central, resultando numa maior "invasão" σ que aumenta a população $5s$ no último ion complexo através de um efeito de compensação de cargas. Além disso, a retirada de um elétron do orbital t_{2g} resulta numa população $4d$ menor no complexo de carga

DESLOCAMENTOS ISOMÉRICOS E POPULAÇÕES DE COMPLEXOS DE RUTÊNIO

Complexo	Deslocamento Isomérico (a) (mm/s)	4d	5s	Populações π (CN)	π (NO)
$[Ru(NH_3)_6]I_2$	- 0.93 ± 0.03 (c)				
$[Ru(NH_3)_6]Cl_2$	- 0.92 ± 0.01 (c)	7.595	0.142		
$[Ru(NH_3)_6](BF_4)_2$	- 0.92 ± 0.01 (c)				
$[Ru(NH_3)_6]Br_3$	- 0.50 ± 0.06 (c)	7.300	0.234		
$[Ru(NH_3)_6]Cl_3$	- 0.49 ± 0.01 (b)				
$K_4[Ru(CN)_6]$	- 0.22 ± 0.01 (b) - 0.25 ± 0.03 (d)	7.440	0.391	0.133	
$K_2[RuCl_5NO]$	- 0.36 ± 0.03 (c)	7.356	0.307		0.294
$Rb_2[RuCl_5NO]$	- 0.37 ± 0.03 (e)				
$[Ru(NH_3)_5NO]Cl_3 \cdot H_2O$	- 0.19 ± 0.01 (c) - 0.20 ± 0.03 (e)	7.028	0.360		0.961
$[Ru(NH_3)_5NO]Br_3 \cdot H_2O$	- 0.22 ± 0.02 (c)				
$[Ru(NH_3)_5NO]SO_4(S_2O_8)^{1/2}$	- 0.20 ± 0.01 (c)				
$K_2[Ru(CN)_5NO] \cdot 2H_2O$	- 0.08 ± 0.01 (c) + 0.03 ± 0.03 (d)	6.975	0.440	0.126	1.112
$K_2[Ru(CN)_5NO]$	- 0.12 ± 0.03 (e)				

TABELA 23

- (a) Deslocamentos isoméricos de raios γ de 90 keV do ^{99}Ru ; medidas em relação a Ru metálico.
- (b) G. Kaindl, W. Potzel, F.E. Wagner, U. Zahn e R.L. Mössbauer, Z. Phys., 226, 103 (1969).
- (c) W. Potzel, F.E. Wagner, U. Zahn, R.L. Mössbauer e J. Danon, Z. Phys., 240, 306 (1970).
- (d) C.A. Clausen, R.A. Prados e M.L. Good, J. Am. Chem. Soc. 92, 7482 (1970).
- (e) R. Greatex, N.N. Greenwood e P. Kaspi, J. Chem. Soc., (A), 1971, 1873.
-

+3. Estes dois efeitos contribuem, da maneira descrita acima, para que o $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{+3}$ tenha um deslocamento isomérico maior do que o $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{+2}$. O fato deste último apresentar o menor valor para o deslocamento isomérico da série está de acordo com o fato de ele apresentar a maior população 4d e menor 5s entre os ions complexos estudados.

A comparação entre os dois complexos octaédricos em que o Ru está formalmente na configuração d^6 , $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{+2}$ e $[\text{Ru}(\text{CN})_6]^{-4}$, mostra que o deslocamento isomérico no segundo é maior. As populações obtidas para os dois ions complexos evidenciam claramente que este efeito se origina, por um lado, na maior capacidade do ligante CN como doador σ (27), que se evidencia pela maior população 5s no ion $[\text{Ru}(\text{CN})_6]^{-4}$. Por outro lado, o ligante CN possui um orbital π^* de baixa energia cuja interação com o metal

resulta na diminuição da população 4d. Como os ligantes NH_3 não possuem um orbital deste tipo, a população 4d no complexo de amônia é maior, resultando numa blindagem mais efetiva aos elétrons s. A diminuição da população d resultante da "back donation" ao CN é, no entanto, bastante menor do que a devida ao aumento de carga.

O efeito de "back donation" se evidencia de maneira mais nítida ao se considerar os três complexos com ligante NO. Em particular, o ion $[\text{Ru}(\text{CN})_5\text{NO}]^{-2}$ apresenta o valor de deslocamento isomérico mais alto da série.

A comparação entre este ion complexo e o hexacia_{neto} evidencia o maior efeito de "back donation" do ligante NO em relação ao CN, resultando numa população 4d menor no primeiro complexo e, conseqüentemente, um maior deslocamento isomérico. Este efeito é visto também nas diferenças de populações $\pi^*(\text{NO})$ e $\pi^*(\text{CN})$ no primeiro e no segundo ions complexos, respectivamente.

Da mesma forma, a comparação entre os complexos de amina com e sem ligante NO mostram o papel da "back donation" neste ligante.

Os três ions complexos com ligante NO apresentam diferenças entre si quanto ao valor do deslocamento isomérico de seus sais, que pode ser atribuída ao efeito dos outros ligantes. De fato, as diferentes populações 5s evidenciam que a capacidade de doação σ está na ordem $\text{CN} > \text{NH}_3 > \text{Cl}$. Além disso, diferenças nas populações 4d e $\pi^*(\text{NO})$ mostram que o "back donation" para o NO nos três ions complexos é diferente.

III.4.b - Desdobramentos Quadrupolares

Na Tabela 24 são apresentados os valores dos desdobramentos quadrupolares dos complexos de Ru de simetria C_{4v} . Na mesma tabela, são apresentados os valores das diferentes populações 4d, obtidas pelos cálculos de orbitais moleculares, com os quais se calcula o parâmetro q segundo a Eq. (10).

O efeito principal do qual decorre a diferença entre os valores do desdobramento quadrupolar nos três complexos é as diferenças no "back donation" ao ligante NO. Este fenômeno ocasiona o esvaziamento dos orbitais d_{xz} , d_{yz} em relação ao d_{xy} e decresce na ordem $[Ru(CN)_5NO]^{-2} > [Ru(NH_3)_5NO]^{+3} > [RuCl_5NO]^{-2}$.

Resultados quantitativos aproximados podem ser obtidos para o desdobramento quadrupolar, com as populações d calculadas. Para isto devemos considerar que o valor de $\langle r^{-3} \rangle_d$ deve ser diferente para os orbitais d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} do que para os orbitais d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$, já que estes últimos estão mais delocalizados para os ligantes, sendo a extensão de suas funções de onda muito maior. Como não há meios, no momento, para se calcular esta diferença, é mais razoável desprezar o fator $(d_{x^2-y^2} - d_{z^2})$, para o qual o fator $\langle r^{-3} \rangle_d$ deve ser bem menor.

Assim, foi calculado o valor de ΔE_Q para os três complexos segundo a expressão

$$\Delta E_Q = \frac{1}{2} e^2 Q_{3/2} \left[\frac{4}{7} \langle r^{-3} \rangle_d (n_{d_{xy}} - n_{d_{xz,yz}}) \right] (1-R) \quad (12)$$

Utilizando-se para "e" o valor 4.8×10^{-10} esu,

DESDOBRAMENTOS QUADRUPOLARES E POPULAÇÕES DE COMPLEXOS DE RUTÊNIO

Complexo	$ \Delta E_Q $ (mm/s)	d_{z^2}	$d_{x^2-y^2}$	d_{xy}	POPULAÇÕES		$[(d_{x^2-y^2} - d_{z^2}) + (d_{xy} - d_{yz}, xz)]$
					$d_{xz, yz}$		
$K_2 [RuCl_5NO]$	0.18±0.02 (b)	0.820	0.791	2.000	1.873		0.098
$[Ru(NH_3)_5NO]Cl_3 \cdot H_2O$	$\begin{cases} 0.39 \pm 0.01 \text{ (b)} \\ 0.36 \pm 0.03 \text{ (d)} \end{cases}$	0.904	0.870	2.000	1.627		0.339
$[Ru(NH_3)_5NO]Br_3 \cdot H_2O$		0.37±0.02 (b)					
$[Ru(NH_3)_5NO]SO_4(S_2O_8)^{1/2}$	0.38±0.01 (b)						
$K_2 [Ru(CN)_5NO] \cdot 2H_2O$	$\begin{cases} 0.39 \pm 0.01 \text{ (b)} \\ 0.49 \pm 0.03 \text{ (c)} \end{cases}$	0.989	1.059	1.934	1.497		0.507
$K_2 [Ru(CN)_5NO]$		0.40±0.03 (d)					

(a) ΔE_Q , desdobramento quadrupolar elétrico de raios γ de 90 keV do ^{99}Ru
 (b) W.Potzel, F.E. Wagner, U. Zahn, R.L. Mössbauer e J. Danon, Z.Phys., 240, 306 (1970).
 (c) C.A. Clausen, R.A. Prados e M.L. Good, J.Am.Chem.Soc., 92, 7482 (1970).
 (d) R. Greatrex, N.N. Greenwood e P. Kaspi, J.Chem.Soc. (A), 1971, 1873.

$Q_{3/2} (^{99}\text{Ru}) = 0.29$ barn (estimado a partir de uma regra empírica⁽⁴⁶⁾), $\langle r^{-3} \rangle_{4d} = 5.19a_0^{-3}$ (obtido através de um cálculo Hartree-Fock⁽⁴⁷⁾) e $(1-R)$ o valor 0.68 geralmente aceito para o Fe⁽³⁸⁾, obtêm-se os valores de ΔE_Q que são dados na Tabela 25. Vê-se que o acordo entre os valores experimentais e os calculados é razoável.

Observe-se que os valores experimentais de ΔE_Q são dados em módulo. A técnica experimental utilizada não permite distinguir entre valores positivos ou negativos do desdobramento quadrupolar, sendo necessário o uso de outras técnicas para se fazer esta determinação. No entanto, como os desdobramentos quadrupolares destes compostos são pequenos, há pouca possibilidade destes sinais serem medidos. Se o sinal de $Q_{3/2} (^{99}\text{Ru})$ é positivo, o que parece estar estabelecido^(46,48), os cálculos apresentados aqui prevêem, para o desdobramento quadrupolar dos complexos estudados, um sinal positivo.

É interessante verificar se o mesmo acordo é obtido para um outro elemento Mössbauer. Para isto foi feito o cálculo de orbitais moleculares para o $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{-2}$, usando as mesmas aproximações usadas no trabalho original⁽⁹⁾, a fim de se obter as populações parciais d, não publicadas. Com este cálculo, que convergiu para os mesmos valores de autovalores, autofunções e populações totais do trabalho original, obteve-se as seguintes populações :

$$3d_{xy}(\text{Fe}) = 1.977 \text{ e } 3d_{xz,yz}(\text{Fe}) = 1.517.$$

O valor de ΔE_Q foi calculado para o nitroprussiato, segundo a Eq. (12), usando-se os valores $\langle r^{-3} \rangle_{3d} =$

$= 4.93a_0^{-3}$ (47) e $Q_{3/2}(^{57}\text{Fe}) = 0.2 \text{ barn}$ (38). O resultado é apresentado também na Tabela 25.

O bom acordo obtido entre os valores experimentais do desdobramento quadrupolar e os valores calculados confirma a hipótese de que a contribuição maior para o gradiente de campo elétrico para os complexos de Fe e Ru provém da distorção das camadas d devida ao efeito de "back-donation" (49).

TABELA 25

DESDOBRAMENTOS QUADROPOLARES EXPERIMENTAIS E TEÓRICOS		
Ion Complexo	$ \Delta E_Q $ experimental (mm/s)	ΔE_Q Calculado (mm/s)
$[\text{RuCl}_5\text{NO}]^{-2}$	0.18 ± 0.02	0.120
$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{NO}]^{+3}$	$0.375^{(a)}$	0.353
$[\text{Ru}(\text{CN})_5\text{NO}]^{-2}$	$0.427^{(a)}$	0.414
$[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{-2}$	$1.726 \pm 0.002^{(b)}$	1.788

(a) Valor médio dos resultados experimentais apresentados na Tabela 24.

(b) Da Referência (43).

BIBLIOGRAFIA

- 1 - C.S.G. Phillips e R.J.P. Williams, "Inorganic Chemistry", vol. 2, Oxford University Press, London (1965).
- 2 - W.P. Griffith, "The Chemistry of the Rarer Platinum Metals", Interscience, N.York (1967).
- 3 - H.B. Gray e C.J. Ballhausen, J.Chem.Phys., 36, 1151 (1962); C.J. Ballhausen e H.B.Gray, Inorg.Chem., 2, 426 (1963).
- 4 - C.J. Ballhausen e H.B. Gray, "Electronic Structure of Metal Complexes" em Coordination Chemistry, vol. 1, ed. E. Martell, Van Nostrand, N.York (1971).
- 5 - J. Danon, "Lectures on the Mössbauer Effect", Gordon and Breach, N.York (1969); J. Danon, em "Mössbauer Spectroscopy and its Applications", IAEA, Vienna (1972), pg. 281.
- 6 - J.P. Dahl e C.J. Ballhausen, "Molecular Orbital Theories of Inorganic Complexes", em Advances in Quantum Chemistry, 4 (1968).
- 7 - N.Vannerberg, Acta Chem.Scand., 20, 1571 (1966); D. H. Svedung e N. Vannerberg, Acta Chem.Scand., 22, 1551 (1968); P.T. Manoharan e W.C. Hamilton, Inorg. Chem., 2, 1043 (1963).
- 8 - R.W.G. Wycoff, "Crystal Structures", 2^a ed., vol. 3, Interscience, N.York (1965), pg. 687.
- 9 - P.T. Manoharan e H.B. Gray, J.Am.Chem. Soc., 87, 3340 (1965).
- 10 - E.Clementi, "Tables of Atomic Functions", Suppl. a "IBM Journal of Research and Development", 9, 2 (1965).
- 11 - H. Basch e H.B. Gray, Theoret.Chim.Acta, 4, 367 (1966).
- 12 - F.Herman e S. Skillman, "Atomic Structure Calculations", Prentice-Hall, Englewood Cliffs (1963).

- 13 - V.I. Baranovskii e A.B. Nikol'skii, *Theoreticheskaya i Eksperimental'naya Khimiya*, 3, 527 (1967).
- 14 - T.S. Khodashova, *Zhurnal Strukturnoi Khimii*, 6, 716 (1965).
- 15 - C.J. Ballhausen e H.B. Gray, "Molecular Orbital Theory", W.A. Benjamin, N.York (1965).
- 16 - H. Basch, A. Viste e H.B. Gray, *J. Chem. Phys.*, 44, 10 (1966).
- 17 - P.T. Manoharan e W.C. Hamilton, *Inorg.Chem.*, 2, 1043 (1963).
- 18 - H. Brion, C.Moser e M.Yamazaki, *J.Chem.Phys.*, 30, 673 (1959).
- 19 - T.S. Kodashova e G.B. Bokii, *Zhurnal Strukturnoi Khimii*, 5, 250 (1964).
- 20 - S.I. Shupack, *Inorg.Chim.Acta*, 1, 435 (1967).
- 21 - J.J. Alexander e H.B. Gray, *Coord.Chem.Rev.*, 2, 29 (1967).
- 22 - J.C. Slater, "Quantum Theory of Matter", 2^a ed., Mac Graw-Hill, N.York (1968).
- 23 - B.N.Figgis, "Introduction to Ligand Fields", Interscience, N.York (1966).
- 24 - H.H. Schmidke, "Electronic Absorption Spectroscopy", em "Physical Methods in Advanced Inorganic Chemistry", ed. H.A.O.Hill e P.Day, Interscience, London (1968).
- 25 - H.L. Schlüfer e G.Gliemann, "Basic Principles of Ligand Field Theory", Wiley-Interscience, London (1969); C.K. Jørgensen, "Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes", Pergamon Press, Oxford (1962).
- 26 - H.B. Gray e N.A. Beach, *J.Am.Chem.Soc.*, 85, 2922 (1963).
- 27 - J.J.Alexander e H.B.Gray, *J.Am.Chem.Soc.*, 90, 4260 (1968).
- 28 - H.H.Schmidtk e D. Garthoff, *Helvetica Chim.Acta*, 49, 2039 (1966).
- 29 - A.F.Schreiner, S.W.Lin, P.J. Hauser, E.A. Hopcus, D. J. Hamin e J.D. Gunter, *Inorg.Chem.*, 11, 880 (1972).

- 30 - J.F. Edincott e H. Taube, Inorg.Chem.,4,437 (1965).
- 31 - T.J.Meyer e H. Taube, Inorg.Chem.,7, 2369 (1968).
- 32 - P.Ford, De F.P. Rudd, R. Gauder e H. Taube, J.Am.Chem. Soc., 90, 1187 (1968).
- 33 - D.S. McClure, Solid State Physics, 9, 399 (1959).
- 34 - D.Guenzburger, A. Garnier e J.Danon, C.R. Acad. Sc. Paris, 273, 1205 (1971).
- 35 - D. Guenzburger, A. Garnier e J. Danon, C.R. Acad. Sc. Paris, 274, 583 (1972).
- 36 - D. Guenzburger, A. Garnier e J. Danon, C.R. Acad. Sc. Paris, 274, 1252 (1972).
- 37 - C.K. Jørgensen, "Orbitals in Atoms and Molecules" , Academic Press, London (1962).
- 38 - G.M. Bancroft, "Mössbauer Spectroscopy", McGraw-Hill, N.York (1973); R. Scorzelli, Tese de Mestrado, CBPF (1975); L. Iannarella, Tese de Mestrado, CBPF (1971).
- 39 - R. Greatrex, N.N. Greenwood e P. Kaspi, J. Chem. Soc. (A), 1971, 1873.
- 40 - C.A. Clausen, R.A. Prados e M.L. Good, J.Am. Chem. Soc., 92, 7482 (1970).
- 41 - G. Kaindl, W. Potzel, F. Wagner, U. Zahn e R.L. Mössbauer, Z. Phys., 226, 103 (1969).
- 42 - W. Potzel, F.E. Wagner, U.Zahn, R.L. Mössbauer e J. Danon, Z.Phys., 240, 306 (1970).
- 43 - J.Danon e L.Iannarella, J.Chem.Phys.,47, 382 (1967).
- 44 - J.Danon, J.Chem.Phys.,39, 239 (1963).
- 45 - N.L. Costa, J.Danon e R.Moreira Xavier, J.Phys. Chem. Solids,23, 1738 (1962).
- 46 - W.Potzel, Tese, Technische Hochschule, München (1970).
- 47 - J.B. Mann,Rep.L.A. 3691 (1968).
- 48 - G.M.Bancroft,K.D.Butler e E.T.Libberg,J.Chem.Soc.(Dalton), 1972, 2643.
- 49 - D.Guenzburger, A.Garnier e J.Danon, Submetido à publicação em Inorg.Chim.Acta.

CAPÍTULO IV

NÍVEIS DE ENERGIA MONOELETRÔNICOS DO ION $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{-3}$

IV.1 - Introdução

O ion complexo $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{-3}$ apresenta, como foi comprovado por medidas de raios-X em outros complexos similares⁽¹⁾, uma estrutura quadripiramidal em que o metal é suposto se encontrar acima do plano equatorial. A estrutura deste complexo (simetria C_{4v}) está esquematizada na Figura 1.

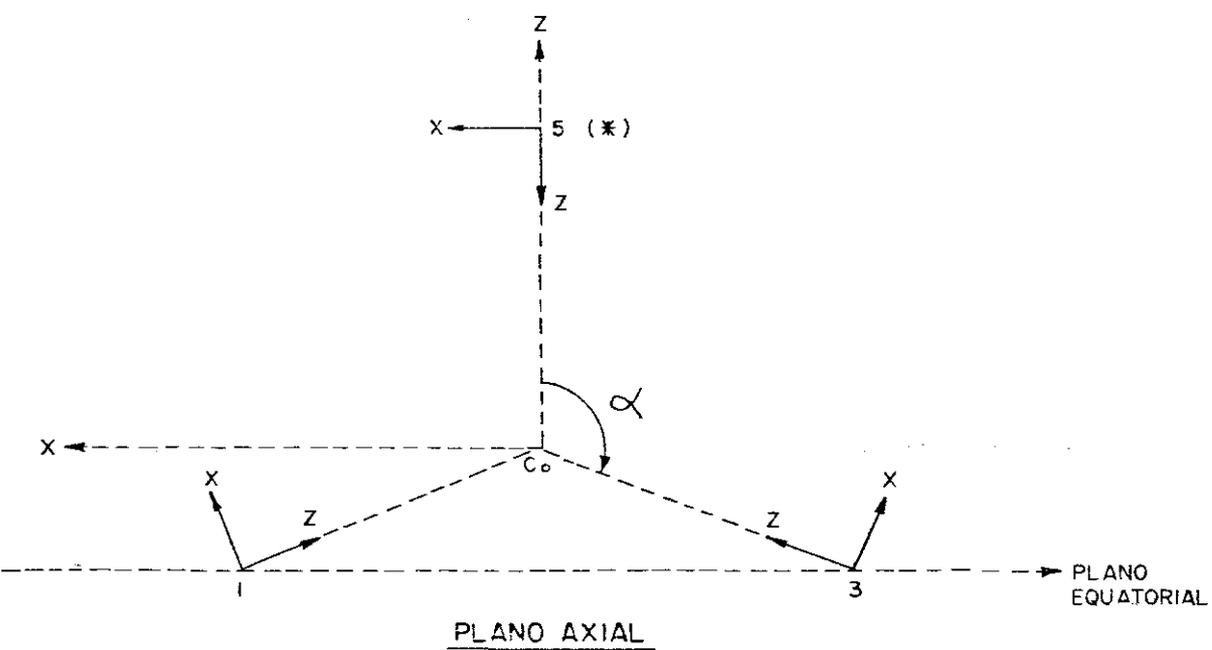
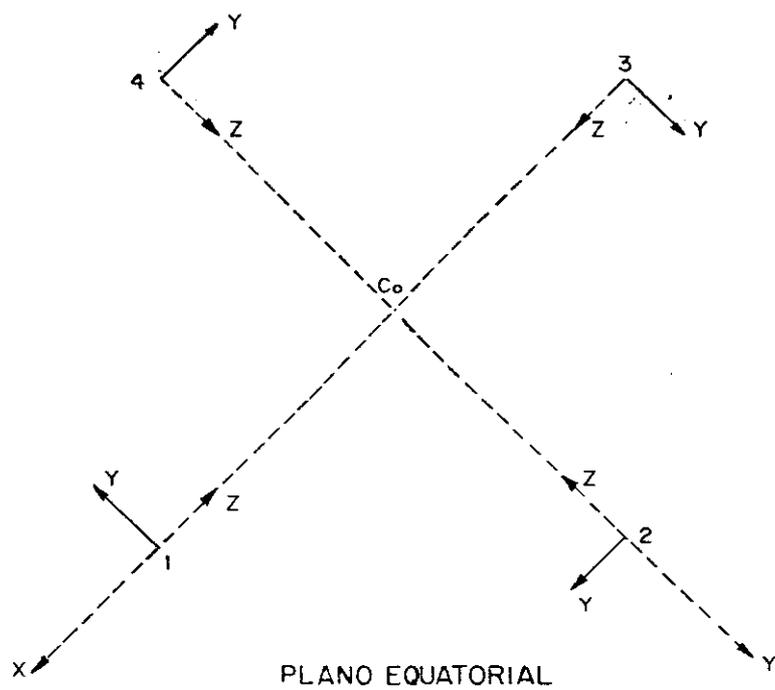
Do ponto de vista da teoria de Campo Cristalino, a ordem esperada para as energias monoelétrônicas d(metal) seria $e < b_2 < a_1 < b_1$. Como os orbitais (d_{xz}, d_{yz}) e (d_{xy}) se transformam segundo as representações irredutíveis E e B_2 , respectivamente, a ordem dos níveis $e < b_2$ seria explicada pela ausência do 6º ligante. Este mesmo fato determinaria a ordem $a_1 < b_1$, já que os orbitais (d_{z^2}) e $(d_{x^2-y^2})$ se transformam como A_1 e B_1 , respectivamente.

No entanto, foi determinado, através da análise de medidas de EPR neste ion complexo, que a ordem dos níveis é, efetivamente, $b_2 < e < a_1 < b_1$ ⁽²⁾; uma análise do espectro ótico deste ion, feita através do modelo de Campo Ligante, permitiu obter um bom ajuste entre as energias das transições óticas $d \rightarrow d$ obtidas teoricamente e as observadas experimentalmente⁽³⁾, confirmando a ordem de níveis acima.

É evidente que este é um caso em que a teoria do

FIGURA 1

$[Co(CN)_5]^{-3}$ NUMERAÇÃO DOS LIGANTES E SISTEMA DE COORDENADAS



(*) COORDENADA Y DO LIGANTE (5) NA MESMA DIREÇÃO DA DO METAL

Campo Cristalino falha; no entanto, a ordem dos níveis evidenciada tem explicação através do modelo de Orbitais Moleculares. De fato, este modelo permitiu sugerir duas interpretações para a ordem dos níveis. A primeira⁽⁴⁾ sugere que o orbital b_2 do metal teria maior recobrimento com o orbital $\pi^*(CN)$. Neste caso, a estabilização devida a "back-donation" favoreceria o orbital b_2 . A segunda interpretação aponta o fato de que, devido ao metal se encontrar acima do plano equatorial, os orbitais e do metal têm agora um recobrimento não nulo com os orbitais $\frac{1}{2}(\sigma_1 - \sigma_3)$ e $\frac{1}{2}(\sigma_2 - \sigma_4)$ dos ligantes. Este fato elevaria a energia do orbital antiligante e colocando-a acima da do orbital b_2 .

A fim de esclarecer este ponto, foi feito um cálculo de Orbitais Moleculares para o ion complexo $[\text{Co}(\text{CN})_3]^{-3}$, usando-se o método SCCC descrito no Cap. II⁽⁵⁾.

IV.2 - Detalhes dos Cálculos

As funções de base para o ion $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{-3}$, do grupo de simetria C_{4v} , foram obtidas pelos métodos usuais da Teoria de Grupos. As funções de onda para o Co foram obtidas da Referência (6). Usaram-se as funções para o ion Co^{+2} ; para a função do orbital 4p, escolheu-se a configuração d^7p .

Procurou-se efetuar o cálculo da maneira a mais semelhante possível ao que foi feito para o ion complexo hexacianeto^(7,8). Portanto, usou-se as funções moleculares para os ligantes CN dadas na Referência (7). Estas funções são baseadas nas funções atômicas "duplo ζ " de Clementi ,

para carbono e nitrogênio (ver Cap. III). As distâncias interatômicas usadas foram também as mesmas do ion hexacianeto⁽⁷⁾: Co-C = 1.89Å e C-N = 1.15Å. As VSIE do metal foram obtidas da Referência (9). Usou-se os seguintes valores para as energias dos orbitais dos ligantes: $\sigma_1 = -129 \text{ kcm}^{-1}$, $\sigma_2 = -104 \text{ kcm}^{-1}$, $\pi = -113 \text{ kcm}^{-1}$ e $\pi^* = -30 \text{ kcm}^{-1}$ (7,8,10). Observe-se que foram incluídos os dois orbitais σ de mais alta energia.

Para a análise de populações usou-se uma variação das populações de Mulliken, que foi utilizada no cálculo do ion hexacianeto⁽⁷⁾. Nesta, a população de recobrimento (ver Cap. II) não é mais distribuída em partes iguais entre os orbitais que formam o orbital molecular. Para um orbital molecular

$$\phi_i = a_i \chi_i + b_i Q_i$$

onde χ_i é um orbital do metal e Q_i um orbital de simetria dos ligantes, a fração de população de recobrimento atribuída ao orbital do metal é

$$f_M = \frac{a_i^2}{a_i^2 + b_i^2}$$

vezes a população de recobrimento. Analogamente, o orbital do ligante recebe um número de eletrons que é

$$f_L = \frac{b_i^2}{a_i^2 + b_i^2}$$

multiplicado pela população de recobrimento.

Para se obter um ajuste razoável com o espectro de campo ligante, o fator F_o (metal-ligante) foi variado

mantendo-se o valor dos outros \mathcal{F} constantes e igual a 2.0. Verifica-se que a ordem dos níveis mantém-se a mesma para intervalos extensos de valores de \mathcal{F}_σ (metal-ligante) e \mathcal{F} (ligante-ligante).

IV.3 - Resultados e Conclusões

Foram feitos cálculos para vários valores do ângulo α (ver Fig. 1), a partir de $\alpha = 90^\circ$, para verificar a influência da estrutura quadripiramidal do ion $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{-3}$ nos níveis de energia dos orbitais moleculares d(metal). A Tabela 1 e as Figuras 2, 3 e 4 apresentam os resultados mais relevantes para os diversos valores de α .

Fica claro que o nível b_2 passa a ter energia mais baixa que o nível e quando α é maior que $\sim 93^\circ$. O aumento de α também produz a estabilização dos níveis 3d, 4s e 4p do metal (Tabela 1). Pela análise de populações, vê-se também que a ordenação dos níveis para $\alpha > 93^\circ$ não é devida à "back donation", já que a população do orbital $\pi^*(\text{CN})$ é maior em e do que em b_2 . Fica claro, portanto, que a "back donation" não pode ser responsável pela estabilização de b_2 com relação a e .

Por outro lado, na Tabela 1 pode ser verificado que, quando α cresce, a população σ nos orbitais e cresce de modo considerável, enquanto que a população π^* em b_2 permanece praticamente constante, e muito pequena.

Fica pois evidente a importância da interação σ metal-ligante causada pelo desvio do metal do plano equatorial. Este cálculo, portanto, prova que a segunda interpre-

tação para a ordem dos níveis d neste ion complexo é a interpretação correta.

O ajuste mais razoável encontrado entre as energias dos orbitais moleculares d(metal) e as obtidas por Campo Ligante foi para $\alpha = 102^\circ$ (ver Tabela 2) dando-se a \mathcal{F}_σ (metal-ligante) o valor 1.6. O acordo é razoável para os três primeiros níveis (e , b_2 e a_1); os valores para b_1 , no entanto, divergem consideravelmente.

É interessante notar que o valor $\alpha = 102^\circ$ é bastante próximo do reportado de estudos de raios-X no complexo de estrutura análoga $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{-3}$ (1).

TABELA 1

RESULTADOS DOS CÁLCULOS DE ORBITAIS MOLECULARES PARA O ION $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{-3}(\text{a})$					
Energia dos Níveis Monoelétrônicos (kcm^{-1})					
$\alpha =$	90°	94°	98°	102°	106°
$4b_1$	-32.51	-32.92	-33.01	-33.69	-31.95
$6a_1$	-61.08	-64.68	-68.10	-71.05	-73.47
$6e$	-79.09	-81.63	-83.09	-83.06	-81.97
$2b_2$	-78.59	-81.84	-84.80	-86.84	-87.97
$4p$	-37.45	-39.34	-41.06	-42.19	-42.72
$4s$	-70.63	-72.97	-75.11	-76.52	-77.17
$3d$	-82.12	-85.74	-88.99	-91.15	-92.20
ANÁLISE DE POPULAÇÕES DOS NÍVEIS (b)					
	90°	94°	98°	102°	106°
NIVEL $2b_2$					
$3d(\text{Co})$	0.921	0.909	0.898	0.891	0.892
$\pi(\text{CN})$	0.076	0.089	0.101	0.108	0.107
$\pi^*(\text{CN})$	0.003	0.002	0.001	0.001	0.001
NIVEL $6e$					
$3d(\text{Co})$	0.917	0.844	0.709	0.580	0.498
$4p(\text{Co})$	0.000	0.000	0.000	0.001	0.003
$\sigma(\text{CN})$	0.005	0.050	0.149	0.253	0.323
$\pi(\text{CN})$	0.076	0.103	0.137	0.160	0.169
$\pi^*(\text{CN})$	0.003	0.003	0.004	0.006	0.008

(a) Para $F_\sigma(\text{metal-ligante}) = 1.6$, outros $F = 2.0$

(b) Referidas a 1 elétron

TABELA 2

ENERGIA DOS NÍVEIS MONOELETRÔNICOS d DO ION $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{-3}$ (em kcm^{-1})		
	Campo Ligante (a)	Orbitais Moleculares (b)
b_1	35.98	54.15
a_1	11.77	15.79
e	3.85	3.78
b_2	0	0

(a) Referência (3)

(b) Este trabalho, $\alpha = 102^\circ$

FIGURA 2
ENERGIAS DOS NÍVEIS 6e e 2b₂
EM RELAÇÃO A 3d

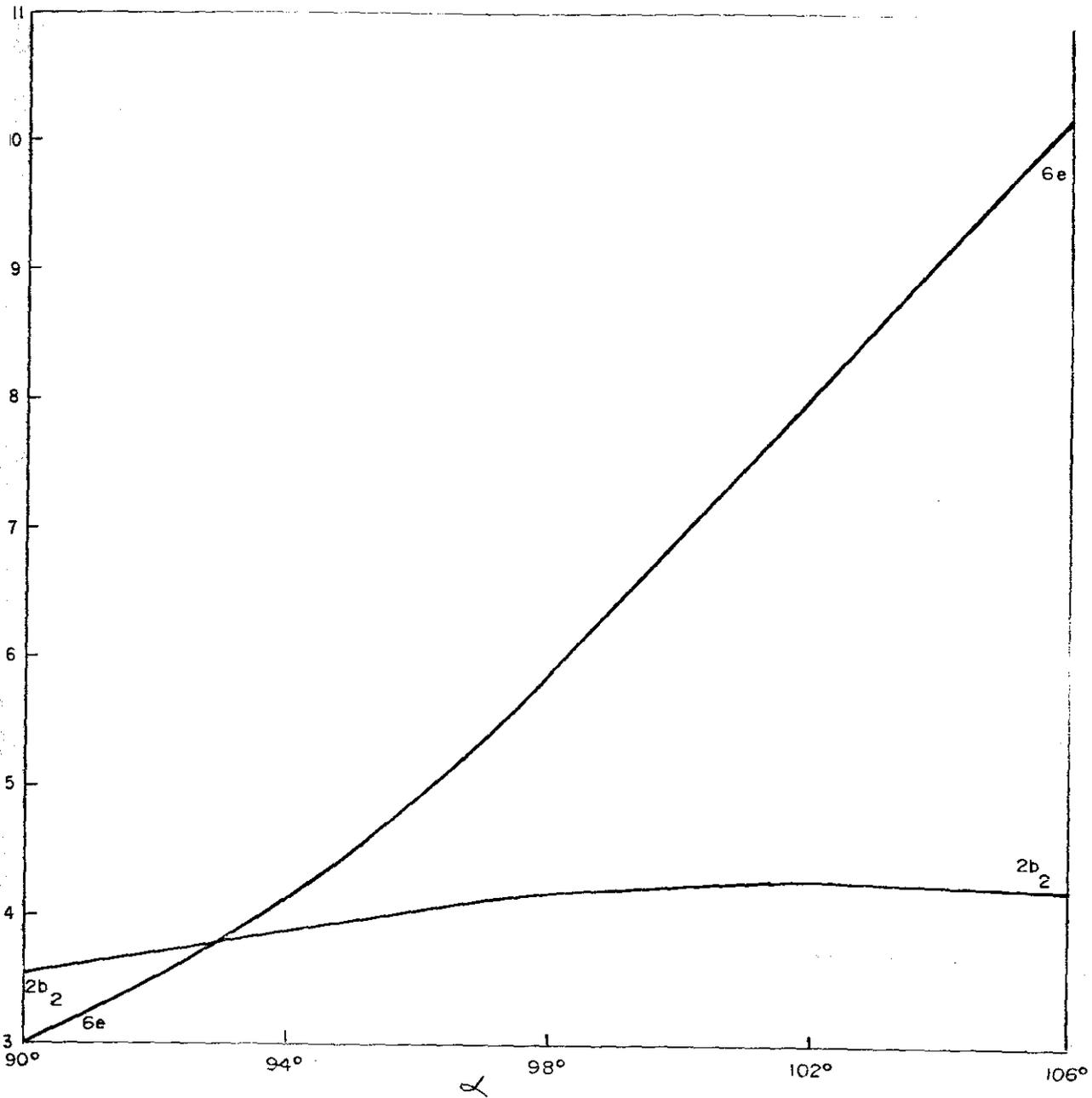


FIGURA 3
DIAGRAMA DE ORBITAIS MOLECULARES
PARA OS NÍVEIS 3d DO $[\text{CO}(\text{CN})_3]^{-3}$
 $\alpha = 90^\circ$

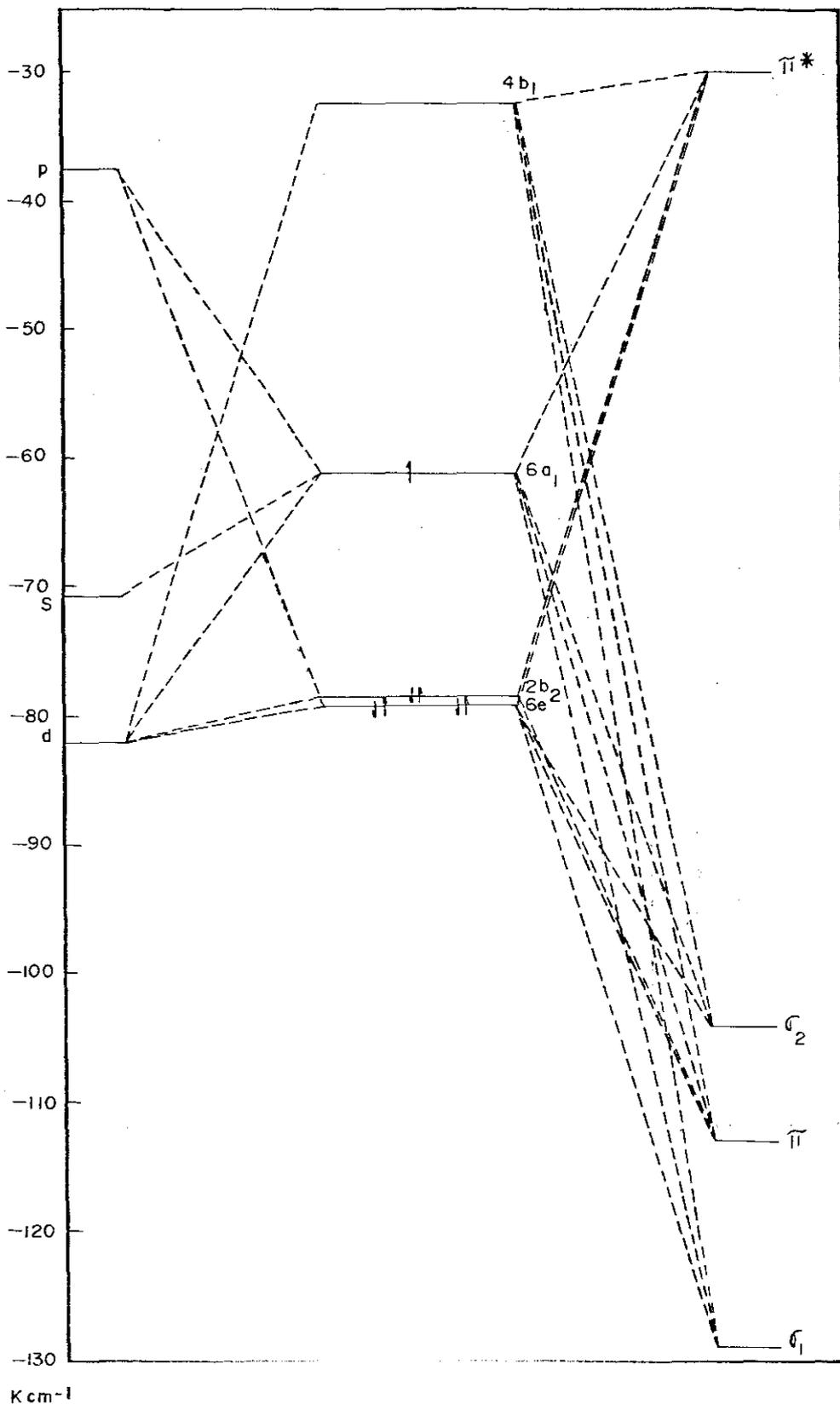
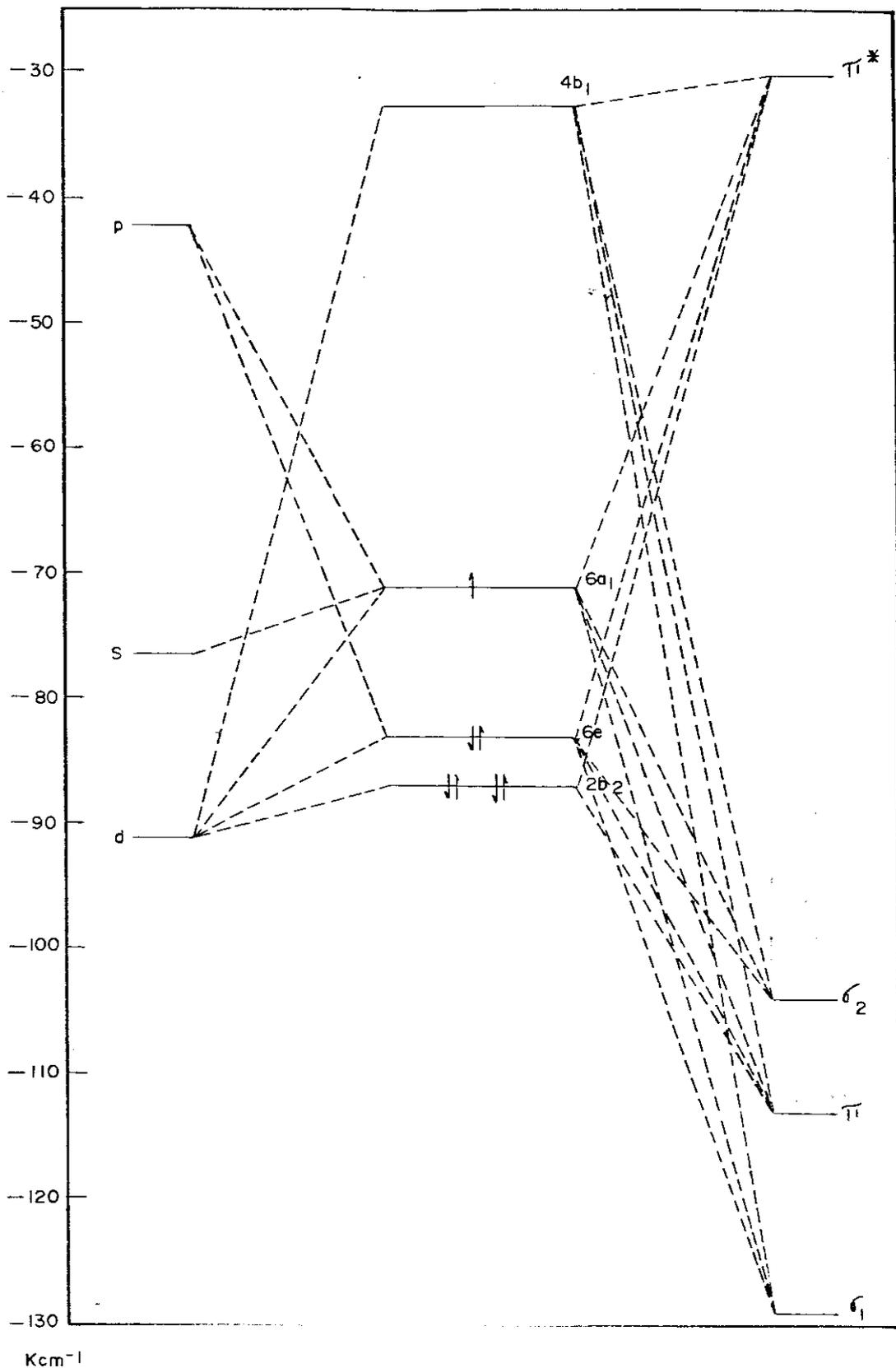


FIGURA 4
DIAGRAMA DE ORBITAIS MOLECULARES
PARA OS NÍVEIS 3d DO $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{-3}$

$\alpha = 102^\circ$



REFERÊNCIAS

- 1 - K.N. Raymond, P.W.R. Corfield e J.A. Ibers, Inorg. Chem., 7, 1362 (1968).
- 2 - F.D. Tsay, H.B. Gray e J. Danon, J.Chem.Phys., 54, 3760 (1971).
- 3 - A.O. Caride, H. Panepucci e S.I. Zanette, J.Chem.Phys., 55, 3651 (1971).
- 4 - J.R. Preer e H.B. Gray, J.Am.Chem.Soc., 92, 7306(1970)
- 5 - D. Guenzburger, A.O. Caride e E. Zuleta, Chem. Phys. Letters, 14, 239 (1972).
- 6 - J.W. Richardson, W.C. Nieuwpoort, R.R. Powell e W. F. Edgell, J.Chem.Phys., 36, 1057 (1962);
J.W. Richardson, R.R. Powell e W.C. Nieuwpoort, J. Chem.Phys., 38, 796 (1963).
- 7 - J.J. Alexander e H.B. Gray, Coord.Chem.Rev.,2, 29(1967).
- 8 - J.J. Alexander e H.B. Gray, J.Am.Chem.Soc.,87, 3340 (1965).
- 9 - H. Basch, A.Viste e H.B. Gray, J. Chem. Phys., 44, 10 (1966).
- 10 - P.T. Manoharan e H.B. Gray, J. Am. Chem. Soc., 87,3340 (1965).

CAPÍTULO V

O MÉTODO DO ESPALHAMENTO MÚLTIPLO NA APROXIMAÇÃO $X\alpha$

V.1 - Introdução

No Capítulo II foi visto que as equações Hartree-Fock para uma molécula podem ser resolvidas analiticamente na aproximação LCAO, na qual é usada uma base de orbitais atômicos para representar os spin-orbitais moleculares.

Um ponto de vista diferente para se resolver este problema a muitos centros consiste em fazer "a priori" uma aproximação para o potencial molecular, conhecida como aproximação "muffin-tin". Esta aproximação (que foi formulada para cristais periódicos⁽¹⁾ e utilizada primeiramente em cálculos de bandas com métodos celulares⁽²⁾) consiste em dividir o espaço molecular em três regiões : atômica (esferas envolvendo cada átomo), interatômica e extramolecular (esfera envolvendo a molécula ou ion molecular). Nas regiões atômica e extramolecular o potencial é considerado esfericamente simétrico, na região interatômica ele é considerado constante e igual à média volumétrica dos potenciais gerados nesta região. Esta aproximação, aliada ao formalismo da onda espalhada (método KKR) tal como foi formulado para cristais periódicos por Korringa⁽³⁾, Kohn e Rostoker⁽⁴⁾, permite resolver numericamente

as equações de Hartree-Fock dentro de cada região do "muffin-tin", sujeita a condições de contorno nas superfícies das esferas. Este procedimento gera funções de onda mono-eletrônicas com as quais se obtêm um novo potencial "muffin-tin", até que repetidas iterações forneçam orbitais moleculares autoconsistentes.

Na determinação da Hamiltoniana Hartree-Fock usada é feita a aproximação de Slater para o potencial de troca (potencial $\chi_\alpha^{(5)}$), transformando o potencial de troca num potencial local, o que facilita bastante o cálculo.

Este conjunto de aproximações constitui-se no modelo denominado Método do Espalhamento Múltiplo na aproximação χ_α (EMX α), que será exposto a seguir com mais detalhes. As vantagens e desvantagens deste método em relação ao método LCAO tradicional ainda estão em estudo, dado que a formulação e aplicações do método EMX α são bastante recentes. No entanto, uma vantagem pelo menos é óbvia: apesar do método EMX α não utilizar parâmetros empíricos, o tempo de computação necessário para um cálculo auto-consistente é da ordem de $10^2 - 10^3$ vezes menor do que o mesmo cálculo com o método LCAO "ab initio".

V.2 - Potencial de Troca Estatístico e Potencial de Troca χ_α (5)

A equação Hartree-Fock para um spin-orbital ψ_i (veja Cap. II) é:

$$F \psi_i = \epsilon_i \psi_i \quad (1)$$

ou

$$\left[H + \sum_{j=1}^N J_j - \sum_{j=1}^N K_j \right] \psi_i = e_i \psi_i \quad (2)$$

Explicitando os operadores obtemos:

$$\begin{aligned} & \left[-\frac{1}{2} \nabla_{\mu}^2 - \sum_k \frac{Z_k}{r_{\mu k}} + \sum_j n_j \int \psi_j^*(\nu) \frac{1}{r_{\mu\nu}} \psi_j(\nu) d\tau_{\nu} \right] \psi_i(\mu) \\ & - \sum_j \delta_{m_{s_i} m_{s_j}} n_j \int \psi_j^*(\nu) \frac{1}{r_{\mu\nu}} \psi_i(\nu) d\tau_{\nu} \psi_j(\mu) = \quad (3) \\ & = e_i(\mu) \psi_i(\mu) \end{aligned}$$

onde n_j é o número de ocupação do spin-orbital ψ_j (0 ou 1) e \sum_j é sobre todos os spin-orbitais.

Se multiplicamos e dividimos o termo de troca na Eq. (3) por $\psi_i^*(\mu) \psi_i(\mu)$, este toma a forma:

$$- \sum_j \delta_{m_{s_i} m_{s_j}} n_j \int \frac{\psi_i^*(\mu) \psi_j^*(\nu) \psi_j(\nu) \psi_i(\nu)}{\psi_i^*(\mu) \psi_i(\mu)} \frac{1}{r_{\mu\nu}} d\tau_{\nu} \psi_i(\mu) \quad (4)$$

permitindo escrever as equações de Hartree-Fock da seguinte maneira:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_{\mu}^2 + V_c(\mu) + V_{XHF_i}(\mu) \delta_{m_{s_i} m_{s_j}} \right] \psi_i(\mu) = e_i \psi_i(\mu) \quad (5)$$

onde $V_c(\mu)$ é o operador para o potencial Coulombiano tipo clássico da interação Coulombiana do elétron μ com os núcleos e o campo médio dos outros elétrons; $V_{XHF_i}(\mu)$ é dado por

$$V_{XHF_i}(\mu) = - \sum_j n_j \int \frac{\psi_i(\mu) \psi_j^*(\nu) \psi_j(\nu) \psi_i(\nu)}{\psi_i^*(\mu) \psi_i(\mu)} \frac{1}{r_{\mu\nu}} d\tau_{\nu} \quad (6)$$

e \bar{e} chamado potencial de correlação de troca. Este \bar{e} diretamente ligado ao princípio de Pauli, e \bar{e} responsável pelo chamado "buraco de Fermi", região do espaço em volta de um elétron na qual outro elétron de mesmo spin não pode penetrar (6).

O potencial de correlação de troca tal como está expresso em (6) introduz dificuldades nos cálculos, pois é diferente para cada spin-orbital ψ_i . Slater propôs substituí-lo por uma média ponderada, em que os pesos são a probabilidade de encontrar um elétron na posição (μ) no spin-orbital ψ_i . Sendo a densidade eletrônica no ponto (μ) devido ao spin-orbital ψ_i igual a:

$$n_i \psi_i^* (\mu) \psi_i (\mu)$$

a densidade total de elétrons com $m_s = +\frac{1}{2}$ no mesmo ponto será:

$$\sum_{k\uparrow} n_k \psi_k^* (\mu) \psi_k (\mu)$$

A probabilidade de um elétron com $m_s = +\frac{1}{2}$ se encontrar na posição (μ) no spin-orbital ψ_i é:

$$\frac{n_i \psi_i^* (\mu) \psi_i (\mu)}{\sum_{k\uparrow} n_k \psi_k^* (\mu) \psi_k (\mu)}$$

Portanto, pode ser definido o potencial de correlação de troca médio (estatístico) para os elétrons com $m_s = +\frac{1}{2}$, que é:

$$V_{HS\uparrow}(\mu) = \left[V_{XHF_{i\uparrow}}(\mu) \right]_{\text{médio}} =$$

$$= - \sum_{i \uparrow j \uparrow} n_i n_j \int \frac{\psi_i^*(\mu) \psi_j^*(\nu) \psi_j(\mu) \psi_i(\nu)}{\sum_{k \uparrow} n_k \psi_k^*(\mu) \psi_k(\mu)} \frac{1}{r_{\mu\nu}} d\tau_\nu \quad (7)$$

e outro equivalente para eletrons com $m_s = -\frac{1}{2}$. Este potencial estatístico independe de ψ_i ; ele poderá, entretanto, ser diferente para eletrons de spins diferentes, se for usado o método Hartree-Fock sem restrição de spin (spin-polarizado), em que eletrons com $m_s = +\frac{1}{2}$ e $m_s = -\frac{1}{2}$ podem ter funções espaciais diferentes.

Slater calculou o potencial de troca estatístico para um gás de eletrons livres, obtendo como solução exata (7)

$$V_{HS\uparrow}(\mu) = - 3 \left[\frac{3}{4\pi} \rho_{\uparrow}(\mu) \right]^{1/3} \quad (8)$$

onde

$$\rho_{\uparrow}(\mu) = \sum_{i \uparrow} n_i \psi_i^*(\mu) \psi_i(\mu)$$

Como este potencial \bar{e} é definido localmente, seu uso em átomos, moléculas ou cristais periódicos pode ser considerado como uma boa aproximação. A derivação da dimensão da "esfera de Fermi", que pode ser feita através de argumentos intuitivos (5), corrobora a validade desta aproximação. O uso do potencial local no cálculo da estrutura eletrônica de átomos (8) e cristais periódicos (2) forneceu bons resultados.

Gaspar (9), Kohn e Sham (10) observaram que se o potencial de correlação de troca estatístico (8) for usado na expressão da energia total Hartree-Fock (Cap. II) e forem feitas variações nos spin-orbitais posteriormente (is-

to \bar{e} , invertendo a ordem de operações usada por Slater), a expressão para o potencial estatístico de troca que surgia nas equações monoelétrônicas era igual à expressão (8) com exceção de um fator 2/3. Em outras palavras, as operações: variar a energia total e substituir o termo de correlação de troca pela aproximação estatística, não comutam. Slater, portanto, sugeriu que a expressão (8) seja substituída por

$$V_{\chi_{\alpha\uparrow}}(\mu) = \alpha V_{\chi_{S\uparrow}}(\mu) = -3\alpha \left[\frac{3}{4\pi} \rho_{\uparrow}(\mu) \right]^{1/3} \quad (9)$$

sendo α um parâmetro em aberto.

Para se obter este mesmo potencial de troca nas equações monoelétrônicas, a expressão para a energia total deve ser:

$$\begin{aligned} \langle E \rangle = \langle E_{\chi_{\alpha}} \rangle = & \sum_i n_i \int \psi_i^*(\mu) H_{\mu} \psi_i(\mu) d\tau_{\mu} + \\ & + \frac{1}{2} \sum_{i,j} n_i n_j \psi_i^*(\mu) \psi_j^*(\nu) \frac{1}{r_{\mu\nu}} \psi_i(\mu) \psi_j(\nu) d\tau_{\mu} d\tau_{\nu} \\ & - \frac{9}{4} \alpha \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \left\{ \left[\sum_{i\uparrow} n_i \psi_i^*(\mu) \psi_i(\mu) \right]^{4/3} + \dots \right. \\ & \left. + \left[\sum_{i\uparrow} n_i \psi_i^*(\mu) \psi_i(\mu) \right]^{4/3} \right\} d\tau_{\mu} \quad (10) \end{aligned}$$

cuja variação leva às equações monoelétrônicas:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_{\mu}^2 + V_c(\mu) + V_{\chi_{\alpha\uparrow}}(\mu) \right] \psi_{i\uparrow}(\mu) = e_{i\chi_{\alpha}} \psi_{i\uparrow}(\mu) \quad (11)$$

(e outra equivalente para spin \downarrow) onde $V_{\chi_{\alpha\uparrow}}(\mu)$ é dado

pela Eq. (9).

Nestas equações, como nas equações Hartree-Fock clássicas, o operador depende das soluções; elas são, portanto, também resolvidas por um processo iterativo.

Tentativas para a determinação do melhor valor para α têm sido feitas; o melhor procedimento parece ser o utilizado por Schwarz⁽¹¹⁾, que obteve valores de α para átomos isolados, fazendo com que a energia total $\langle E_{\chi\alpha} \rangle$ do átomo fosse igual à energia total Hartree-Fock (no caso de camadas fechadas) ou igual à energia média dos multipletes oriundos da configuração fundamental (camadas abertas).

V.3 - Estado de Transição

Uma diferença importante entre o método Hartree-Fock tradicional e o método Hartree-Fock na aproximação $\chi\alpha$ diz respeito às energias monoelétrônicas e_i . No método Hartree-Fock estes representam a diferença entre a energia total do sistema eletrônico com o spin-orbital ψ_i ocupado e a energia eletrônica total com este orbital vazio, calculada supondo-se não haver modificações nos outros spin-orbitais causadas pela retirada de um elétron (Eq. (46), Cap. II). No método $\chi\alpha$, as energias monoelétrônicas são dadas por

$$e_i = \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial n_i} \quad (12)$$

De fato, se multiplicarmos à esquerda os dois membros da Eq. (11) por $\psi_i^*(\mu)$ e integrarmos, obtemos:

$$\begin{aligned}
 e_i = & \int \psi_i^*(\mu) H_\mu \psi_i(\mu) d\tau_\mu + \\
 & + \sum_j n_j \int \frac{\psi_i^*(\mu) \psi_i(\mu) \psi_j^*(\nu) \psi_j(\nu) d\tau_\nu}{r_{\mu\nu}} \\
 & - 3\alpha \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/3} \int \psi_i^*(\mu) \psi_i(\mu) \left[\sum_{j \uparrow} n_j \psi_j^*(\mu) \psi_j(\mu) \right]^{1/3} d\tau_\mu \quad (13)
 \end{aligned}$$

Se diferenciarmos a energia total $\langle E \rangle$ (Eq. (10)) em relação ao número de ocupação n_i de um spin-orbital com spin \uparrow , considerando os ψ_i inalterados, obtemos o mesmo resultado da Eq. (13), provando, portanto, a identidade (12).

A Eq. (12) implica em que a energia eletrônica total, na aproximação $X\alpha$, é uma função contínua dos números de ocupação. Portanto, é válido expressar a energia total $\langle E \rangle$ em série de potências dos números de ocupação.

Se chamarmos $q_i \uparrow, q_i \downarrow$ o número de eletrons numa camada eletrônica fechada com spin \uparrow e \downarrow respectivamente, a expansão em torno de um estado em que a ocupação total da mesma camada é q_{i0} é:

$$\begin{aligned}
 \langle E \rangle = & \langle E \rangle_0 + \sum_i (q_i - q_{i0}) \left. \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial q_i} \right|_0 + \\
 & + \frac{1}{2!} \sum_{i,j} (q_i - q_{i0})(q_j - q_{j0}) \left. \frac{\partial^2 \langle E \rangle}{\partial q_i \partial q_j} \right|_0 \quad (14) \\
 & + \frac{1}{3!} \sum_{i,j,k} (q_i - q_{i0})(q_j - q_{j0})(q_k - q_{k0}) \left. \frac{\partial^3 \langle E \rangle}{\partial q_i \partial q_j \partial q_k} \right|_0 \\
 & + \dots
 \end{aligned}$$

onde $q_i = q_{i\uparrow} + q_{i\downarrow}$.

Se $\langle E \rangle_0$ for a energia do estado fundamental, a energia de ionização de um eletrón da camada i é:

$$\begin{aligned} & \langle E(q_i = q_{i0}) \rangle - \langle E(q_i = q_{i0} - 1) \rangle = \\ & = \left. \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial q_i} \right|_0 - \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2 \langle E \rangle}{\partial q_i^2} \right|_0 + \frac{1}{6} \left. \frac{\partial^3 \langle E \rangle}{\partial q_i^3} \right|_0 - \dots \\ & = e_{i0} - \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2 \langle E \rangle}{\partial q_i^2} \right|_0 + \frac{1}{6} \left. \frac{\partial^3 \langle E \rangle}{\partial q_i^3} \right|_0 - \dots \end{aligned} \quad (15)$$

Se a energia do estado ionizado no primeiro membro de (15) for calculada sem permitir relaxação dos orbitais das camadas $j \neq i$, a expressão (15) mostra que a aproximação Koopmans (Eq. (46) do Cap. II) não é válida no método $X\alpha$. Cálculos atômicos mostram que o termo de terceira ordem em (15) é pequeno; o termo de segunda ordem, entretanto, é bastante importante.

Pode ser dado um significado físico aos termos de segunda ordem em (14) e (15) derivando os dois membros da Eq. (14) em relação a q_j . Obtêm-se então:

$$\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial q_i} = \left. \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial q_i} \right|_0 + \sum_j (q_j - q_{j0}) \left. \frac{\partial^2 \langle E \rangle}{\partial q_i \partial q_j} \right|_0 + \dots \quad (16)$$

Se estamos considerando um estado em que somente um eletrón foi ionizado da camada j do estado fundamental ($q_j - q_{j0} = -1$), temos:

$$e_i = e_{i0} - \left. \frac{\partial^2 \langle E \rangle}{\partial q_i \partial q_j} \right|_0 + \dots \quad (17)$$

Como cálculos atômicos mostram que os termos em segunda ordem são sempre positivos (para $i = j$ e para $i \neq j$), a expressão (17) indica que $\left. \frac{\partial^2 \langle E \rangle}{\partial q_i \partial q_j} \right|_0$ mede o quanto decresceu a energia monoelétrica e_{i0} ao se remover um elétron da camada j . Este decréscimo pode ser interpretado fisicamente considerando que a remoção do elétron da camada j resulta na diminuição da blindagem do núcleo exercida pelos outros elétrons ao elétron na camada i . No caso $j=i$, a energia e_{i0} é diminuída em consequência da modificação no potencial devido aos outros elétrons.

Numa transição eletrônica, em que um elétron é promovido da camada i para a camada j , a diferença entre as energias do estado inicial e final ΔE (energia de excitação) é dada por:

$$\begin{aligned} \Delta E &= \langle E(\text{inicial}) \rangle - \langle E(\text{final}) \rangle = \\ &= \langle E(q_i = q_{i0}, q_j = q_{j0}) \rangle - \langle E(q_i = q_{i0}-1, q_j = q_{j0}+1) \rangle \\ &= \left. \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial q_i} \right|_0 - \left. \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial q_j} \right|_0 \\ &+ \frac{1}{2!} \left(- \left. \frac{\partial^2 \langle E \rangle}{\partial q_i^2} \right|_0 + 2 \left. \frac{\partial^2 \langle E \rangle}{\partial q_i \partial q_j} \right|_0 - \left. \frac{\partial^2 \langle E \rangle}{\partial q_j^2} \right|_0 \right) \quad (18) \\ &+ \frac{1}{3!} \left(\left. \frac{\partial^3 \langle E \rangle}{\partial q_i^3} \right|_0 - 3 \left. \frac{\partial^3 \langle E \rangle}{\partial q_i^2 \partial q_j} \right|_0 + 3 \left. \frac{\partial^3 \langle E \rangle}{\partial q_i \partial q_j^2} \right|_0 - \left. \frac{\partial^3 \langle E \rangle}{\partial q_j^3} \right|_0 \right) \\ &+ \dots \end{aligned}$$

considerando-se que foi permitida a relaxação dos spin-orbitais ao se formar o estado excitado.

Uma forma simples de se calcular esta quantidade pode ser obtida se considerarmos como estado padrão um estado hipotético (chamado "estado de transição") em que o elétron a ser excitado se encontra metade no estado inicial e metade no estado final. Neste caso, o estado inicial tem

$$q_i = q_{i0} + \frac{1}{2}$$

$$q_j = q_{j0} - \frac{1}{2}$$

e o estado final tem

$$q_i = q_{i0} - \frac{1}{2}$$

$$q_j = q_{j0} + \frac{1}{2}$$

Neste caso, a energia de excitação \bar{E} é dada por :

$$\begin{aligned} \Delta E = & \left. \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial q_i} \right|_0 - \left. \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial q_j} \right|_0 + \\ & + \frac{1}{24} \left(\left. \frac{\partial^3 \langle E \rangle}{\partial q_i^3} \right|_0 - 3 \left. \frac{\partial^3 \langle E \rangle}{\partial q_i^2 \partial q_j} \right|_0 + 3 \left. \frac{\partial^3 \langle E \rangle}{\partial q_i \partial q_j^2} \right|_0 - \left. \frac{\partial^3 \langle E \rangle}{\partial q_j^3} \right|_0 \right) \\ & + \dots \end{aligned} \tag{19}$$

Em outras palavras, ΔE é igual à diferença entre as energias monoelétrônicas ($e_{i0} - e_{j0}$) do estado de transição, a menos de pequenos termos de terceira ordem.

Portanto, o conceito de estado de transição permite que ΔE seja calculado levando-se em conta a relaxação, computando-se somente a diferença ($e_{i0} - e_{j0}$) de um

único cálculo auto-consistente.

Este conceito pode ser estendido ao cálculo de energias de ionização, considerando-se como estado padrão (estado de transição) um estado em que o elétron a ser ionizado se encontra metade no estado inicial e metade no infinito. Esta última metade não afeta o problema; portanto, a energia de ionização de um elétron na camada i é igual à energia monoelétrica e_{i0} no estado de transição em que $q_{i0} = q_i - \frac{1}{2}$.

V.4 - O Método do Espalhamento Múltiplo

O método do espalhamento múltiplo para moléculas foi desenvolvido por Johnson (14,15,16,17,18,19) a partir da sugestão de Slater de unir a aproximação "muffin-tin" ao método da onda espalhada como derivado para cristais (método KKR⁽³⁴⁾), usando-se o potencial de troca $X\alpha$. A aproximação "muffin-tin" está esquematizada na Fig. 1, para uma molécula de dois átomos.

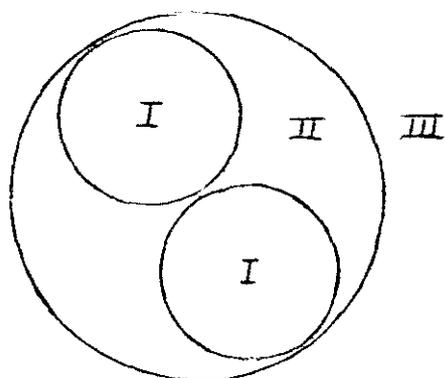


Figura 1

A região I é constituída de esferas centradas nos átomos, a região II é a região interesférica e a região III a região externa. A superfície esférica que delimita a região III também pode ser usada como uma "esfera de Watson", na qual está distribuída uma carga destinada a neutralizar a carga do aglomerado, no caso de um íon molecular, simulando-se, assim, aproximadamente, o efeito do resto do cristal sobre aquele. Nas regiões I e III o potencial é suposto esfericamente simétrico, na região II ele é suposto constante (média volumétrica dos potenciais ali gerados). Procura-se minimizar tanto quanto possível o volume da região II: portanto, as esferas da região I são escolhidas tangentes umas às outras. A escolha dos raios "muffin-tin" das esferas atômicas é um problema em aberto: diversas sugestões já foram feitas, como proporcionalidade aos raios iônicos⁽¹²⁾, calibração com contornos de densidade de cargas obtidos por métodos LCAO "ab initio"⁽¹³⁾, etc. Entretanto, até o momento esta escolha se baseia em grande parte na intuição.

O problema para uma molécula consiste em se obter as soluções monoelétrônicas auto-consistentes da equação

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_c(\vec{r}) + V_{X_\alpha}(\vec{r}) \right] \psi(\vec{r}) = e \psi(\vec{r}) \quad (20)$$

em que $\psi(\vec{r})$ é um spin-orbital molecular. $V_c(\vec{r})$ é o potencial Coulombiano e $V_{X_\alpha}(\vec{r})$ o potencial de troca na aproximação X_α .

$$V_{X_\alpha}(\vec{r}) = -3\alpha \left[\frac{3}{8\pi} \sum_i n_i \psi_i(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}) \right]^{1/3} \quad (21)$$

O potencial médio $\bar{V}(r)$ dentro de cada região é definido de acordo com as seguintes equações (ver Fig. 2):

$$\bar{V}_p(r_p) = \frac{1}{4\pi} \iint V(\vec{r}) \sin\theta_p d\theta_p d\phi_p \quad (0 \leq r_p \leq b_p)$$

$$\bar{V}_o(r_o) = \frac{1}{4\pi} \iint V(\vec{r}) \sin\theta_o d\theta_o d\phi_o \quad (b_o \leq r_o < \infty) \quad (22)$$

$$\bar{V}_{II} = \frac{1}{\Omega_{II}} \iiint_{\Omega_{II}} V(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{na região II})$$

onde $V(\vec{r}) = V_c(\vec{r}) + V_\chi(\vec{r})$, Ω_{II} o volume da região II, b_p o raio de esfera p e b_o o raio da esfera que define a região III.

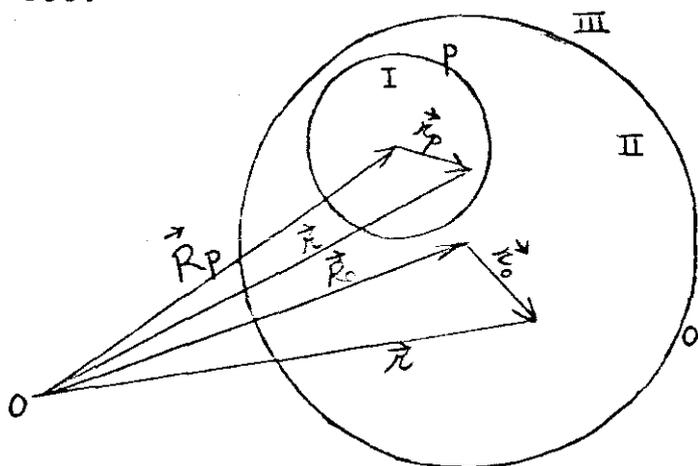


Figura 2

Os potenciais esfericamente simétricos nas regiões I e III permitem escrever as soluções nestas regiões como uma combinação linear de funções esféricas:

$$\psi_I^p(\vec{r}) = \sum_{\ell, m} c_{\ell m}^p \mu_\ell^p(r_p, \epsilon) Y_{\ell m}(\vec{r}_p) \quad (20)$$

$$\psi_{III}^o(\vec{r}) = \sum_{\ell, m} c_{\ell m}^o \mu_\ell^o(r_o, \epsilon) Y_{\ell m}(\vec{r}_o) \quad (21)$$

onde μ_ℓ^p e μ_ℓ^0 são soluções da equação radial

$$\left[-\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} r^2 \frac{d}{dr} + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + \bar{V}(r) - \epsilon \right] \mu_\ell^{p(0)}(r_p(0), \epsilon) = 0 \quad (22)$$

onde μ_ℓ^p deve ser bem comportada na origem e μ_ℓ^0 no infinito.

Na região II a equação a ser resolvida se reduz a

$$\left[\frac{1}{2} \nabla^2 + \epsilon - \bar{V}_{II} \right] \psi_{II}(\vec{r}) = 0 \quad (23)$$

Temos então duas possibilidades nesta região: orbitais em que $\epsilon > V_{II}$ e orbitais em que $\epsilon < V_{II}$.

Para o caso $\epsilon < V_{II}$, definindo

$$k^2 = \epsilon - \bar{V}_{II} > 0$$

obtemos a equação

$$\left[\frac{1}{2} \nabla^2 + k^2 \right] \psi_{II}(\vec{r}) = 0 \quad (24)$$

que pode ser resolvida através da função de Green definida por

$$\left[\frac{1}{2} \nabla^2 + k^2 \right] G(\vec{r}, \vec{r}') = -\delta(\vec{r} - \vec{r}') \quad (25)$$

obtendo-se

$$\psi_{II}(\vec{r}) = \int_{S'} \left[G(\vec{r}, \vec{r}') \frac{\partial}{\partial n'} \psi_{II}(\vec{r}') - \psi_{II}(\vec{r}') \frac{\partial}{\partial n'} G(\vec{r}, \vec{r}') \right] dS' \quad (26)$$

onde $\frac{\partial}{\partial n'}$ é a derivada normal à superfície S' .

A função de Green apropriada ao caso em questão é da forma

$$G(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{\cos k |\vec{r} - \vec{r}'|}{4\pi |\vec{r} - \vec{r}'|}$$

ou seja, do tipo onda estacionária. Expandindo esta em harmônicos esféricos, obtêm-se finalmente

$$\psi_{II}(\vec{r}) = \sum_{p=0}^N \sum_{\ell, m} A_{\ell m}^p f_{\ell}^p(kr_p) Y_{\ell, m}(\bar{r}_p) \quad (27)$$

onde

$$\begin{aligned} f_{\ell}^p(kr_p) &= j_{\ell}(kr_p) & \text{se } p = 0 \\ f_{\ell}^p(kr_p) &= \eta_{\ell}(kr_p) & \text{se } p \neq 0 \end{aligned}$$

e

$$A_{\ell m}^0 = kb_0^2 \left[\mu_{\ell}^0(b_0, \epsilon), \mu_{\ell}(kb_0) \right] C_{\ell m}^0 \quad (p = 0)$$

$$A_{\ell m}^p = kb_p^2 \left[j_{\ell}(kb_p), \mu_{\ell}^p(b_p, \epsilon) \right] C_{\ell m}^p \quad (p \neq 0)$$

onde N é o número de esferas (incluindo a externa), j_{ℓ} e η_{ℓ} são as funções esféricas de Bessel e Neumann de ordem ℓ , respectivamente, e os parêntesis nas expressões dos $A_{\ell m}$ representam Wronskianos.

No caso em que $\epsilon < V_{II}$, obtemos uma equação análoga à Eq. (24) se definirmos

$$K^2 = \bar{V}_{II} - \epsilon > 0$$

e substituímos k por iK na mesma equação. Neste caso, a função de Green apropriada é

$$G(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{e^{-K|\vec{r} - \vec{r}'|}}{4\pi |\vec{r} - \vec{r}'|}$$

ou seja, também da forma de onda estacionária.

Neste caso, obtemos para a função de onda na região II

$$\psi_{II}(\vec{r}) = \sum_{p=0}^N \sum_{\ell, m} B_{\ell m}^p f_{\ell}^p(Kr_p) Y_{\ell m}(\vec{r}_p) \quad (28)$$

onde

$$f_{\ell}^p(Kr_p) = i_{\ell}(Kr_p) \quad \text{se } p = 0$$

$$f_{\ell}^p(Kr_p) = K_{\ell}^{(1)}(Kr_p) \quad \text{se } p \neq 0$$

e

$$B_{\ell m}^0 = i^{\ell} A_{\ell m}^0 = (-1)^{\ell+1} kb_0^2 \left[\mu_{\ell}^0(b_0, \epsilon), K_{\ell}^{(1)}(Kb_0) \right] C_{\ell m}^0$$

$$B_{\ell m}^p = i^{\ell+1} A_{\ell m}^p = (-1)^{\ell+1} kb_p^2 \left[i_{\ell}(Kb_p), \mu_{\ell}^p(b_p, \epsilon) \right] C_{\ell m}^p$$

sendo i_{ℓ} e $K_{\ell}^{(1)}$, respectivamente, as funções esféricas de Bessel e Hankel de primeira ordem modificadas.

Tendo obtido a função de onda na região II, deve-se agora garantir a continuidade de cada $\psi(\vec{r})$ e de sua derivada nas superfícies de todas as esferas. Para satisfazer a esta condição de contorno, os coeficientes das expansões são determinados igualando-se as derivadas logarítmicas da função na região II e da função dentro de cada esfera, na superfície da mesma. Entretanto, a expansão de ψ_{II} como está expressa em (27) e (28) é feita em torno dos núcleos dos diversos átomos, sendo necessário, para a aplicação da condição de contorno na superfície da esfera centrada num átomo determinado, uma expansão em torno do núcleo do mesmo átomo. Isto pode ser feito formalmente, permitindo então, pela aplicação da condição de contorno na superfície de cada esfera, obter-se as equações seculares

do problema. Para o caso $\epsilon < V_{II}$, obtêm-se:

$$\sum_{\ell' m'} \left[t_{\ell m}^{-1} \delta_{pq} \delta_{\ell \ell'} \delta_{mm'} - (1 - \delta_{pq}) G_{\ell m}^{pq} \right] A_{\ell' m'}^p = 0 \quad (29)$$

onde

$$G_{\ell m}^{pq} = 4\pi \sum_L (i)^{\ell'+L-\ell} I_L(\ell' m' | \ell m) Y_{L, m'-m}(\hat{R}_{pq}) \eta_L(KR_{pq})$$

para p ou $q \neq 0$ (esferas atômicas)

e

$$G_{\ell m}^{pq} = 4\pi \sum_L (i)^{\ell'+L-\ell} I_L(\ell' m' | \ell m) Y_{L, m'-m}(\hat{R}_{pq}) j_\ell(KR_{pq})$$

para p ou $q = 0$ (esfera externa),

$$I_L(\ell' m' | \ell m) = \int Y_{\ell' m'}^*(\hat{r}) Y_{L, m'-m}(\hat{r}) Y_{\ell m}(\hat{r}) d\Omega$$

e

$$t_{\ell m}^0 = \frac{[\mu_\ell^0(b_0, \epsilon), \eta_\ell(kb_0)]}{[j_\ell(kb_0), \mu_\ell^0(b_0, \epsilon)]}$$

$$t_{\ell m}^q = \frac{[\mu_\ell^q(b_q, \epsilon), j_\ell(kb_q)]}{[\eta_\ell(kb_q), \mu_\ell^q(b_q, \epsilon)]} \quad (q \neq 0)$$

As equações seculares (29) têm solução não trivial quando o determinante secular for nulo, ou seja:

$$\det \left[t_{\ell m}^{-1} \delta_{pq} \delta_{\ell \ell'} \delta_{mm'} - (1 - \delta_{pq}) G_{\ell m}^{pq} \right] = 0 \quad (30)$$

Obtêm-se equações seculares semelhantes para o caso $\epsilon < V_{II}$.

O procedimento usado para resolver o determinante secular (30) consiste em atribuir-se um valor para a energia ϵ , com o qual se integra numericamente a equação radial (22) nas regiões I e III. Obtêm-se assim as funções radiais nestas regiões, com as quais se calcula $t_{\ell m}^q$. Os fatores $G_{\ell m}^{pq}$ (que são chamados de "fatores de estrutura", pois contêm as informações sobre a localização dos átomos) também dependem de ϵ .

Este procedimento é repetido para vários valores de ϵ , dentro de uma faixa de energias compatível; os valores de ϵ que anulam o determinante secular (30) são as energias monoelétrônicas procuradas. Os fatores $t_{\ell m}^q$ e $G_{\ell m}^{pq}$ correspondentes são inseridos nas equações seculares, encontrando-se assim as funções de onda.

Obtido o conjunto de spin-orbitais, estes são usados para calcular um novo $V(\vec{r})$. Feitas as médias necessárias para obtenção do potencial nas diferentes regiões do "muffin-tin", todo o processo é repetido até que o potencial seja auto-consistente.

Na prática, o potencial de partida pode ser obtido pela superposição em cada ponto das densidades de carga obtidas por cálculos Hartree-Fock para os diferentes átomos da molécula.

O tamanho do determinante secular é determinado pelo número de átomos na molécula e pelo número de componentes de momento angular (ℓ, m) necessários para se obter convergência nas energias. Na prática, verifica-se que somente um número pequeno de valores de ℓ é necessário. De

qualquer forma, deve-se incluir no mínimo os valores de λ necessários para descrever adequadamente os átomos considerados; por exemplo, para metais de transição deve-se ter no mínimo $\lambda = 0, 1$ e 2 .

O determinante secular pode ser reduzido a determinantes seculares menores, através da Teoria de Grupos, o que é muito vantajoso em casos de moléculas de simetria alta.

Além de útil no cálculo da estrutura eletrônica de moléculas, o método do Espalhamento Múltiplo pode ter numerosas aplicações, se considerarmos que muitas das mais complexas formas de matéria podem ser vistas como aglomerados de átomos ou conjuntos, periódicos ou não, de aglomerados de átomos. As aplicações feitas até agora incluem ions complexos de metais de transição⁽²⁰⁾, moléculas de importância biológica⁽²¹⁾, defeitos e impurezas em cristais^(12,22), cristais "moleculares" com muitos átomos por célula unitária⁽²³⁾, e outras.

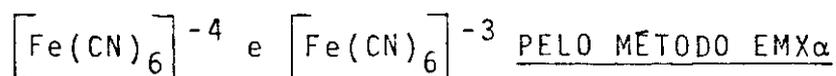
REFERÊNCIAS

- (1) - J.C. Slater, Phys. Rev., 51, 151(1937).
- (2) - T.L. Loucks, "Augmented Plane Wave Method", W. A. Benjamin, N.York (1967).
- (3) - J. Korringa, Physica, 13, 392 (1947).
- (4) - W. Kohn e N. Rostoker, Phys. Rev., 94, 1111(1954).
- (5) - J.C. Slater, "Quantum Theory of Molecules and Solids", Vol. 4, McGraw-Hill, N.York (1974).
- (6) - R.E. Watson e A.J. Freeman, em "Hyperfine Interactions", ed. A.J. Freeman e R.B. Frankel, Academic Press, N.York (1967).
- (7) - J.C. Slater, "Quantum Theory of Atomic Structures", vol. 2, McGraw-Hill, N.York (1960).
- (8) - F. Herman e S. Skillman, "Atomic Structure Calculations", Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J.(1963).
- (9) - R. Gaspar, Acta Phys. Acad.Sci. Hung.,3,263 (1954).
- (10) - W. Kohn e L.J. Sham, Phys. Rev., 140,A1133 (1965).
- (11) - K. Schwarz, Phys. Rev., B5, 2466 (1972).
- (12) - L.E.M. Carvalho de Oliveira, B. Maffeo; H.Brandi e M.L. de Siqueira, a ser publicado em Phys. Rev.
- (13) - J.J. Kaufman, Int.J. Quantum Chem., S7, 369 (1973).
- (14) - K.H. Johnson, J.Chem.Phys., 45, 3085 (1966).
- (15) - J.W.D. Connolly e K.H. Johnson, Chem. Phys. Letters, 10, 616 (1971).
- (16) - K.H. Johnson e F.C.Smith, Jr, Phys. Rev.B,5,831(1972).
- (17) - J.C. Slater e K.H. Johnson, Phys. Rev. B,5, 844(1972).
- (18) - K.H. Johnson, J.G. Norman, Jr e J.W.D. Connolly, em "Computational Methods for Large Molecules and Localized States in Solids", Plenum Press,N.York (1973).

- (19) - E.L. Albuquerque e L.E. Oliveira, "O Método do Espalhamento Múltiplo", Nota Didática 1-75, Departamento de Física, PUC, Rio de Janeiro (1975).
- (20) - S. Larsson, E.-K.Viinikka, M.L. de Siqueira e J. W. D. Connolly, Intern. J.Quantum Chem., 8S,145 (1974).
- (21) - Arnone, Bier et al., J.Biol.Chem., 246, 2302 (1971).
- (22) - E.L. Albuquerque, B. Maffeo, H.Brandi e M.L. de Siqueira, a ser publicado em Solid State Comm.
- (23) - K.H. Johnson e F.C. Smith, Jr., em "Computational Methods in Band Theory", Plenum Press, N.York (1971).

CAPÍTULO VI

ESTUDO DA ESTRUTURA ELETRÔNICA DOS IONS COMPLEXOS



VI.1- Introdução

As estruturas eletrônicas dos ions complexos $\left[\text{Fe}(\text{CN})_6 \right]^{-4}$ e $\left[\text{Fe}(\text{CN})_6 \right]^{-3}$ têm sido extensivamente estudadas, tanto por métodos experimentais como teóricos, já que estes podem ser considerados protótipos de complexos covalentes de metais de transição. No entanto, algumas dúvidas e controvérsias permanecem, dada a dificuldade de se obter boas funções de onda para sistemas com este grau de complexidade.

Neste capítulo será apresentada uma contribuição ao estudo das propriedades eletrônicas destes ions complexos⁽¹⁾, através do cálculo de suas funções de onda e níveis de energia monoelétrônicos pelo método do Espalhamento Múltiplo $\chi\alpha$ (EMX α) descrito no capítulo anterior. Os resultados obtidos pelos cálculos foram utilizados na interpretação dos espectros óticos, espectros de fotoeletrons de raios-X e deslocamentos isoméricos Mössbauer.

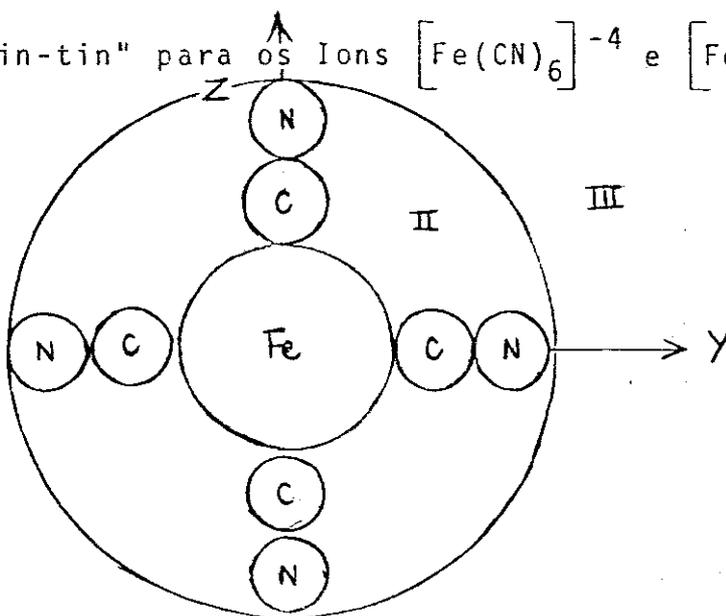
VI.2- Detalhes dos Cálculos

A aproximação "muffin-tin" foi utilizada nos dois casos tangenciando-se esferas centradas em átomos vi

zinhos (Fig. 1). Os raios "muffin-tin" foram determinados através do seguinte critério: os raios das esferas do C e N foram escolhidos de maneira a serem proporcionais aos raios covalentes destes átomos numa ligação tripla⁽²⁾. Esta escolha dos raios do C e N determina automaticamente o raio do Fe. A Tabela 1 apresenta os raios das esferas usados nos dois ions, assim como os valores do parâmetro α e distâncias interatômicas. O ion complexo $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$ apresenta simetria octaédrica⁽³⁾; o ion $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3}$ apresenta uma pequena distorção tetragonal que foi ignorada neste cálculo, utilizando-se valores médios das distâncias Fe-C e C-N medidas por difração de raios-X⁽⁴⁾.

Figura 1

Esquema "Muffin-tin" para os Ions $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$ e $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3}$



(o mesmo para o plano xz)

Todos os orbitais ocupados foram incluídos nos cálculos, o número total de elétrons sendo 108 para o $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$ e 107 para o $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3}$. A autoconsistência

TABELA 1

Parâmetros para os Cálculos com o Método EMX α

	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3}$
Distâncias Interatômicas	Fe-C = 1.92 Å C-N = 1.157 Å (a)	Fe-C = 1.903 Å C-N = 1.133 Å (b)
Valores de α (c)	$\alpha_{\text{Fe}} = 0.71$ $\alpha_{\text{C}} = 0.76$ $\alpha_{\text{N}} = 0.75$ $\alpha_{\text{II}} = \alpha_{\text{III}} = 0.75$	$\alpha_{\text{Fe}} = 0.71$ $\alpha_{\text{C}} = 0.76$ $\alpha_{\text{N}} = 0.75$ $\alpha_{\text{II}} = \alpha_{\text{III}} = 0.75$
Raios das esferas "muffin-tin"	$R_{\text{Fe}} = 2.4818$ u.a. $R_{\text{C}} = 1.1464$ u.a. $R_{\text{N}} = 1.0399$ u.a. $R_{\text{III}} = 6.855$ u.a.	$R_{\text{Fe}} = 2.4735$ u.a. $R_{\text{C}} = 1.1226$ u.a. $R_{\text{N}} = 1.0184$ u.a. $R_{\text{III}} = 6.756$ u.a.

(a) Da referência (3).

(b) Da referência (4), valores médios das distâncias medidas à temperatura ambiente.

(c) Valores de α dos átomos obtidos por Schwarz⁽⁵⁾.

nas energias foi obtida até à 4a. casa decimal em todos os cálculos. As cargas usadas na esfera de Watson foi +5 para o $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$ e +4 para o $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3}$; embora estas cargas sejam maiores de uma unidade em relação às cargas necessárias para neutralizar os ions, o uso de cargas +4 e +3, respectivamente, coloca os níveis vazios de mais baixa energia muito perto do contínuo. Verificou-se, no entanto, que o uso de cargas de Watson maiores somente provoca o deslocamento das energias monoelétrônicas de uma quantida

dade praticamente constante, como se deveria esperar.

VI.3- Estrutura Eletrônica

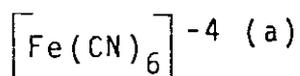
As Tabelas 2 e 3 apresentam os resultados obtidos para as estruturas eletrônicas do estado fundamental dos ions $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$ e $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3}$, respectivamente. Nessas Tabelas são dados os valores das energias monoelétrônicas assim como a distribuição das densidades eletrônicas nas diferentes regiões do esquema "muffin-tin". O esquema eletrônico obtido prediz uma estrutura em camadas fechadas para o ion $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$, cujo último orbital ocupado é o $2t_{2g}$ com 6 eletrons; no caso do $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3}$ (paramagnético), o mesmo orbital possui 5 eletrons. Obteve-se também a ordem de energias dos orbitais antiligantes t_{2g} (metal) $<$ e_g (metal), em acordo com a teoria de campo cristalino.

Nas Tabelas 2 e 3 também são dadas as distribuições totais de carga eletrônica nas regiões "muffin-tin". Vê-se que grande parte da carga eletrônica localizou-se na região II (inter-esférica) o que pode ser em parte uma consequência do grande volume desta região em relação ao volume total do "cluster".

A carga total obtida na esfera do Fe nos dois casos indica uma grande "invasão" do átomo de Fe por eletrons dos ligantes. Isto pode ser evidenciado melhor se compararmos as cargas eletrônicas totais em esferas de igual volume no átomo de Fe e nos ions Fe^{+2} e Fe^{+3} . Estas foram obtidas por cálculos com um programa Hermann-Skillman-Hartree-Fock-Slater⁽⁶⁾ na aproximação $X\alpha$, usando-se

TABELA 2

Níveis de Energia e Distribuição de Cargas para o Ion



Níveis de energia (em Rydbergs)	Distribuição de Cargas (b)				
	Esfera do Fe	Esfera do C	Esfera do N	Região II	Região III
-509.355	100(1s)	-	-	-	-
- 59.363	100(2s)	-	-	-	-
- 51.351	100(2p)	-	-	-	-
- 28.801	-	-	100(1s)	-	-
- 20.912	-	100(1s)	-	-	-
- 6.841(1a _{1g})	99.96	0	0	0.04	0
- 4.506(1t _{1u})	99.80	0	0	0.20	0
- 1.730(2a _{1g})	0.53	19.77	32.27	46.63	0.79
- 1.721(2t _{1u})	0.11	19.67	33.75	45.78	0.69
- 1.715(1e _g)	0.08	19.96	34.21	44.53	1.22
- 1.259(3a _{1g})	26.19	21.51	5.84	46.33	0.13
- 1.083(3t _{1u})	8.25	18.02	17.37	55.87	0.49
- 1.081(2e _g)	38.36	22.01	7.67	30.84	1.11
- 0.986(4a _{1g})	2.74	10.29	38.15	45.66	3.15
- 0.959(1t _{2g})	22.16	14.14	11.89	50.16	1.64
- 0.958(3e _g)	12.43	10.69	35.54	35.53	5.80
- 0.956(4t _{1u})	6.04	16.75	26.96	47.06	3.18
- 0.858(1t _{2u})	0.31	14.51	27.77	55.04	2.36
- 0.847(5t _{1u})	3.97	18.26	24.10	52.99	0.68
- 0.825(1t _{1g})	0.15	14.27	32.06	50.39	3.12
- 0.760(2t _{2g}) ^(c)	62.59	0.68	13.91	21.41	1.40
- 0.516(5a _{1g})	3.28	2.06	1.71	64.37	28.58
- 0.437(3t _{2g})	8.93	3.42	22.64	59.05	5.96
- 0.435(4e _g)	54.33	16.90	3.65	22.90	2.22
- 0.431(6t _{1u})	1.38	17.08	16.66	49.65	15.23
- 0.341(2t _{2u})	1.30	23.24	24.23	51.02	0.21

Distribuição eletrônica dos 108 eletrons:

Esfera do Fe, 26.83; Esfera do C, 3.68 (cada uma); Esfera do N, 4.65 (cada uma); II, 29.94; III, 1.22.

TABELA 2 (contin.)

Carga Eletrônica Total na Esfera do Fe		
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$	$\text{Fe}^0(3d^64s^2)$	$\text{Fe}^{+2}(3d^6)$
26.83	24.45	23.82

(a) Carga de Watson +5.

(b) Em % de um eletron.

(c) Último orbital ocupado, com 6 eletrons.

o mesmo valor de $\alpha(0.71)$ que foi usado para o Fe nos complexos, e são apresentadas nas Tabelas 2 e 3. Esta "invasão" de eletrons se dá principalmente via ligações σ , visto que os orbitais ligantes a_{1g} e e_g apresentam uma mistura considerável dos orbitais dos ligantes com os do metal.

VI.4- Transições Óticas

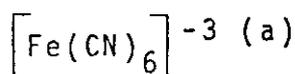
VI.4.a- $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$

As únicas transições óticas permitidas para o hexacianoferrato (II) na configuração fundamental t_{2g}^6 são ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1u}$, que correspondem a transferências de carga. Além destas, pode-se esperar transições do tipo $d \rightarrow d$, com baixa intensidade pois são proibidas por paridade.

Na Tabela 4 estão as energias das transições óticas experimentais obtidas e interpretadas por Gray e Beach⁽⁷⁾, assim como as das transições monoelétrônicas correspondentes obtidas pelo cálculo com o método $EMX\alpha$. As ener

TABELA 3

Níveis de Energia e Distribuição de Cargas para o Ion



Níveis de energia (em Rydbergs)	Distribuição de Cargas (b)				
	Esfera do Fe	Esfera do C	Esfera do N	Região II	Região III
-509.464	100(1s)	-	-	-	-
- 59.480	100(2s)	-	-	-	-
- 51.467	100(2p)	-	-	-	-
- 28.943	-	-	100(1s)	-	-
- 21.026	-	100(1s)	-	-	-
- 6.959(1a _{1g})	99.96	0	0	0.04	0
- 4.623(1t _{1u})	99.80	0.02	0	0.18	0
- 1.771(2a _{1g})	0.59	19.98	31.20	47.44	0.77
- 1.762(2t _{1u})	0.11	19.98	32.73	46.51	0.67
- 1.755(1e _g)	0.08	20.31	33.21	45.23	1.17
- 1.316(3a _{1g})	28.48	20.84	4.98	45.61	0.08
- 1.148(2e _g)	50.27	20.32	3.44	25.56	0.41
- 1.121(3t _{1u})	9.78	17.80	14.73	57.39	0.29
- 1.028(1t _{2g})	34.34	12.19	8.75	43.51	1.20
- 1.027(4a _{1g})	1.99	8.98	37.90	48.02	3.11
- 1.004(4t _{1u})	5.62	15.13	28.21	47.91	3.13
- 1.001(3e _g)	6.09	8.28	38.80	40.36	6.47
- 0.905(1t _{2u})	0.34	14.58	27.25	55.56	2.27
- 0.892(5t _{1u})	4.18	17.87	23.79	53.43	0.75
- 0.870(1t _{1g})	0.17	14.45	31.48	50.89	3.01
- 0.844(2t _{2g}) (c)	53.82	2.40	15.56	26.54	1.68
- 0.544(5a _{1g})	3.77	2.02	1.87	65.29	27.05
- 0.502(4e _g)	50.45	19.30	3.54	25.08	1.63
- 0.474(3t _{2g})	7.32	3.62	23.67	60.68	4.71
- 0.451(6t _{1u})	1.66	22.83	19.49	43.45	12.57
- 0.367(2t _{2u})	1.42	22.11	24.49	57.73	0.25

Distribuição Eletrônica dos 107 Elétrons:

Esfera do Fe, 26.83; esfera do C, 3.63 (cada uma); esfera do N, 4.55 (cada uma); II, 29.92; III, 1.17.

TABELA 3 (contin.)

Carga Eletrônica Total na Esfera do Fe		
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3}$	$\text{Fe}^0(3d^54s^2)$	$\text{Fe}^{+3}(3d^5)$
26.83	24.45	22.93

(a) Carga de Watson +4

(b) Em % de um eletron

(c) Último orbital ocupado, com 5 eletrons.

gias calculadas foram obtidas pela diferença ($e_i - e_j$), sendo i e j os orbitais envolvidos na transição, e também usando-se o conceito do estado de transição. Verifica-se que, no cálculo com o estado de transição, a energia da transição $2t_{2g} \rightarrow 4e_g$ é praticamente a mesma obtida pela diferença ($e_i - e_j$), o que se deve provavelmente ao fato dos orbitais envolvidos terem uma distribuição eletrônica semelhante; ao contrário, as energias das transições de transferência de carga aumentam, ficando mais próximas dos valores obtidos experimentalmente.

De acordo com o cálculo, duas outras transições a partir do nível $2t_{2g}$ ocorreriam nesta região. A transição proibida por paridade $2t_{2g} \rightarrow 3t_{2g}$ ocorreria a $\sim 37 \text{ kcm}^{-1}$ (pelo cálculo com o estado de transição). A transição proibida por paridade e simetria $2t_{2g} \rightarrow 5a_{1g}$ ocorreria a $\sim 30 \text{ kcm}^{-1}$. No entanto, a energia do nível $5a_{1g}$ não deve ser considerada confiável, já que este orbital se localiza predominantemente nas regiões II e III. Um valor mais cor-

TABELA 4

Transições Óticas do Ion $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$ (energias em 1000 cm^{-1})

Transições Calculadas (EMX α)		Transições observadas e interpretação ⁽⁷⁾
$(e_i - e_j)$	Estado de transição	
$(2t_{2g} \rightarrow 4e_g)$ 35.65	35.85	$(\Delta=33.8)$ { 23.70 ($\epsilon_{\text{max}}=4.73$) $^1A_{1g} \rightarrow ^3T_{1g}$ 31.00 ($\epsilon_{\text{max}}=302$) $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{1g}$ 37.04 ($\epsilon_{\text{max}} \sim 1000$) $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{2g}$
$(2t_{2g} \rightarrow 6t_{1u})$ 36.03	38.48	
$(2t_{2g} \rightarrow 2t_{2u})$ 45.95	48.33	
$(2t_{2g} \rightarrow 3t_{2g})$ 35.39	37.28	45.87 ($\epsilon_{\text{max}}=24200$) $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{1u}$
$(2t_{2g} \rightarrow 5a_{1g})$ 26.74	29.66	50.00 ($\epsilon_{\text{max}}=23700$) $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{1u}$
$(5t_{1u} \rightarrow 4e_g)$ 42.81		
$(1t_{2u} \rightarrow 4e_g)$ 44.24		

reto para a energia deste nível poderia ser obtido somente com a inclusão dos próximos vizinhos do "cluster" na rede. O acordo entre os valores experimentais e teóricos para a transição $2t_{2g} \rightarrow 6t_{1u}$ também pode estar prejudicado pelo fato do último orbital possuir 15% de sua carga na região III.

Apesar de Gray e Beach atribuirem as bandas de alta intensidade a transferências de carga do tipo metal \rightarrow ligante, deve-se observar que o cálculo EMX α não exclui a possibilidade

de transições do tipo ligante→metal na mesma região, como pode ser visto na Tabela 4.

Apesar do parâmetro de campo cristalina $\Delta \cong 10q$ não poder ser considerado equivalente à diferença de energia entre os níveis monoelétrônicos $2t_{2g} \rightarrow 4e_g$ do cálculo $EMX\alpha$, já que o primeiro é uma quantidade puramente monoelétrica e a segunda inclui efeitos multieletrônicos, pode-se esperar que seus valores sejam próximos. Verifica-se na Tabela 4 que a energia da transição $2t_{2g} \rightarrow 4e_g$ encontrada é bem próxima do valor de Δ derivado para o complexo⁽⁷⁾. No entanto, deve-se observar que as energias das transições obtidas com o método $EMX\alpha$ dependem bastante dos raios "muffin-tin" escolhidos. Uma relação quase linear foi encontrada entre a energia da transição $t_{2g} \rightarrow e_g$ e os raios "muffin-tin" para outros "clusters" octaédricos de metais de transição⁽⁸⁾. No caso do $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$, um teste feito mostrou que a redução do raio do Fe em 0.087 u.a. resultava na diminuição da energia $2t_{2g} \rightarrow 4e_g$ para 31 kcm^{-1} . Entretanto, no caso dos cianetos a arbitrariedade da escolha dos raios é fortemente limitada pela pequena distância C-N. Um desvio relativamente pequeno no raio usado para o Fe resulta numa diferença relativamente grande entre os raios C e N, e isto não seria um modelo fisicamente razoável.

VI.4.b- $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3}$

O espectro eletrônico do ion $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3}$ tem sido bastante estudado^(7,9,10,11); ele apresenta um número

grande de bandas. Alexander e Gray^(7b) estudaram o espectro em solução e seu comportamento em baixas temperaturas (Tabela 5). Isto permitiu distinguir as transições que são permitidas por paridade das que não o são, já que as últimas decrescem em intensidade em baixas temperaturas. Desta forma, as transições em 30.7 e 35.0 kcm^{-1} foram atribuídas a transições $d \rightarrow d$ entre o estado fundamental ${}^2T_{2g}$ e estados do multiplete proveniente da configuração $t_{2g}^4 e_g^1$. A mesma atribuição para estas bandas tinha sido feita por Naiman⁽⁹⁾, que derivaram para Δ do complexo o valor 35.0 kcm^{-1} , valor este endossado por Alexander e Gray.

As bandas que não diminuem de intensidade em baixa temperatura devem ser atribuídas a transições de transferência de carga, entre estados de paridade diferentes. Não parece haver um consenso quanto às atribuições específicas para estas bandas, com exceção da primeira ($\sim 24 \text{ kcm}^{-1}$). Esta é atribuída a uma transferência de carga ligante \rightarrow metal ao último nível ocupado t_{2g} . No caso do cálculo $EMX\alpha$, as duas primeiras transições deste tipo ($5t_{1u} \rightarrow 2t_{2g}$ e $1t_{2u} \rightarrow 2t_{2g}$) são previstas em energias muito baixas, fora desta região espectral (7.14 e 8.78 kcm^{-1} , respectivamente, por estado de transição). No entanto, a energia calculada para a transição $4t_{1u} \rightarrow 2t_{2g}$ é próxima ao pico observado em 24.0 kcm^{-1} (Tabela 5).

Outras transições de transferências de carga do tipo ligante \rightarrow metal podem ser interpretadas como sendo para o último orbital ocupado (t_{2g})^(7b) ou para o primeiro va -

Transições Óticas do Ion $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3}$

Transições Observadas (a)		Transições Calculadas (EMX α)	
ν_{max} (cm^{-1})	ϵ_{max}	Comportamento em Temperatura Baixa (770K)	ν (cm^{-1}) (estado de transição)
23.5	493	\sim mesmo ϵ_{max}	19.49
25.3	395	ϵ_{max} diminui	\sim 22
30.7	876	$\left. \begin{array}{l} \epsilon_{\text{max}} \text{ diminui} \\ \epsilon_{\text{max}} \text{ diminui} \end{array} \right\} \Delta = 35.0$	$\left. \begin{array}{l} 4t_{1u} \rightarrow 2t_{2g} \text{ (L} \rightarrow \text{M)} \\ 4a_{1g} \rightarrow 2t_{2g} \text{ (L} \rightarrow \text{M)} \\ 1t_{2g} \rightarrow 2t_{2g} \text{ (L} \rightarrow \text{M)} \end{array} \right\}$
35.0	864		
33.0	1338	\sim mesmo ϵ_{max}	32.17
38.46	1157	\sim mesmo ϵ_{max}	$\left. \begin{array}{l} 2t_{2g} \rightarrow 6t_{1u} \text{ (M} \rightarrow \text{L)} \\ 5t_{1u} \rightarrow 4e_g \text{ (L} \rightarrow \text{M)} \\ 1t_{2u} \rightarrow 4e_g \text{ (L} \rightarrow \text{M)} \\ 2t_{2g} \rightarrow 2t_{2u} \text{ (M} \rightarrow \text{L)} \end{array} \right\}$
44.0	5480	(aparece um ombro em $\sim 40\text{cm}^{-1}$)	
50.0	10780	-	
		-	

(a) Da referência (7b); medidas em EPA a 300 $^{\circ}$ K, ν_{max} e ϵ_{max} medidos após decomposição em Gaussianas.

zio (e_g)^(9,10). Segundo este cálculo, a primeira transição permitida para o nível e_g se dá somente a $\sim 45 \text{ kcm}^{-1}$; logo, a banda a 33.0 kcm^{-1} foi atribuída à transição $3t_{1u} \rightarrow 2t_{2g}$.

Em altas energias, o cálculo prevê transições do tipo ligante \rightarrow metal (para o nível e_g vazio) e metal \rightarrow ligante (do nível $2t_{2g}$ aos níveis desocupados t_{1u} e t_{2u}). Os valores calculados estão na Tabela 5 e podem ser comparados com as transições observadas nesta região; não é possível, entretanto, fazer atribuições individuais com estes dados. Alexander e Gray^(7b) atribuem às transições observadas a 44.0 e 50.0 kcm^{-1} a transferência de carga metal \rightarrow ligante ($t_{2g} \rightarrow t_{1u}$ e $t_{2g} \rightarrow t_{2u}$) que, neste caso, se dariam em energias praticamente iguais no $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$ (ver Tabela 4). No entanto, note-se que o cálculo EMX α prevê um deslocamento para o azul das energias destas transições do ferrocianeto para o ferricianeto; além disto, as duas bandas observadas têm intensidades bastante maiores no ferrocianeto.

Quanto à transição em 25.3 kcm^{-1} , sua interpretação é controversa^(7b); pode se tratar de uma transição $d \rightarrow d$ (${}^2T_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$)^(7b) como uma transferência de carga proibida por paridade^(7b,10). Na Tabela 5 estão as energias calculadas para duas transições deste último tipo, próximas à observada.

VI.5- Espectros de Fotoeletrons de Raios-X

Os espectros fotoeletrons de raios-X da banda de valência dos ions $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$ e $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3}$ foram me-

dados recentemente por Prins e Biloen⁽¹²⁾, o que permitiu uma comparação entre os picos obtidos experimentalmente e as energias de ligação dos orbitais obtidas com o cálculo EMX α . Como estas últimas se encontram em energias bem mais baixas (mesmo para cargas de Watson +4 (ferrocianeto) e +3 (ferricianeto)), seus valores foram alterados de uma quantidade constante, de modo a fazer coincidir a energia de ligação do orbital ocupado de mais alta energia ($2t_{2g}$) com o pico a ~ 2 eV, seguindo-se a atribuição feita por Prins e Biloen. Esta discrepância entre os valores absolutos experimentais e teóricos ocorre também para o ion $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{-2}$ (13). As energias de ionização dos vários orbitais foram obtidas através de cálculos utilizando-se estados de transição.

As Figuras 2 e 3 mostram as energias calculadas superpostas aos espectros experimentais. Com relação aos picos em 9 eV e 6 eV, o cálculo confirma a interpretação dada por Prins e Biloen em que o pico a 9 eV corresponde à ionização de um nível σ (o qual, pelos cálculos, possui uma mistura bastante grande com o Fe(4s)) e o pico em ~ 6 eV à ionização de níveis de natureza σ e Π . Alguns níveis Π , pelo cálculo, se encontram muito próximos do nível $2t_{2g}$, fazendo parte do pico em ~ 2 eV.

Há uma grande discrepância entre os valores calculados para o primeiro grupo de níveis de valência (~ 15 eV) e o pico experimental em 23.5 eV, atribuído pelos autores de (12) ao orbital σ do CN^- . Esta diferença sugere a possibilidade de atribuir o pico a 18.5 eV ao orbital $\sigma(\text{CN})$.

FIGURA 2
ESPECTRO DE FOTOELETRONS DE RAIOS X DO $L_{14}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ E
ENERGIAS DE IONIZAÇÃO TEÓRICAS

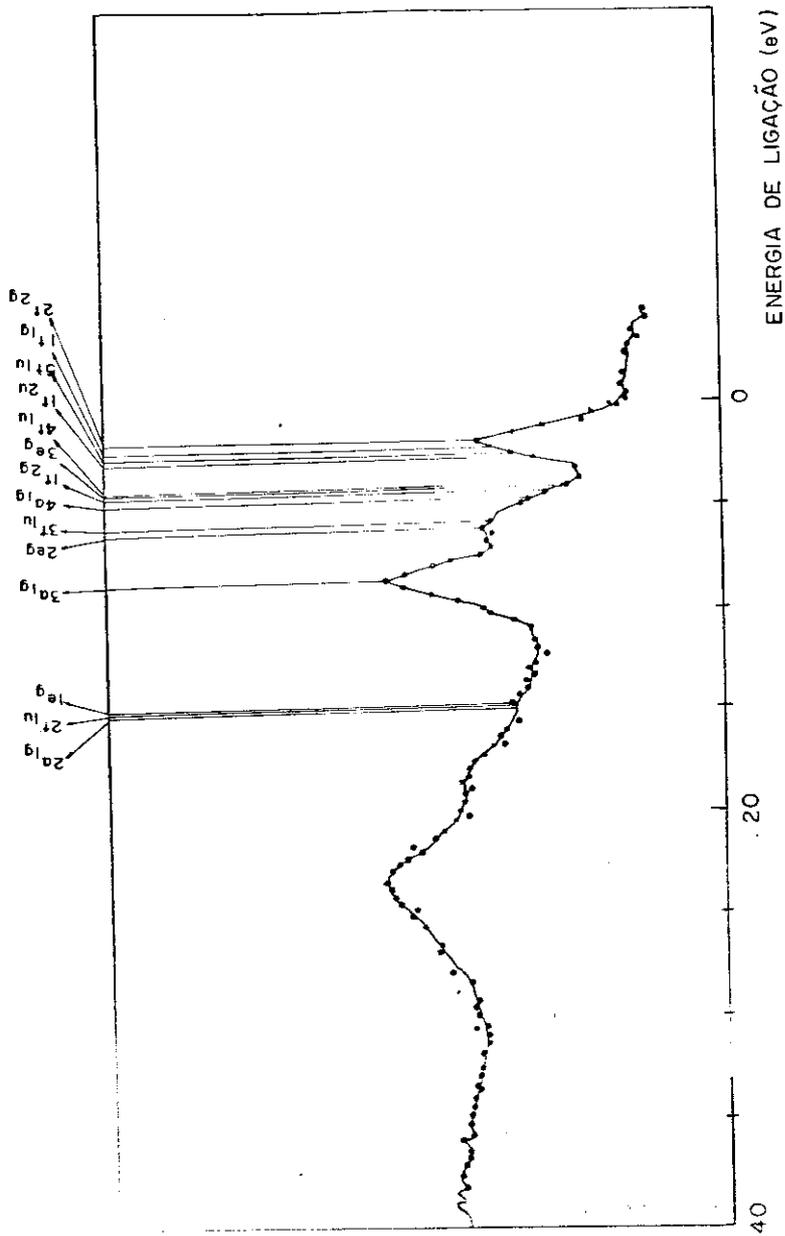
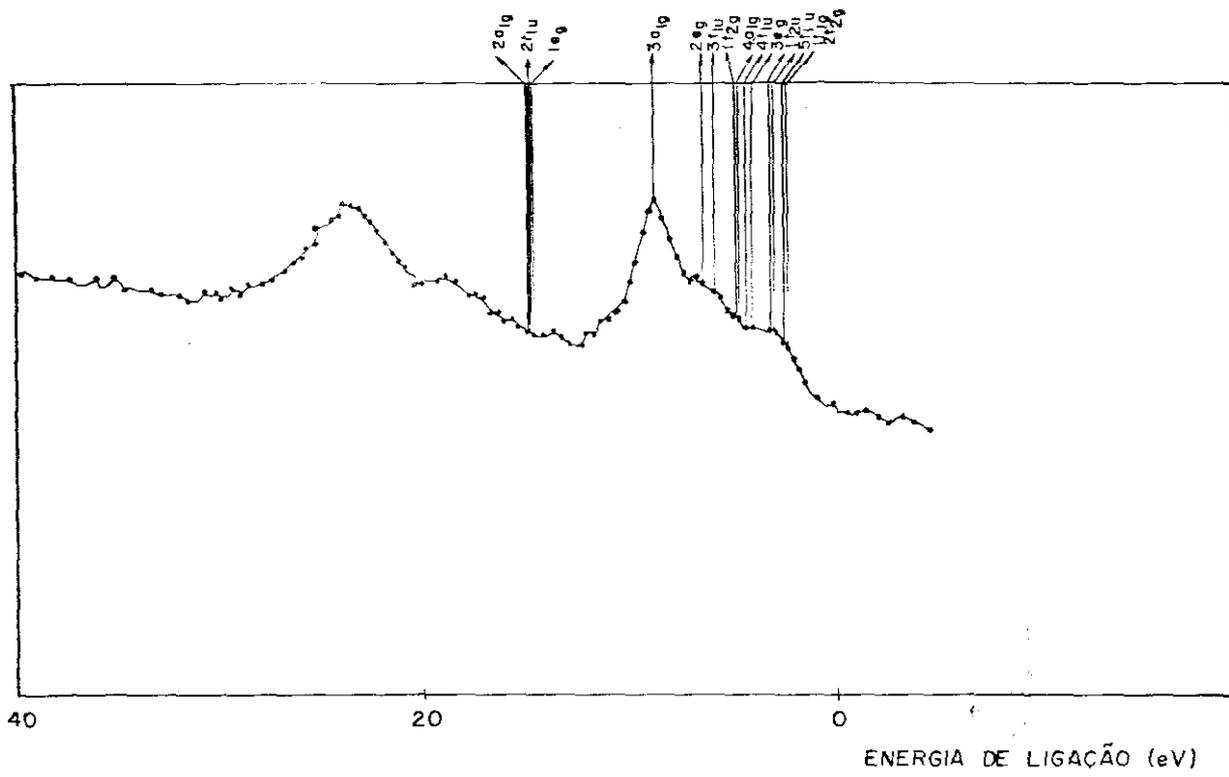


FIGURA 3

ESPECTRO DE FOTOELETRONS DE RAIOS X DO $\text{Li}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ E
ENERGIAS DE IONIZAÇÃO TEÓRICAS



Apesar desta hipótese não estar de acordo com a interpretação de Prins e Biloen, é preciso observar que todos os seus espectros, incluindo o do NaCN, apresenta um pico nesta região (18.5 eV para os cianetos de metais de transição e ~ 15 eV para NaCN) cuja origem não é bem conhecida. Além disso, os mesmos autores reconhecem que o pico a 23.5eV contém contribuições consideráveis devidas a impurezas contendo oxigênio.

VI.6- Deslocamentos Isoméricos Mössbauer

Os deslocamentos isoméricos Mössbauer (δ) do núcleo de ^{57}Fe em diversos complexos têm sido objeto de muitos estudos^(14,15). Há grande interesse em se correlacionar os valores de δ com as características eletrônicas dos compostos; por outro lado, medidas de deslocamentos isoméricos permitiriam o conhecimento da constante

$$\alpha = \frac{\delta}{|\psi_A^2(0) - \psi_F^2(0)|}$$

que só depende de parâmetros nucleares. Muitas sugestões foram feitas para α do ^{57}Fe , variando entre -0.62 e -0.11⁽¹⁶⁾.

A determinação de α depende de cálculos de funções de onda; para complexos de Fe fortemente iônicos, são geralmente considerados satisfatórios cálculos para íons livres; no entanto, há evidências de que mesmo para estes casos os efeitos de covalência não podem ser negligenciados⁽¹⁷⁾. No caso de complexos covalentes, somente cálculos

de funções de onda em que é levada em conta a ligação química do Fe com os ligantes devem ser considerados; no entanto, as tentativas neste sentido até o momento foram poucas.

Nestes cálculos dos ions $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$ e $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3}$ com o método EMX α , foram obtidos os valores das densidades eletrônicas no núcleo, que são dados na Tabela 6. Para o $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$, verificou-se que o uso da carga de Watson +4 produz uma mudança desprezível. Para o ion paramagnético $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3}$, é também dado o resultado obtido com o cálculo sem restrição de spin, ou spin polarizado, em que os orbitais com spins diferentes podem ter distribuições espaciais diferentes; vê-se que a diferença entre os resultados com e sem polarização de spin é desprezível.

Como o método EMX α foi usado no estudo dos deslocamentos isoméricos de fluoretos de Fe⁽¹⁸⁾, fez-se o gráfico dos valores de δ de todos estes complexos em função de $\psi^2(0)$ (Figura 4). Infelizmente, os valores de $\psi^2(0)$ dependem dos raios "muffin-tin" escolhidos, como foi observado pelos autores em (18). No caso dos cianetos, entretanto, como foi explicado anteriormente, a escolha dos raios é mais limitada. Para os cianetos observou-se também que o valor de $\psi^2(0)$ parece ser muito menos sensível aos raios escolhidos do que as transições óticas: para um teste feito com o $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$, em que o raio da esfera do Fe foi diminuído de 0.087 u.a., $\psi^2(0)$ dos orbitais de valência diminuiu somente $\sim 0.3\%$.

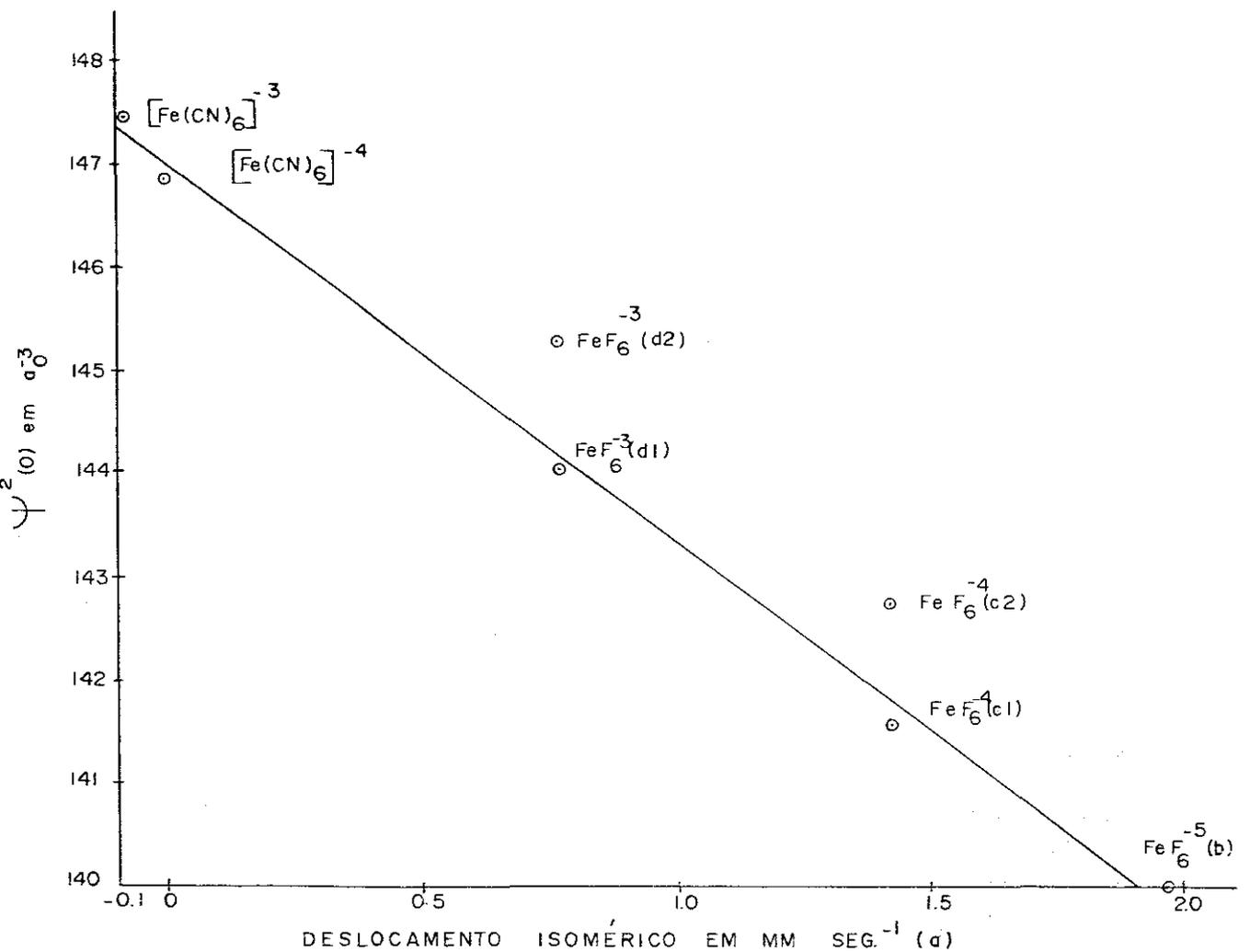
TABELA 6

Valores de $\psi^2(0)$ (em unidades atômicas)

	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3}$	
		Com restrição de spin	Sem restrição de spin
1s	10750.36	10750.32	10750.32
2s	978.67	978.61	978.61
Total (core)	11729.03	11728.93	11728.93
3s ($1a_{1g}$)	140.447	140.515	140.510
4s ($2a_{1g}$ a $4a_{1g}$)	6.397	6.911	6.935
Total (valência)	146.84	147.43	147.44
Total (core + valência)	11875.88	11876.36	11876.37

A Figura 4 mostra a relação entre os deslocamentos isoméricos dos ions hexacoordenados $[\text{FeF}_6]^{-5}$, $[\text{FeF}_6]^{-4}$ e $[\text{FeF}_6]^{-3}$ e os respectivos valores de $\psi^2(0)$ (da referência (18)), assim como os mesmos dados para os ions $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$ e $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3}$. Apesar de um valor definitivo para α não poder ser dado, em consequência da ambigüidade trazida pela aproximação "muffin-tin", é gratificante observar que a correlação obtida é correta. Em particular, escolhendo-se os valores para o raio do Fe nos três fluoretos igual a 1.76 u.a., obtêm-se uma relação aproximadamente linear levando ao valor $\alpha = 0.27$, semelhante ao valor $\alpha = 0.31$ obtido recentemente por cálculos "ab initio" em cianetos e fluoretos de Fe⁽¹⁹⁾ e que deve ser comparado aos valores propostos para α ⁽¹⁶⁾. Trautwein

FIGURA 4
VALORES DE $\psi^2(o)$ (EXCLUIDAS AS CONTRIBUIÇÕES 1s e 2s)
E DESLOCAMENTOS ISOMÉRICOS DO ^{57}Fe



- a) Valores de δ dos fluoretos medidos em relação a $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ a 300°K (A. Trautwein, J.R. Regnard, F.E. Harris e Y. Maeda, Phys. Rev., B7, 947 (1973). Ver também ref. (14).
- b) $[\text{FeF}_6]^{-5}$ -valor de $\psi^2(o)$ da ref. (18), distância Fe-F=2.18 Å (estimada) e $R_{\text{Fe}} = 1.76$ u.a.
- c1) $[\text{FeF}_6]^{-4}$ -valor de $\psi^2(o)$ da ref. (18), distância Fe-F=2.06 Å e $R_{\text{Fe}} = 1.76$ u.a.
- c2) $[\text{FeF}_6]^{-4}$ -valor de $\psi^2(o)$ da ref. (18), mesma distância e $R_{\text{Fe}} = 2.04$ u.a.
- d1) $[\text{FeF}_6]^{-3}$ -valor de $\psi^2(o)$ da ref. (18), interpolado da curva para $R_{\text{Fe}} = 1.76$ u.a., distância Fe-F=1.85 Å (ver ref. (14)).
- d2) $[\text{FeF}_6]^{-3}$ -valor aproximado para $\psi^2(o)$, estimado da ref. (18) para distância Fe-F=1.85 Å e $R_{\text{Fe}} = 2.04$ u.a., supondo a curva para este raio paralela à curva para $R_{\text{Fe}} = 1.76$ u.a.

e Harris⁽²⁰⁾ obtiveram valores de $\psi^2(0)$ para $[\text{FeF}_6]^{-3}$, $[\text{FeF}_6]^{-4}$, cianetos e outros complexos covalentes de Fe, usando um método LCAO semi-empírico, porém não conseguiram correlacioná-los com sucesso aos valores de deslocamentos isoméricos devido a dificuldades de parametrização dos cálculos.

Os resultados obtidos para $\psi^2(0)$ dos diferentes orbitais nos complexos estudados permitem também fazer-se uma análise de alguns dos fatores que influem nos valores de δ . Os dados apresentados na Figura 4, que inclui complexos covalentes e iônicos, despertam a atenção para dois pontos:

- 1) A diferença entre os deslocamentos isoméricos dos cianetos em que a carga formal do Fe é +2 e +3 é menor do que entre os fluoretos correspondentes.
- 2) Os deslocamentos isoméricos dos complexos de spin fraco são bem menores do que os dos complexos de spin forte com mesma carga formal do Fe.

Walker et al.⁽²¹⁾ interpretaram os deslocamentos isoméricos de compostos iônicos através do resultado de cálculos de funções de onda para ions livres de Watson, mostrando a importância do número de eletrons 3d, que exercem uma blindagem sobre os eletrons 3s. Um aumento no número de eletrons 3d resulta, pois, na diminuição de $\psi^2(0)$, e conseqüente aumento de δ . Trabalhos posteriores confirmam este resultado⁽¹⁶⁾; Danon⁽¹⁷⁾, entretanto, mostrou que di-

ferenças nas densidades 4s também são importantes na interpretação dos deslocamentos isoméricos de compostos de spin forte.

Danon⁽²²⁾ e, posteriormente, Shulman e Sugano⁽²³⁾, interpretaram a pequena diferença obtida entre os valores de δ associados ao ferrocianeto e ao ferricianeto baseados no mecanismo de "back-donation". Este efeito, se for mais forte no ferrocianeto, faz com que mais elétrons 3d sejam retirados do Fe para os ligantes neste íon complexo, relativamente ao ferricianeto. Isto faz com que a blindagem aos elétrons 3s seja praticamente a mesma nos dois casos.

Danon⁽²²⁾ também atribuiu ao mecanismo de "back-donation" os pequenos deslocamentos isoméricos dos cianetos em relação aos complexos iônicos. Este mecanismo, ausente nos complexos iônicos, reduziria a população 3d dos cianetos e, conseqüentemente, a blindagem aos elétrons 3s, a ponto de explicar os pequenos valores de δ encontrados.

Um ponto de vista diferente com relação aos efeitos de covalência envolvendo elétrons 3d é considerado por Hazony⁽²⁴⁾, que propõe uma grande expansão radial das funções 3d nos complexos covalentes, com conseqüente diminuição da blindagem.

A comparação dos valores de $\psi_{3s}^2(0)$ e $\psi_{4s}^2(0)$ da Tabela 6 com as mesmas densidades eletrônicas obtidas para os fluoretos (na referência (18), para vários raios "muffin-tin" e várias distâncias) mostra que $\psi_{3s}^2(0)$ tem valores semelhantes nos complexos iônicos e covalentes. A maior parte da diferença entre $\psi^2(0)$ nos dois tipos de complexos

provêm da densidade 4s, que é bastante maior nos complexos covalentes. Este resultado sugere não ser o "back-donation" o mecanismo mais importante para explicar os pequenos valores de δ dos cianetos, mas sim o fato dos ligantes CN serem bons "doadores" σ . O mecanismo de "back-donation" seria apenas suficiente para compensar a entrada de elétrons para os orbitais 3d(e_g) do Fe via ligações σ .

Como os valores de $\psi_{3s}^2(0)$ estão ligados às populações 3d no Fe, é interessante comparar-se estas populações nos complexos em questão (Tabela 7). Estas populações são independentes dos raios "muffin-tin" escolhidos. A análise destes dados mostra que, de fato, as populações 3d(Fe) têm valores comparáveis nos compostos covalentes e iônicos onde o Fe tem a mesma carga formal.

Observe-se que a diferença entre as populações 3d(Fe) nos ions $[\text{FeF}_6]^{-3}$ e $[\text{FeF}_6]^{-4}$ é maior do que entre $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3}$ e $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$. Este resultado pode ser explicado pelo mecanismo de "back-donation" aos ligantes CN^(22,23): este é mais efetivo no ferrocianeto, pois as populações 3d dos cianetos com carga formal +2 e +3 no Fe são bastante semelhantes (Tabela 7).

É interessante também uma análise das funções de onda 3d obtidas com o método EMX α para os cianetos. Nas Figuras 5 e 6 encontram-se as componentes radiais das funções e_g e t_{2g} do ion $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3}$. Nas mesmas figuras achase também a função radial 3d para o Fe⁰, calculada com um programa Herman-Skillman-Hartree-Fock-Slater⁽⁶⁾ na aproximação X α para o mesmo valor de α usado no ion complexo.

TABELA 7

População* do Orbital 3d(Fe)

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3}$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$	$[\text{FeF}_6]^{-3}$	$[\text{FeF}_6]^{-4}$	$[\text{FeF}_6]^{-5}$
6.0	6.2	5.6-5.8(a)	6.2-6.3(a)	6.4-6.8(a)

(a) Da referência (18)

* Não é trivial definir-se "populações atômicas" no método EMX α , já que não é usada uma base de orbitais atômicos como no método LCAO. Uma possível maneira⁽²⁵⁾ de definir-se populações 3d em complexos de metais de transição do primeiro período é considerar que os mesmos são caracterizados por componentes $\ell = 2$ na expansão em harmônicos esféricos dentro da esfera do metal. Portanto, os orbitais e_g e t_{2g} dentro desta esfera são da forma

$$C_i^{(2)} R_i(r)$$

onde a função $R_i(r)$ é, em geral, muito semelhante à função atômica 3d, mesmo para distâncias bastante afastadas do máximo (ver Figs. 5 e 6). Podemos portanto definir a ocupação 3d do spin-orbital ψ_i por

$$n_i = C_i^{(2)2} / C^{(2)2}$$

onde $C^{(2)2}$ é obtido da relação

$$\sum_i C_i^{(2)2} = 10C^{(2)2}$$

a soma sendo sobre todos os spin-orbitais ocupados e vazios com componente $\ell=2$ na esfera do metal. A população 3d total será então a soma dos n_i de todos os spin-orbitais ocupados.

FIGURA 5
FUNÇÕES RADIAIS 3d DO Fe° E e_g DO
ION $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3}$

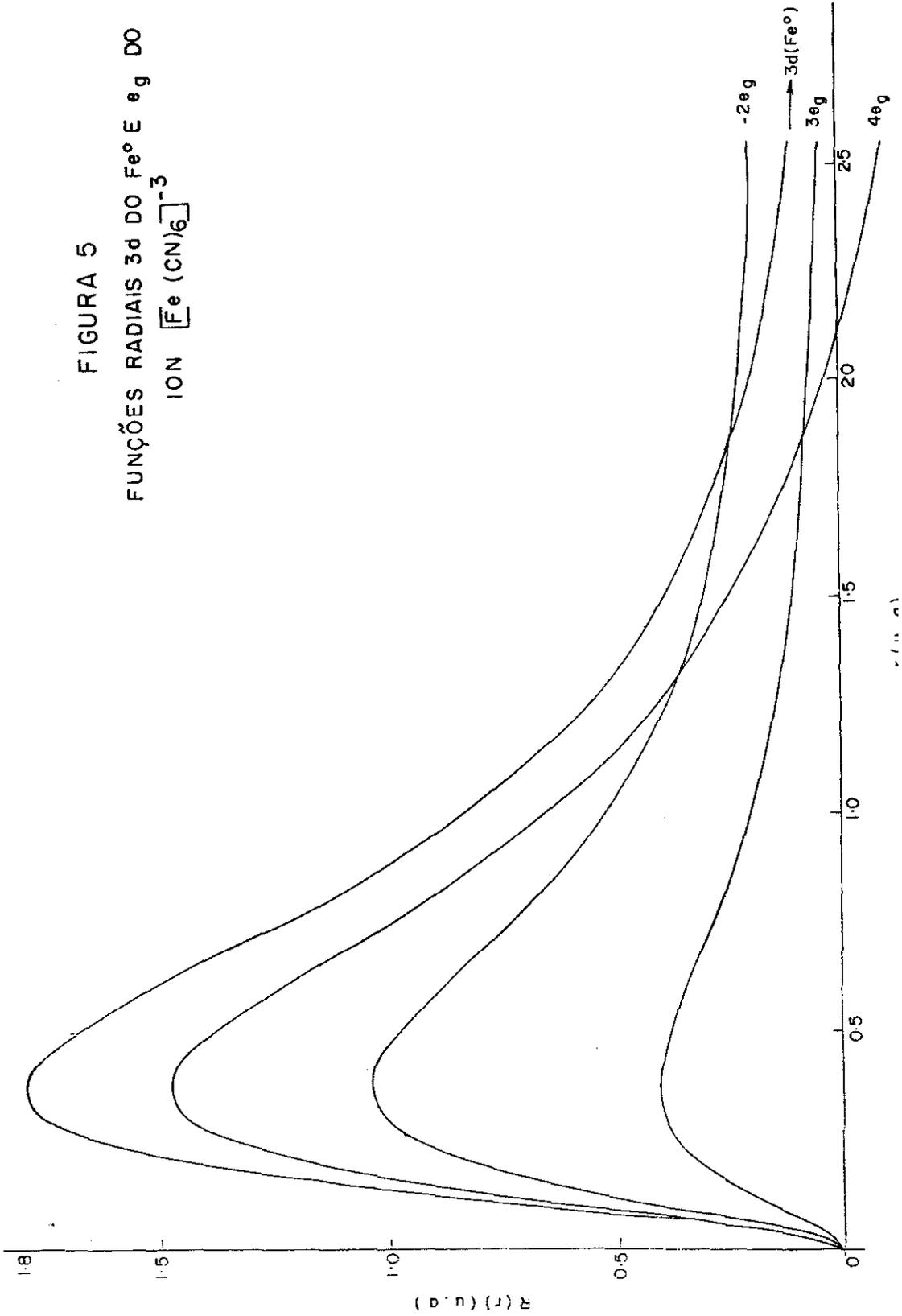
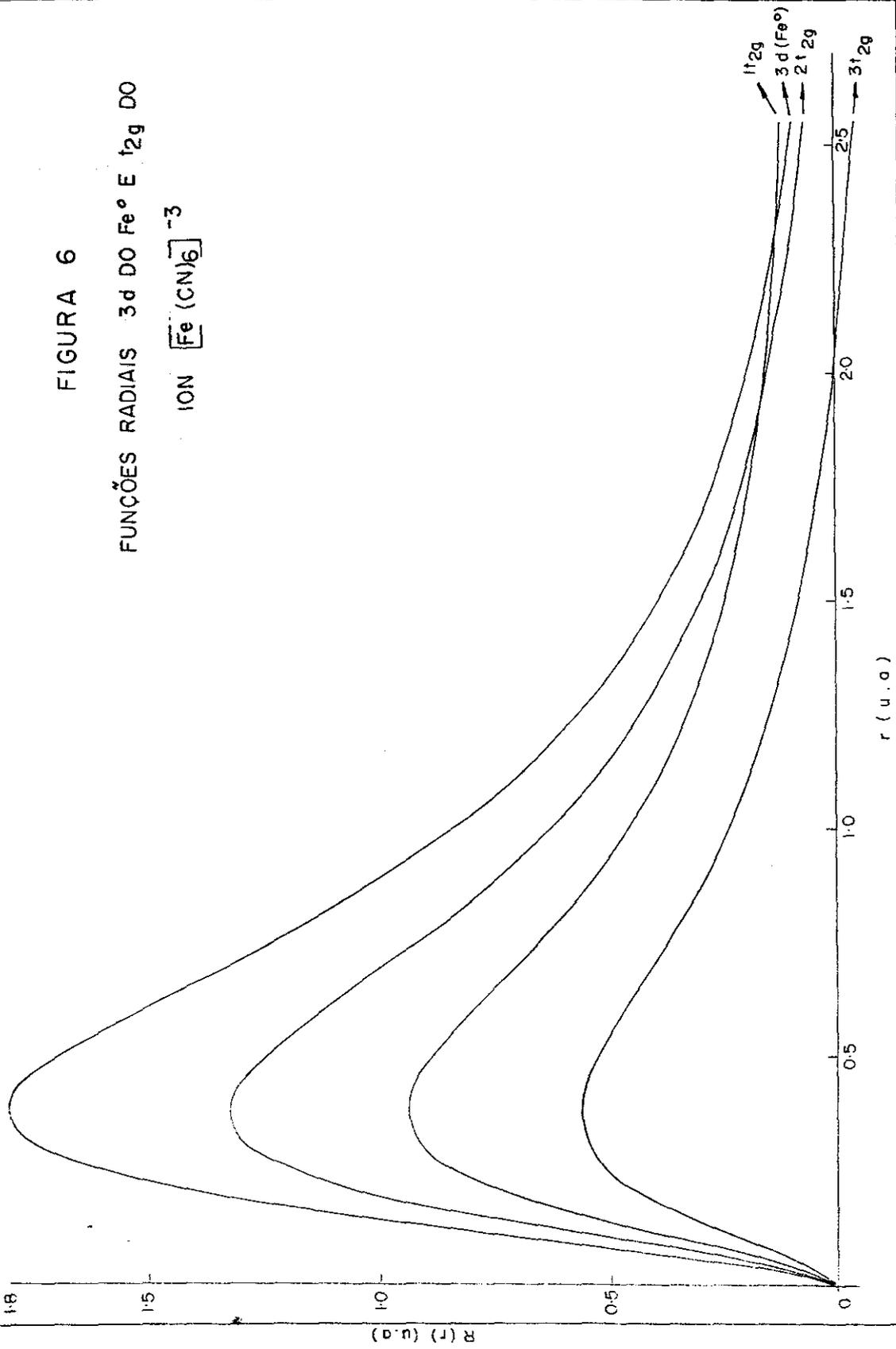


FIGURA 6

FUNÇÕES RADIAIS 3d DO Fe° E t_{2g} DO

ION [Fe(CN)₆]⁻³



Observe-se que tanto as funções e_g como as t_{2g} possuem máximos na mesma região, e que estes não estão deslocados em relação ao Fe^0 . As funções radiais diferem somente na região de valência. Este resultado não corrobora a hipótese de Hazony⁽²⁴⁾ quanto à expansão das funções 3d nos complexos covalentes.

BIBLIOGRAFIA

- 1 - D. Guenzburger, B. Maffeo e M.L. de Siqueira, a ser publicado em J. Phys. Chem. Solids.
- 2 - L. Pauling, "The Nature of the Chemical Bond", Cornell University Press, Ithaca (1960), pg. 230.
- 3 - R.W.G. Wycoff, "Crystal Structures", 2a. ed., vol. 3, Interscience, N.York (1965), pg. 687.
- 4 - B.N. Figgis, M. Gerloch e R. Mason, Proc. Roy.Soc.A , 309, 91 (1969).
- 5 - J.C. Slater, "Quantum Theory of Molecules and Solids", vol. 4, Mc.Graw-Hill, N.York (1974), pg. 27.
- 6 - F.Herman e S. Skillman, "Atomic Structure Calculations", Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J. (1963).
- 7 - a) H.B. Gray e N.A. Beach, J.Am.Chem.Soc., 85, 2922 (1963);
b) J.J. Alexander e H.B. Gray, J.Am. Chem. Soc., 90 , 4260 (1968);
c) J.J. Alexander e H.B. Gray, Coord. Chem. Rev., 2, 29 (1967).
- 8 - E.L. Albuquerque, B. Maffeo, H.S. Brandi e M.L. de Siqueira, a ser publicado em Solid State Comm.
- 9 - C.S. Naiman, J.Chem.Phys., 35, 323 (1961).
- 10 - S.C. Jain, A.V.R. Warriar e H.K. Sehgal, J.Phys. C, 6, 193 (1973).
- 11 - Y. Hara, I. Shirotani, N. Sakai, S. Najakura e S.Mino-mura, J.Chem.Soc. Japan, 47, 434 (1974).
- 12 - R. Prins e P. Biloen, Chem. Phys. Letters, 30, 340 (1975).
- 13 - L.V. Iterrante e R.P. Messmer, Chem. Phys. Letters, 26, 225 (1974).
- 14 - R.H. Herber e V.I. Goldanskii, "Chemical Applications of Mossbauer Spectroscopy", Academic Press, N.York (1968).

- 15 - R. Ingalls, F. Wan der Woude e G.A. Sawatzky, em "Mossbauer Isomer Shifts", North-Holland Publishing Co., a ser publicado.
- 16 - K.J. Duff, Phys. Rev., 9B, 66 (1974).
- 17 - J. Danon, "Lectures on the Mössbauer Effect", Gordon and Breach, N.York (1969).
- 18 - S. Larsson, E.-K. Viinikka, M.L. de Siqueira e J.W.D. Connolly, Intern. J. Quantum Chem., 8S, 145 (1974);
M.L. Siqueira, S. Larsson e J.W.D. Connolly, J. Phys.Chem. Solids, a ser publicado.
M.L. Siqueira, Tese, ICEX, Universidade Federal de Minas Gerais (1974).
- 19 - D. Post, P.Th. van Duijnen e W.C. Nieuwpoort, a ser publicado.
- 20 - A. Trautwein e F.E. Harris, Theoret. Chim. Acta, 30, 45 (1973).
- 21 - L.R. Walker, G.K. Wertheim e V. Jaccarino, Phys. Rev. Letters, 6, 98 (1961).
- 22 - J. Danon, J.Chem. Phys.,39, 236 (1963).
- 23 - R.G. Shulman e S. Sugano, J. Chem. Phys., 42, 39 (1965).
- 24 - Y. Hazony, Phys. Rev., 188, 591 (1969);
Y. Hazony, Phys. Rev., B3, 711 (1971).
- 25 - S. Larsson, comunicação pessoal.

CONCLUSÕES

Cálculos de orbitais moleculares LCAO realizados com o método semi-empírico SCCM-MO para os ions complexos $[\text{Ru}(\text{CN})_6]^{-4}$, $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{+2}$, $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{+3}$, $[\text{Ru}(\text{CN})_5\text{NO}]^{-2}$, $[\text{RuCl}_5\text{NO}]^{-2}$ e $[\text{Ru}(\text{NH}_3)\text{NO}]^{+3}$ forneceram uma interpretação qualitativa satisfatória para as transições óticas observadas.

Verificou-se também que, apesar das aproximações no método, ele é capaz de descrever os principais mecanismos responsáveis pelos valores observados dos deslocamentos isoméricos e desdobramentos quadrupolares nestes complexos, se forem escolhidos parâmetros empíricos que reproduzam as energias das transições óticas obtidas experimentalmente.

Resultados quantitativos obtidos teoricamente para os desdobramentos quadrupolares corroboraram a hipótese de que a maior contribuição para o gradiente de campo elétrico dos complexos de Ru e Fe provém da distorção das camadas d resultante do mecanismo de "back-donation".

Os resultados dos cálculos de Orbitais Moleculares SCCM-MO para o ion complexo quadripiramidal $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{-3}$ mostraram que a ordem de energias $b_2 < e$ para os orbitais 3d (metal), invertida em relação à previsão da teoria de

Campo Cristalino, é devida ao recobrimento dos orbitais 3d de simetria "e" com os orbitais σ dos ligantes, que ocorre como consequência do afastamento do metal do plano equatorial.

O estudo da estrutura eletrônica dos ions complexos $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$ e $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3}$ pelo método do Espalhamento Múltiplo $X\alpha$ mostrou ser este adequado à descrição da ligação química covalente de elementos de transição. Transições óticas e energias de ionização obtidas foram comparadas satisfatoriamente a resultados experimentais.

Obteve-se uma correlação entre as densidades eletrônicas não-relativísticas no núcleo do Fe e os deslocamentos isoméricos observados, para estes e outros complexos (fluoretos) para os quais cálculos teóricos com o mesmo método já tinham sido feitos. A correlação obtida é satisfatória do ponto de vista qualitativo; a aproximação "muffin-tin" para o potencial, entretanto, não permite determinar o parâmetro nuclear $\alpha = \frac{\Delta IS}{\Delta \rho(0)}$ sem ambiguidade.

Os resultados indicam também que o principal mecanismo responsável pelos pequenos deslocamentos isoméricos dos complexos covalentes estudados em relação aos iônicos é a entrada de eletrons para os orbitais 4s do Fe via ligações σ .

ERRATA

<u>Página</u>	<u>Linha</u>	<u>Onde se lê</u>	<u>Leia-se</u>
16	10	$\langle \psi_j(v) K_i(\mu) \psi_j(v) \rangle$	$\langle \psi_j(v) K_i(v) \psi_j(v) \rangle$
48	3	$(2J_{ij} - K_{ij})$	$(2J_j - K_j)$
132	13	$\eta^{2/3}$	$\eta^{2/3}$
161	24	Postober	Rostoker
163	11	$\dots \psi_j(v) \dots$	$\dots \psi_j(\mu) \dots$
163	19	$\int \psi_i(\mu) \dots$	$\int \psi_i^*(\mu) \dots$
175	2	$(r_p(o), \epsilon)$	$(r_{p(o)}, \epsilon)$
175	9	$\epsilon < V_{II}$	$\epsilon > V_{II}$
176	9	$\mu_\ell(k, b_o)$	$\eta_\ell(k, b_o)$
178	1	$\epsilon < V_{II}$	$\epsilon > V_{II}$
178	4	$\eta_L(K R_{pq})$	$\eta_L(k R_{pq})$
178	7	$j_\ell(K R_{pq})$	$j_L(k R_{pq})$
202	d1)	(ver ref. (14))	(ver ref. (16))