

DARCI MOTTA DE SOUZA ESQUIVEL

ESTRUTURA ELETRÔNICA E INTERAÇÕES HIPERFINAS
EM COMPLEXOS DE ELEMENTOS DE TRANSIÇÃO

Tese
de
DOUTORADO

CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FÍSICAS

Rio de Janeiro, 1980

à Ju e Caio

Agradeço

- ao Prof. *Jacques Danon*, pela sua orientação, apoio e sugestões.

- a *Diana Guenzburger*, de quem recebi constante colaboração, interesse e estímulo.

- a *Henrique Lins de Barros*, pelas proveitosas discussões e constante incentivo.

- ao pessoal da G.P.D., pela colaboração na parte computacional deste trabalho.

- a *Liane Bacellar* e *Marlene Bonacossa*, pela contribuição no trabalho de datilografia.

- a todos que contribuíram para tornar possível a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

	Pág.
Agradecimentos.....	iii
Resumo.....	vii
Lista de Figuras.....	viii
Lista de Tabelas.....	x
CAPÍTULO 1 - Introdução.....	1
CAPÍTULO 2 - Interações Hiperfinas.....	6
2.1 - Introdução.....	6
2.2 - Interações Hiperfinas Magnéticas....	8
2.3 - Interações Hiperfinas Elétricas.....	20
2.3.1 - Deslocamento Isomérico.....	23
2.3.2 - Calibração de $\Delta\langle r^2 \rangle$	27
2.3.3 - Interação Quadrupolar.....	29
2.3.4 - Gradiente de Campo Elétrico.....	33
CAPÍTULO 3 - Métodos de Cálculos Utilizados.....	38
3.1 - Introdução.....	38
3.2 - Método Auto-Consistente Hartree-Fock	38
3.2.1 - Equações Hartree-Fock para	
camadas fechadas.....	40
3.3 - Aproximação de campo central no méto	
do Hartree-Fock para camadas fecha	
das.....	51
3.4 - Método Hiper-Hartree-Fock para siste	
mas atômicos de camadas abertas.....	59
3.5 - Método Hartree-Fock na aproximação	
$X\alpha$	62
3.6 - Método de Espalhamento Múltiplo na	
aproximação $X\alpha$ (EM- $X\alpha$).....	68
3.6.1 - Orbitais Moleculares e sua	
Ligação com Interações Hiper	
finas.....	68

3.6.2 - Formalismo do Método EM-X α .	71
3.7 - Comentários sobre o Método EM-X α ...	80
CAPÍTULO 4 - Cálculos Executados e Resultados.....	82
4.1 - Efeito do Potencial de Troca Local nos Parâmetros de Interações Hiperfinas $\rho(0)$ e $\langle r^{-3} \rangle$	82
4.1.1 - Introdução.....	82
4.1.2 - Resultados.....	87
4.2 - Estudo do Ion Ferrato (FeO_4^{2-}): Estrutura eletrônica e interações hiperfinas.....	91
4.2.1 - Introdução.....	91
4.2.2 - Detalhes de Cálculos.....	92
4.2.3 - Resultados.....	93
4.2.3.1 - Níveis de energia	93
4.2.3.2 - D.I. e Campo Hiperfino de Contato.....	99
4.2.3.3 - Desdobramento de Energia 3s.....	110
4.3 - Configuração Eletrônica e Interação de Quadrupolo Nuclear em Elementos de Transição Pesados.....	118
4.3.1 - Introdução.....	118
4.3.2 - Valores de $\langle r^{-3} \rangle$	120
4.3.3 - Interação Quadrupolar nos Complexos de Au(I).....	124
CAPÍTULO 5 - Conclusões.....	137
APÊNDICE A - Energia Média de uma Configuração de Camadas Abertas.....	140
APÊNDICE B - Aproximação de Elétron Livre no Método Hartree-Fock.....	147

APÊNDICE C - Medidas por RPE em $K_5[Re(CN)_6]$ Irradiado por Elétrons.....	153
REFERÊNCIAS.....	158

LISTA DE FIGURAS

Figura	Pág.
3.6.2.1 - Divisão do agrupamento em estudo em regiões: (I) atômica, (II) interatômica e (III) extra molecular.....	72
3.6.2.2 - Sistema de referência para um agrupamento...	74
4.1.1.1 - Valores da densidade eletrônica total sobre o núcleo (com correlação relativística) para íons de Ru nas configurações $4d^n$	86
4.1.1.2 - Densidade eletrônica total sobre o núcleo para a fração de elétrons 5p no Ru com configurações $4d^6 5s^x$	88
4.2.3.1.1 - Diagrama de energias dos orbitais de valência para o ferrato, obtido por cálculos: a) sem polarização de spin e b) com polarização de spin.....	94
4.2.3.2.1 - Valores de $ \Psi(0) ^2$ (excluído orbitais 1s e 2s) para Deslocamento Isomérico do ^{57}Fe . Para detalhes de outros complexos ver ref. 72 e 91.....	102
4.2.3.2.2 - Densidades radiais para a componente $l = 0$ dos orbitais $5a_1$ e $6a_1$ no íon ferrato.....	112
4.2.3.2.3 - Densidades radiais dos orbitais 4s do $\text{Fe}(3d_{\uparrow}^{3.80} 3d_{\downarrow}^{2.00} 4s_{\uparrow}^{0.65} 4s_{\downarrow}^{0.64})$	113
4.3.2.1 - Valores de $\langle r^{-3} \rangle$ para Fe, Ru e Os nas configurações $nd^m(n+1)s(n+1)p$ para diferentes m.	123
4.3.2.2 - Valores de $\langle r \rangle$ para Fe, Ru e Os nas configurações $nd^m(n+1)s(n+1)p$ para diferentes valores de m.....	125

4.3.2.3 - Valores de $\langle r^{-3} \rangle$ para o Re, Os, Ir e Au nas configurações $nd^m (n+1)s (n+1)p$ para diferentes valores de m.....	126
4.3.3.1 - Desdobramento quadrupolar calculado versus densidade eletrônica no núcleo do Au em diferentes configurações.....	134

LISTA DE TABELAS

Tabela	Pag.
2.3.4.1 - Elementos da matriz de GCE para orbitais atômicos p e d.....	36
4.1.1.1 - Valores de $\langle r^{-3} \rangle$ para o Ferro.....	90
4.1.1.2 - Valores de $\langle r^{-3} \rangle$ para o Iridio.....	90
4.2.3.1.1 - Energias dos orbitais, distribuição de cargas e energias de ionização do FeO_4^{2-}	95
4.2.3.1.2 - Energias das transições eletrônicas calculadas e medidas experimentalmente no FeO_4^{2-} ..	98
4.2.3.2.1 - Densidade eletrônica e de spin sobre o núcleo do Fe no íon Ferrato.....	100
4.2.3.2.2 - Distribuição de cargas nas regiões "muffin tin" para o FeO_4^{2-} e na esfera de raio $R=2.00$ u.a. para o átomo de Fe.....	105
4.2.3.2.3 - Contribuição para $ \Psi(0) ^2$ dos orbitais 3s e 4s do Fe atômico (em u.a) em diferentes configurações.....	106
4.2.3.2.4 - Densidade de spin X e campos de contato H_C sobre o núcleo de Fe para o ferro em diversas configurações.....	109
4.2.3.2.5 - Valores de $ \Psi(0) ^2$ e X para o Fe na configuração $3d_{\uparrow}^{3.80} 3d_{\downarrow}^{2.00} 4s_{\uparrow}^{0.65} 4s_{\downarrow}^{0.64}$ (em u.a).	111
4.2.3.3.1 - Desdobramento de energias 3s do Fe(em eV).	116
4.3.2.1 - Valores de $\langle r^{-3} \rangle$ (em u.a) para íons nas configurações $nd^m(n+1)s(n+1)p$	121
4.3.2.2 - Valores de $\langle r^{-3} \rangle$ (em u.a) para íons nas configurações $nd^m(n+1)s(n+1)p$	122

4.3.3.1 - Valores calculados do desdobramento quádruplo lar Δ para o Au em várias configurações.....	130
4.3.3.2 - Valores de Δ e densidades eletrônicas sobre o núcleo do Au em diferentes configurações..	133

RESUMO

O efeito do potencial de troca local sobre os parâmetros hiperfinos $\rho(0)$ e $\langle r^{-3} \rangle$ foi investigado através da aplicação do método auto-consistente Hartree-Fock com e sem a aproximação $X\alpha$ aos elementos de transição Fe, Ru e Ir em diversas configurações.

O método de Espalhamento Múltiplo na aproximação $X\alpha$ foi usado, com e sem polarização de spin, para calcular a estrutura eletrônica e as interações hiperfinas do ion FeO_4^{2-} . Energias de ionização e energias de transições óticas foram calculadas e comparadas com resultados experimentais. As densidades de carga e de spin no núcleo do Fe obtidas deste cálculo foram relacionadas aos valores de Deslocamento Isomérico Mössbauer e Campo Hiperfino.

Cálculos atômicos de $\langle r^{-3} \rangle$ para os orbitais d e p mais externos em vários elementos de transição em várias configurações, em especial, elementos do 3º período, foram efetuados usando o método auto-consistente Hartree-Fock, visando discutir possíveis mecanismos que influenciem a interação quadrupolar nuclear. Os resultados obtidos permitiram também analisar os valores elevados do desdobramento de quadrupolo Mössbauer dos compostos lineares de Au(I), assim como a relação observada entre Desdobramento Quadrupolar e Deslocamento Isomérico.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

O estudo da natureza química da ligação metal-ligante em compostos de coordenação (1) é da maior relevância para a explicação de muitas das propriedades destes complexos.

Sabemos que o conceito de ligação química, mais especificamente, conceitos de ligação covalente ou iônica, é muito mais qualitativo do que quantitativo visto que não existe uma definição precisa do que é covalência ou ionicidade. Se quisermos avaliar o grau de covalência ou ionicidade de uma ligação num dado composto precisamos medir experimentalmente a sua "distribuição da densidade eletrônica" e determinar teoricamente quais os orbitais que correspondem a essa densidade eletrônica, com o devido grau de deslocamento dos elétrons envolvidos na ligação. Do ponto de vista teórico são consideradas condições favoráveis para haver formação de ligações covalentes:

a) superposição dos orbitais: uma ligação forte só se forma se os orbitais atômicos de valência tanto do metal como do ligante se superpõem fortemente. O que se observa é que orbitais nd dos íons de elementos de transição, assim como os orbitais $(n+1)s$ e $(n+1)p$ tem participação efetiva nas ligações com os ligantes.

b) energia: a ligação covalente forte é favorecida quando o íon doador possui baixo potencial de ionização além

de ser muito polar e o íon receptor tem grande afinidade eletrônica. Nota-se que a covalência das ligações simples aumenta com a valência e a eletronegatividade do íon metálico e, com a polarizabilidade do ligante. Também se nota que nos complexos mais covalentes os íons do metal tendem a formar configurações de baixo spin.

Para investigar as ligações químicas nos íons complexos de metais de transição é preciso considerar as principais descrições teóricas destas ligações nestes complexos.

A teoria da ligação de valência (Valence Bond Theory), prevê corretamente, em muitos casos, as propriedades magnéticas bem como a estrutura geométrica de complexos, mas falha na interpretação de suas propriedades óticas. Já a teoria do campo cristalino (Crystal Field Theory), dá sua contribuição principal mostrando a importância da simetria nas propriedades dos complexos de elementos de transição, como no importante exemplo da quebra da degenerescência dos orbitais d num campo de simetria cúbica em dois grupos: e_g e t_{2g} , que estão separados por $10 Dq$ de energia. A comparação entre o valor de $10 Dq$ e as interações de troca eletrônicas leva a dois tipos de configurações: a de alto spin, quando o arranjo dos spins na camada d segue a regra de Hund, e de baixo spin quando o valor de $10 Dq$ é maior que a interação de troca, fazendo os elétrons preencherem os orbitais d com spins opostos (2). Uma tentativa de aperfeiçoar a teoria do Campo Cristalino consistiu na introdução de um parâmetro que leva em conta a mistura dos orbitais dos ligantes e do metal, levando a chamada teoria do Campo Ligante (Ligand Field Theory) (3).

É, entretanto, a teoria dos Orbitais Moleculares que trata do conceito de covalência de uma forma mais profunda, já que descreve a estrutura molecular em termos de todo o conjunto de átomos. De um modo geral o orbital molecular é uma combinação de orbitais de valência do metal com orbitais dos ligantes que tem simetria apropriada e, reduz o problema a muitos corpos a um tratamento monoelétrônico, que pode ser feito através de modelos aproximados. O método dos Orbitais Moleculares na formulação LCAO que aproxima o orbital molecular a uma combinação linear de orbitais atômicos, é um destes modelos que explica e prevê, de forma qualitativa e quantitativa, propriedades de moléculas. A aplicação do método auto-consistente Hartree-Fock desenvolvido para átomos, foi feita por Roothaan (6) em moléculas de camadas fechadas, na aproximação LCAO. A primeira aplicação da teoria LCAO-MO a complexos de transição, foi feita em 1952, para calcular a estrutura eletrônica do íon permanganato (7) descrevendo com sucesso seus aspectos principais. O método LCAO-MO pode ser utilizado de forma rigorosa, ou em diferentes aproximações, conforme o grau de complexidade do sistema estudado. Métodos como SCC (Self-Consistent Charge and Configuration), ZDO (Zero Differential Overlap), CNDO (Complete Neglect of Differential Overlap), se originam de aproximações a formulação Hartree-Fock-Roothaan, sendo necessário a introdução de parâmetros empíricos ajustáveis, que simplificam muito os cálculos envolvidos, em relação ao método LCAO-MO rigoroso. Um outro método, bem mais recente, para calcular funções de onda moleculares, é o chamado método de Espalhamento Múltiplo $X\alpha$ (8). Neste caso, a aproximação é feita "a priori" no potencial mole-

cular, o que facilita muito o trabalho computacional em relação ao método LCAO.

O objetivo do nosso trabalho é a investigação da estrutura eletrônica dos complexos de metais de transição através do estudo de suas interações hiperfinas, particularmente cálculos dos parâmetros: valor esperado de r^{-3} de cada função de onda ($\langle r^{-3} \rangle$), densidade eletrônica sobre o núcleo ($\rho(0)$) e densidade total de spin sobre o núcleo, respectivamente relacionados com o Desdobramento Quadrupolar, o Deslocamento Isomérico e o campo Hiperfino Magnético.

O Deslocamento Quadrupolar nos complexos de transição tem sido interpretado até agora através de modelos atômicos, sendo que no caso de elementos do terceiro período existe muita controvérsia com respeito a participação dos elétrons das camadas d e p mais externas (9, 10, 11, 12). Fizemos cálculos atômicos auto-consistentes Hartree-Fock para vários elementos de transição pesados em várias configurações, obtendo valores de $\langle r^{-3} \rangle$ na busca de mecanismos possíveis que influenciem estas interações quadrupolares. Os altos valores de Desdobramentos Quadrupolares (12) e a relação linear entre os Deslocamentos Isoméricos e os Desdobramentos Quadrupolares nos compostos lineares de Au(I) (11, 12), também foram analisados dentro deste modelo.

Estudamos de outra forma as interações hiperfinas fazendo cálculos moleculares, para obter a estrutura eletrônica do íon ferrato, através do método EM-X α .

O Capítulo 2 traz um resumo da teoria de interações hiperfinas, relacionando-as com as ligações químicas.

O Capítulo 3 aborda o método do campo auto-con-

sistente Hartree-Fock, no qual estão deduzidas as equações de Hartree-Fock e incluída a aproximação de campo central para as camadas fechadas, seguindo-se um tratamento para o caso de camadas abertas e a aproximação $X\alpha$ do potencial de troca. Finaliza com a apresentação do método de Espalhamento Múltiplo $X\alpha$.

No Capítulo 4, apresentamos cálculos, resultados e discussão dos parâmetros hiperfinos $\rho(0)$ e $\langle r^{-3} \rangle$ para vários elementos de transição. Na primeira seção apresentamos a análise dos resultados de cálculos atômicos de $\rho(0)$ e $\langle r^{-3} \rangle$ para vários elementos de transição em diversas configurações, tendo em vista o uso do potencial de troca local $X\alpha$. A seguir analisamos os resultados obtidos pelo cálculo molecular, através do método EM- $X\alpha$, da estrutura eletrônica, deslocamento isomérico, campo hiperfino de contacto e desdobramento de energia 3s do ion fertrato. Finalizando esse capítulo, apresentamos os resultados de cálculos atômicos de vários elementos de transição, em várias configurações, em particular dos elementos do 3º período, para determinação dos valores de $\langle r^{-3} \rangle$ dos orbitais d e p mais externos, na busca de possíveis mecanismos que influenciem a interação nuclear de quadrupolo destes elementos. Buscamos explicar, também, para os compostos de Au(I) os valores elevados do desdobramento quadrupolar Mössbauer e a correlação observada entre o deslocamento isomérico e o desdobramento quadrupolar, por meio dos resultados que obtivemos.

O Capítulo 5 traz uma análise dos resultados principais deste trabalho.

CAPÍTULO 2

INTERAÇÕES HIPERFINAS

2.1 - Introdução

Interações hiperfinas são resultantes de interações entre o elétron e o núcleo, que não a interação coulômbiana de carga puntual. Quando esta interação entre as cargas é eletrostática ela é chamada interação hiperfina elétrica, e quando aparece devido a correntes criadas pelo movimento dos nucleons e eletrons é chamada hiperfina magnética (13).

Todas as interações hiperfinas observadas, inclusive a que surge devido a penetração dos eletrons no núcleo (camada s, no caso não relativístico), podem ser descritas em termos de efeitos eletromagnéticos.

O núcleo se acopla fracamente com suas vizinhanças, o que faz com que as energias típicas de acoplamento hiperfino sejam bem menores do que aquelas surgidas devido as interações nucleon-nucleon e elétron-eletron. Isto permite considerar, como boa aproximação, a conservação do momento nuclear angular, sendo os estados nucleares caracterizados por seus números quânticos, de momento angular e paridade de inversão, os quais obedecem ao grupo puntual de simetria esférica $O(3)$. Conseqüentemente, os acoplamentos elétricos e magnéticos do núcleo com os eletrons podem ser expandidos em termos de autofunção de simetria esférica, ou seja, fazemos a expansão em multipolos (13). Assim, a estrutura nuclear é expressa em termos de momen

tos elétricos e magnéticos, dos quais os principais são magnético dipolar e quadrupolar elétrico. A falta de esfericidade do núcleo, implica na existência destes dois momentos; o momento dipolar só ocorre se $I \geq 1/2$ enquanto o momento quadrupolar só existe para $I \geq 1$. Os acoplamentos hiperfinos são detectados, através dos seus efeitos sobre os níveis de energia nucleares ou eletrônicos.

Quanto aos métodos experimentais de detecção, os mais largamente utilizados são de caráter espectroscópicos. Assim, são empregadas para a observação dos acoplamentos hiperfinos técnicas como R.P.E. (16) (Ressonância Paramagnética de Elétrons), R.M.N. (17) (Ressonância Magnética Nuclear), R.Q.N. (Ressonância de Quadrupolo Nuclear), bem como técnicas combinadas como é o caso do ENDOR (16, 18).

Todas estas técnicas são restritas a estados fundamentais do núcleo, mas muitos nuclídeos tem spin zero neste estado, ou seja, não apresentam nem interação dipolar magnética e nem quadrupolar elétrica.

Em contraste com esses métodos, a ressonância nuclear gama, mais conhecida por efeito Mössbauer (19, 20), envolve dois estados nucleares. Se o estado fundamental tiver momento angular zero (como é o caso dos núcleos par-par), mas existir um estado excitado de baixa energia, que geralmente tem momento angular diferente de zero, então pode-se, em princípio, medir interações hiperfinas neste isótopo, por efeito Mössbauer.

Descreveremos abaixo estas interações hiperfinas começando pela descrição clássica (21).

2.2 - Interações Hiperfinas Magnéticas

Quando um átomo ou ion tem momento magnético eletrônico, a interação hiperfina mais importante que ocorre é a resultante da interação deste momento com o momento magnético nuclear. Isto corresponde à interação do momento magnético nuclear com o campo magnético no núcleo criado pela nuvem eletrônica, ou então, como aparecendo da interação do momento magnético do elétron com o campo magnético criado pelo momento magnético nuclear. O momento magnético do elétron é devido a duas contribuições: a que vem de seu movimento orbital e a devida ao seu spin. Consideremos a primeira delas.

A densidade de corrente eletrônica devido ao seu movimento orbital \vec{J}_E interagindo com o potencial vetor magnético \vec{A} , criado pelo momento magnético do núcleo tomado como um dipolo puntual $\vec{\mu}_I$, produz uma energia de interação E_ℓ , tal que:

$$E_\ell = - \int \vec{A} \cdot \vec{J}_E \, d\sigma = \frac{\mu_0}{4\pi} \int \frac{(\vec{\mu}_I \times \vec{r}) \cdot \vec{J}_E}{r^3} \, d\sigma = - \frac{\mu_0}{4\pi} \int \frac{\mu_I (\vec{r} \times \vec{J}_E)}{r^3} \, d\sigma \quad (2.2.1)$$

onde \vec{r} é o vetor posição, tomando o núcleo como origem e a integração é feita sobre o volume ocupado pelos elétrons.

Como $\vec{v} \, dq := \vec{J}_E \, d\sigma$ onde \vec{v} é a velocidade do elemento de carga dq , e, para cada elétron, $(\vec{r} \times \vec{v})$ pode ser ligado ao seu momento orbital, já que $m_0 (\vec{r} \times \vec{v}) = \vec{L} \hbar = \text{constante}$, a integral (eq. (2.2.1)) pode ser substituída por uma soma sobre todos os elétrons i das camadas incompletas. Lembrando ainda que: $-e \langle r_\ell^{-3} \rangle = \int \frac{dq}{r^3}$, temos a energia:

$$\begin{aligned}
 E_{\ell} &= -\frac{\mu_0}{4\pi} \vec{\mu}_I \cdot \int \frac{\vec{r} \times \vec{x} \cdot \vec{v}}{r^3} d\mathbf{q} = \frac{\mu_0}{4\pi} \vec{\mu}_I \cdot \sum_{i=1}^N (\vec{r} \times \vec{v})_i e \langle r_{\ell}^{-3} \rangle_{i} = \\
 &= \frac{\mu_0}{4\pi} \vec{\mu}_I \cdot \sum_i \hbar \frac{\vec{\ell}_i}{m_0} e \langle r_{\ell}^{-3} \rangle_i = \frac{\mu_0}{4\pi} \sum_{i=1}^N 2\beta (\vec{\mu}_I \cdot \vec{\ell}_i) \langle r_{\ell}^{-3} \rangle_i \quad (2.2.2)
 \end{aligned}$$

onde $\beta = \frac{eh}{2m_0}$ é o magneton de Bohr.

Quando há acoplamento LS, fazemos $\vec{\mu}_I = g_N \beta_N \cdot \vec{I}$,

obtendo:

$$E_{\ell} = \frac{\mu_0}{4\pi} 2\beta \beta_N g_N (\vec{L} \cdot \vec{I}) \langle r_{\ell}^{-3} \rangle \quad (2.2.2a)$$

Elétrons com mesmos n e ℓ tem mesmos valores de $\langle r_{\ell}^{-3} \rangle$, o que acarreta que a soma na eq. (2.2.2) desaparece para camadas fechadas, deixando só contribuições vindas de elétrons de camadas incompletas.

Consideremos agora a contribuição vinda do spin eletrônico. Este spin cria um campo magnético \vec{B}_E no núcleo, produzindo uma interação de energia E_S , onde:

$$E_S = -\vec{\mu}_I \cdot \vec{B}_E \quad (2.2.3)$$

Este campo magnético \vec{B}_E criado pelo spin eletrônico aparece devido a duas contribuições: a que vem da magnetização do spin sobre o núcleo e a que vem da magnetização ocorrida fora do núcleo.

A contribuição vinda da magnetização eletrônica, fora do núcleo, dá a contribuição dipolar simples:

$$\vec{B}_e^{\uparrow} = - \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\vec{M}_S - 3(\vec{M}_S \cdot \vec{r}_0) \vec{r}_0}{r^3} d\sigma \quad (2.2.4)$$

onde

$$\vec{M}_S^{\uparrow} = - g_S \beta \sum_i \vec{s}_i \rho_{S_i} \quad (2.2.5)$$

sendo \vec{s}_i o spin do i-ésimo elétron e ρ_{S_i} a sua densidade de spin, que corresponde ao quadrado da amplitude de sua função de onda, no ponto \vec{r} .

\vec{M}_S é a densidade de magnetização de spin em \vec{r} , enquanto \vec{r}_0 é o versor de \vec{r} .

Portanto:

$$\vec{B}_e^{\uparrow} = \frac{\mu_0}{4\pi} g_S \beta \sum_i [\vec{s}_i - 3(\vec{s}_i \cdot \vec{r}_0) \vec{r}_0] \langle r_{SC}^{-3} \rangle_i \quad (2.2.6)$$

onde

$$\langle r_{SC}^{-3} \rangle_i = \int \frac{\rho_{S_i}}{r_i^3} d\sigma$$

A contribuição para a energia vinda deste efeito fica então:

$$E_e = - \frac{\mu_0}{4\pi} 2\beta \left(\frac{\mu_B}{I} \right) \sum_i \{ \vec{s}_i \cdot \vec{I} - 3(\vec{s}_i \cdot \vec{r}_0) (\vec{r}_0 \cdot \vec{I}) \} \langle r_{SC}^{-3} \rangle_i \quad (2.2.7)$$

onde assumimos a diferença entre g_S (que é igual a 2.0023) e 2, e as pequenas correções devido a efeitos de diamagnetismo dentro de um valor efetivo de $\langle r_{SC}^{-3} \rangle$. Esta contribuição desaparece, entretanto, quando a densidade de spin eletrônico tem simetria esférica, que é o caso de camadas fechadas de elétrons e também

para camada semi-completa no acoplamento LS.

É preciso considerar, para os elétrons s a contribuição devido a magnetização eletrônica sobre o núcleo. Esta parte da magnetização sobre o núcleo pode ser pensada classicamente como devido a uma corrente elementar fechada (momento nuclear) dentro de um meio magnetizador (densidade de magnetização de spin M_O no núcleo). Como consequência aparece um campo magnético \vec{B}_e :

$$\vec{B}_e = \frac{2}{3} \mu_0 \vec{M}_O = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{8\pi}{3} \vec{M}_O \quad (2.2.8)$$

e, temos para um único elétron s: $\vec{M} = -g_S \beta \vec{s} \rho_0 = -g_S \beta \vec{s} |\psi_S(0)|^2$ onde $|\psi_S(0)|^2$ é a densidade de spin eletrônico sobre o núcleo.

A energia associada a esta interação, chamada "interação de contacto" é:

$$E_C = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{8\pi}{3} g_S \beta (\vec{\mu}_I \cdot \vec{s}) \rho_0 \quad (2.2.9)$$

Os efeitos relativísticos por causa da variação da massa com a velocidade, bem como os fatores $\frac{g_S}{2}$ e $\frac{8\pi}{3}$ podem ser colocados dentro de um valor efetivo de $\langle r_C^{-3} \rangle$, de contato, já que a dimensão de ρ_0 é r^{-3} .

Portanto:

$$E_C = \frac{\mu_0}{4\pi} 2\beta \left(\frac{\mu_I}{I}\right) (\vec{I} \cdot \vec{s}) \langle r_C^{-3} \rangle \quad (2.2.10)$$

Esta é a energia resultante da interação de contato para um elétron s, e é a única contribuição já que não e-

xiste momento orbital desses elétrons, nem magnetização fora do núcleo por causa de sua simetria esférica.

O desenvolvimento acima considerou o núcleo sem dimensões. Se considerarmos as correções na energia devido ao fato do magnetismo nuclear estar distribuído sobre um pequeno e finito volume veremos, que no caso desta distribuição ter simetria esférica não é preciso correções nas energias E_l e E_e , por que o campo magnético criado fora do núcleo é o mesmo que o de dipolo puntual. Se, entretanto, a distribuição não for esfericamente simétrica, sua interação com a magnetização eletrônica pode ser colocada na forma de uma expansão de multipolos, onde após este termo de dipolo teremos o de octupolo, que só foi detectado experimentalmente em muitos poucos casos.

O efeito do octupolo é menor do que o dipolo na razão de (raio nuclear/raio eletrônico)². No caso de uma distribuição finita de magnetização nuclear interagindo com uma distribuição uniforme de magnetização eletrônica sobre o núcleo não é necessária correção pois o campo criado \vec{B}_e tem sempre o mesmo valor.

Para elétrons s , o valor de $|\psi_s(0)|^2$ é máximo na origem, mas para núcleos pesados este valor pode diminuir de uma certa quantidade já que neste caso os raios nucleares são grandes e suas funções de ondas eletrônicas são contraídas por causa da grande carga nuclear. Para estes casos, nós trocamos a eq. (2.2.3) para:

$$E_s = - \int \vec{B}_e \cdot d\vec{\mu}_I \quad (2.2.11)$$

e a variação na interação, devido a modificação de \vec{B}_e na distribuição da magnetização nuclear, leva a variação no valor de $\langle r_c^{-3} \rangle$. O fato de ser diferente a distribuição da magnetização nuclear para diferentes isótopos do mesmo elemento se torna importante experimentalmente, porque se \vec{B}_e for constante sobre o volume nuclear (experiência de ressonância magnética nuclear com campo externo) então a eq. (2.2.11) fica:

$$E_S = -\vec{B}_e \int d\vec{\mu}_I \quad \text{onde} \quad \int d\vec{\mu}_I = \vec{\mu}_I$$

Assim a razão entre as interações hiperfinas para os dois isótopos é a mesma que a razão entre seus momentos magnéticos nucleares. Se \vec{B}_e não for constante sobre o volume nuclear isto não ocorre e, pode ser observada uma "anomalia hiperfina", definida por uma pequena quantidade Δ tal que: razão entre interações hiperfinas = {(razão entre fatores giromagnéticos nucleares $(\mu_{I/I})\}(1+\Delta)$.

O valor de Δ só é diferente de zero para elétrons s , que tenham densidade eletrônica na origem. O que ocorre experimentalmente, é que Δ é maior para elementos mais pesados.

Podemos mostrar que este tratamento clássico, feito acima para as interações hiperfinas magnéticas, leva a resultados que são válidos também na formulação quântica. Desta forma, tratando o momento angular e os outros vetores como operadores, temos a hamiltoniana hiperfina, cujo termo orbital é (21):

$$H_h = \frac{\mu_0}{4\pi} 2\beta \left(\frac{\mu_I}{I}\right) \int_i (\vec{r} \cdot \vec{k}_i) \langle r_l^{-3} \rangle_i \quad (2.2.12)$$

que no acoplamento LS fica:

$$H_{\ell} = \frac{\mu_0}{4\pi} 2\beta \left(\frac{\mu_I}{I} \right) (\vec{I} \cdot \vec{L}) \langle r_{\ell}^{-3} \rangle \quad (2.2.13)$$

Para o termo de contribuição dipolar, equivalente a eq. (2.2.7), temos o operador, para um único elétron com número quântico orbital ℓ :

$$[-\vec{s} \cdot \vec{I} + 3(\vec{s} \cdot \vec{r}_0)(\vec{r}_0 \cdot \vec{I})] \quad (2.2.14)$$

que se torna igual a

$$\frac{2}{(2\ell-1)(2\ell+3)} \left\{ \ell(\ell+1)(\vec{I} \cdot \vec{s}) - \frac{3}{2}(\vec{\ell} \cdot \vec{I})(\vec{\ell} \cdot \vec{s}) - \frac{3}{2}(\vec{\ell} \cdot \vec{s})(\vec{\ell} \cdot \vec{I}) \right\} \quad (2.2.15)$$

ou, com acoplamento LS, a soma da eq. (2.2.14) para vários elétrons de uma camada parcialmente cheia fica:

$$\xi \left\{ L(L+1)(\vec{L} \cdot \vec{s}) - \frac{3}{2}(\vec{L} \cdot \vec{I})(\vec{L} \cdot \vec{s}) - \frac{3}{2}(\vec{L} \cdot \vec{s})(\vec{L} \cdot \vec{I}) \right\} \quad (2.2.16)$$

onde

$$\xi = \frac{2\ell + 1 - 4S}{8(2\ell-1)(2\ell+3)(2L-1)}$$

A hamiltoniana para a contribuição dipolar fica

então:

$$H_S = \frac{\mu_0}{4\pi} 2\beta \left(\frac{\mu_I}{I} \right) \langle r^{-3} \rangle_x \begin{cases} \frac{2}{(2\ell-1)(2\ell+3)} \left\{ \ell(\ell+1)(\vec{I} \cdot \vec{s}) - \frac{3}{2}(\vec{\ell} \cdot \vec{I})(\vec{\ell} \cdot \vec{s}) - \frac{3}{2}(\vec{\ell} \cdot \vec{s})(\vec{\ell} \cdot \vec{I}) \right\} \\ \text{ou} \\ \frac{2\ell+1-4S}{8(2\ell-1)(2\ell+3)(2L-1)} \left\{ L(L+1)(\vec{L} \cdot \vec{s}) - \frac{3}{2}(\vec{L} \cdot \vec{I})(\vec{L} \cdot \vec{s}) - \frac{3}{2}(\vec{L} \cdot \vec{s})(\vec{L} \cdot \vec{I}) \right\} \end{cases} \quad (2.2.17a)$$

$$\text{(acoplamento LS)} \quad (2.2.17b)$$

Quando ocorre um acoplamento de \vec{L} e de \vec{S} num átomo ou ion (22), para formar uma resultante \vec{J} , o operador hi perfino de um dado \vec{J} é encontrado projetando \vec{L} e \vec{S} sobre \vec{J} . Assim, trocamos \vec{L} e \vec{S} , respectivamente por:

$$\frac{\vec{L} \cdot \vec{J}}{J(J+1)} \vec{J}$$

que é paralelo a \vec{J} , e,

$$\frac{\vec{S} \cdot \vec{J}}{J(J+1)} \vec{J}$$

Então, lembrando que:

$$\begin{aligned} \vec{L} \cdot \vec{J} &= \frac{1}{2} \left\{ J(J+1) + L(L+1) - S(S+1) \right\} \\ \vec{S} \cdot \vec{J} &= \frac{1}{2} \left\{ J(J+1) + S(S+1) - L(L+1) \right\} \\ \vec{L} \cdot \vec{S} &= \frac{1}{2} \left\{ J(J+1) - L(L+1) - S(S+1) \right\} \end{aligned}$$

ficamos na eq(2.2.16) com

$$\frac{\xi}{J(J+1)} \left\{ L(L+1) (\vec{S} \cdot \vec{J}) - 3(\vec{L} \cdot \vec{J}) (\vec{L} \cdot \vec{S}) (\vec{J} \cdot \vec{I}) \right\} \quad (2.2.18)$$

A hamiltoniana contendo a soma das contribuições orbital e dipolar se torna então:

$$H = H_L + H_S = A_J (\vec{J} \cdot \vec{I}) \quad (2.2.19)$$

com

$$A_J = \frac{\mu_0}{4\pi} 2\beta \left(\frac{\mu_I}{I} \right) \frac{1}{J(J+1)} \left[(\vec{L} \cdot \vec{J}) \langle r_L^{-3} \rangle + \xi \left\{ L(L+1) - 3(\vec{L} \cdot \vec{J}) (\vec{L} \cdot \vec{S}) \right\} \langle r_{SC}^{-3} \rangle \right] \quad (2.2.20)$$

Supondo que $\langle r_{\ell}^{-3} \rangle = \langle r_{SC}^{-3} \rangle$, temos a equação (2.2.20) escrita como:

$$A_J = \frac{\mu_0}{4\pi} 2\beta \frac{\mu_I}{I} \langle r^{-3} \rangle \langle J || N || J \rangle \quad (2.2.21)$$

onde $\langle J || N || J \rangle$ é o elemento de matriz reduzida, obtido pelo teorema de Wigner-Eckart, que é um número puro, que em alguns casos já está tabelado (23).

De uma maneira análoga, uma forma mais geral da expressão da eq.(2.2.10) pode ser escrita como:

$$H = A_S (\vec{I} \cdot \vec{S}) = \frac{\mu_0}{4\pi} 2\beta \left(\frac{\mu_I}{I}\right) (\vec{I} \cdot \vec{S}) \langle r_S^{-3} \rangle \quad (2.2.22)$$

onde $\langle r_S^{-3} \rangle$ agora envolve todas as contribuições da forma $(\vec{I} \cdot \vec{S})$ enquanto que $\langle r_C^{-3} \rangle$ era relativo a contribuição de elétrons que tem densidade de spin finita sobre o núcleo, ou seja, interação de contato. O correspondente campo Hiperfino de Contacto fica agora, para elétrons nas camadas s:

$$\vec{B}_e = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{8\pi}{3} g_S \beta \sum_{ns} \vec{S} [\rho_{ns}^{\uparrow}(0) - \rho_{ns}^{\downarrow}(0)] \quad (2.2.23)$$

2.2.1 - Parâmetro $\langle r^{-3} \rangle$

Nós introduzimos três parâmetros dependentes da distribuição eletrônica radial $\langle r_{\ell}^{-3} \rangle$, $\langle r_{SC}^{-3} \rangle$ e $\langle r_C^{-3} \rangle$, relacionados com a interação entre os momentos magnético dipolar do núcleo e orbital do elétron, a distribuição eletrônica do spin fora do núcleo, e, a densidade eletrônica de spin sobre o núcleo,

respectivamente. De um modo mais geral, estes parâmetros incluídos em todas as interações que tem operador de mesma forma, como as interações básicas vistas acima, e surgem devido às correções já mencionadas brevemente.

Se a densidade eletrônica de spin for proporcional a densidade eletrônica de carga, como no caso de átomos hidrogenoides com um único elétron, teremos $\langle r_\ell^{-3} \rangle = \langle r_{SC}^{-3} \rangle$. No caso de muitos elétrons a estrutura hiperfina resultante é devida à soma das contribuições de cada elétron, o que faz que o efeito final dependa desta soma ser positiva ou negativa. Assim, temos para uma camada eletrônica completa que $\sum_{i=1}^N \vec{s}_i = 0$, embora não seja necessário que:

$$\sum_i \vec{s}_i \langle r_s^{-3} \rangle = 0 \quad (2.2.1.1)$$

já que diferentes elétrons numa mesma camada tem valores diferentes de $\langle r_s^{-3} \rangle$. Entretanto, se todas as camadas eletrônicas do átomo forem completas, então a eq.(2.2.1.1) seria zero bem como as correspondentes somas com $\langle r_\ell^{-3} \rangle$ e $\langle r_{SC}^{-3} \rangle$ e não existiria estrutura hiperfina. Quando o átomo não tem todas as camadas completas, a repulsão eletrostática entre os elétrons causa diferenças de energia em elétrons de uma mesma camada, as quais causam diferenças em suas funções de ondas radiais e, portanto, em seus valores de $\langle r^{-3} \rangle$.

Desta forma, aplicado o princípio de exclusão, vemos que é a repulsão eletrostática que causa a interação de troca entre elétrons que estão nas camadas abertas com os das camadas fechadas. Se o spin total S de elétrons na camada abe

ta é "paralelo", então os elétrons que estão nas camadas fechadas e que tem spin "paralelos" terão uma pequena diferença na energia em relação a aqueles com spin "anti-paralelos" e, portanto, terão pequenas diferenças nos valores de $\langle r^{-3} \rangle$. Por isso, as diferenças entre $\langle r_{\ell}^{-3} \rangle$ e $\langle r_{SC}^{-3} \rangle$, embora pequenas, são importantes na interpretação precisa dos resultados experimentais, já que são as principais contribuições aos termos hiperfinos. A contribuição ao termo de contacto de elétrons p, d e f de camadas abertas, embora aparentemente não esperado, é devida principalmente às interações de troca com elétrons s, que fazem aparecer distribuições radiais para os elétrons de spins paralelos diferentes daqueles para os elétrons de spins anti-paralelos. Isto faz com que a expressão (2.2.1.1) não seja nula. A importância deste efeito para os elétrons s é, primeiro, porque um pequeno desbalanceamento na eq. (2.2.1.1) pode levar a uma grande contribuição para a estrutura hiperfina e, segundo porque a contribuição da eq. (2.2.22) é diferente daquela vinda dos dois termos esperados, conforme eq. (2.2.20). Este efeito de magnetização das camadas fechadas é chamado "polarização do caroço" ("core polarization").

As diferenças entre valores experimentais de $\langle r_{\ell}^{-3} \rangle$ e $\langle r_{SC}^{-3} \rangle$ estão em torno de 10% (24), embora possam ser bem maiores em casos particulares. Assim, no caso do Mn^{2+} , que tem a camada semi-completa $3d^5$ e estado 6S , a interação hiperfina esperada seria zero porque $L = 0$, não há interação dipolar de spin porque a simetria é esférica e, não existe elétrons s desemparelhados. No entanto, observa-se uma considerável interação hiperfina, da forma $(\vec{S} \cdot \vec{I})$, devido principalmente a polari-

zação do caroço (18). Os efeitos relativísticos podem produzir resultados semelhantes, já que a diferença de energia entre os elétrons de spin paralelo ($j=l+1/2$) e os de spin antiparalelo ($j=l-1/2$), causa diferentes valores de $\langle r^{-3} \rangle$ para diferentes elétrons de uma mesma camada. Este efeito não só contribui para diferenças entre $\langle r_l^{-3} \rangle$ e $\langle r_{SC}^{-3} \rangle$ como também para o termo do tipo (S.L.). É por isso que a eq. (2.2.22) está na forma mais geral, supondo portanto outras contribuições que a da polarização do caroço. Sandars e Beck (25) estudaram os efeitos relativísticos num acoplamento LS, notando diferenças significativas entre estes efeitos e o de polarização do caroço. É que os efeitos relativísticos são monoelétrônicos enquanto que interação de configuração ou polarização de caroço é um efeito de correlação a dois elétrons, em que elétrons de camadas abertas distorcem as densidades de carga de elétrons nas camadas fechadas, causando diferenças em $\langle r^{-3} \rangle$.

O desbalanceamento das densidades de carga de elétrons e de spins paralelos e de spins anti-paralelos, possibilita o aparecimento de anomalia hiperfina.

Resumindo, a estrutura hiperfina magnética dipolar pode ser expressa, de um modo geral, como a soma dos três termos tratados acima, onde qualquer destes termos tem a mesma dependência angular, o que leva a uma hamiltoniana do tipo:

$$H = \frac{\mu_0}{4\pi} 2B \left(\frac{\mu_I}{I} \right) \sum_i \left\{ \langle r_l^{-3} \rangle_i \vec{l}_i - \langle r_{SC}^{-3} \rangle_i C_i + \langle r_S^{-3} \rangle_i \vec{s}_i \right\} \cdot \vec{I} \quad (2.2.1.2)$$

onde C_i representa a parte do termo de spin dipolar e é definido pela expressão da eq. (2.2.17)

2.3 - Interações Hiperfinas Elétricas

A energia eletrostática total de interação de uma carga nuclear Z_e rodeada por cargas elétricas é da forma:

$$E_{e\ell} = \int \rho_N(\vec{r}) U(\vec{r}) dV \quad (2.3.1)$$

$$\vec{r} = (X_1, X_2, X_3)$$

onde $\rho_N(\vec{r})$ é a densidade da carga nuclear no ponto \vec{r} com coordenadas (X_1, X_2, X_3) e $U(\vec{r})$ é o potencial no ponto \vec{r} exercido por todas as cargas existentes ao redor do núcleo (26).

A origem do sistema de coordenadas é colocada no centro de simetria do núcleo. Fazendo-se a integral da eq. (2.3.1) sobre o volume nuclear, já que fora do núcleo $\rho_N(\vec{r}) = 0$ e não há contribuições, obtemos, no caso geral, a energia total do núcleo envolvido por outras cargas, a qual difere $E_{e\ell}$ da energia total de um núcleo isolado.

Como o tamanho do núcleo é muito menor que a distância entre núcleo e elétrons ou ions de um sólido, faremos uma expansão em série de potenciais em torno da origem ($\vec{r} = 0$). Então:

$$U(\vec{r}) = U(0) + \sum_{\alpha=1}^3 \left(\frac{\partial U}{\partial X_\alpha} \right)_0 X_\alpha + \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^3 \left(\frac{\partial^2 U}{\partial X_\alpha^2} \right)_0 X_\alpha^2 + \dots \quad (2.3.2)$$

O sistema de eixos escolhido é tal que os termos cruzados da eq. (2.3.2) sejam nulos:

$$\sum_{\alpha \neq \beta} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial X_\alpha \partial X_\beta} \right)_0 X_\alpha X_\beta = 0$$

Lembrando que:

$$\int \rho_N(\vec{r}) dV = Ze$$

e substituindo as eqs. (2.3.2) e (2.3.3), na eq. (2.3.1), temos:

$$E_{el} = eZU(0) + \sum_{\alpha=1}^3 \left(\frac{\partial U}{\partial X_{\alpha}} \right)_0 \int \rho(\vec{r}) X_{\alpha} dV + \\ + \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^3 \left(\frac{\partial^2 U}{\partial X_{\alpha}^2} \right)_0 \int \rho(\vec{r}) X_{\alpha}^2 dV + \dots \quad (2.3.4)$$

O primeiro termo da eq. (2.3.4) dá a energia eletrostática de interação de elétrons e ions numa substância com núcleos tomados como pontuais, com carga Ze . Como o que nos interessa são transições entre estados excitado e fundamental de um núcleo dentro de um processo ressonante, e, como os valores de Ze e $U(0)$ são os mesmos para os diferentes estados de um núcleo, podemos omitir este termo na diferença de energia E_{el} (excitado) - E_{el} (fundamental).

O segundo termo da expressão (2.3.4) dá zero porque os núcleos dos átomos não possuem momento de dipolo elétrico (27).

Os termos acima do terceiro são iguais a zero devido a considerações sobre invariança de forças nucleares, relacionadas a mudanças no sinal de coordenadas e do tempo. Dessa forma, de todos os termos da expressão (2.3.4) o de maior interesse é o terceiro, ou seja:

$$E'_{el} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^3 \left(\frac{\partial^2 U}{\partial X_{\alpha}^2} \right)_0 \int \rho(\vec{r}) X_{\alpha}^2 dV \quad (2.3.5)$$

onde $(\frac{\partial^2 U}{\partial X_\alpha^2})_0$ é a componente do gradiente de campo elétrico no \underline{e}_α ao X_α no ponto $X_\alpha = 0$.

$$\text{como } r^2 = X_1^2 + X_2^2 + X_3^2 = \sum_{\alpha=1}^3 X_\alpha^2$$

e

$$(\frac{\partial^2 U}{\partial X_\alpha^2})_0 = U_{\alpha\alpha}$$

teremos na eq. (2.3.5)

$$E'_{e\ell} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^3 U_{\alpha\alpha} \int \rho(\vec{r}) (X_\alpha^2 - \frac{1}{3}r^2) dV + \frac{1}{6} \sum_{\alpha=1}^3 U_{\alpha\alpha} \int \rho(\vec{r}) r^2 dV \quad (2.3.6)$$

Podemos relacionar $U_{\alpha\alpha}$ com a densidade de carga eletrônica na origem, através da equação de Poisson:

$$\sum_{\alpha} U_{\alpha\alpha} = 4\pi\sigma = 4\pi e |\Psi(0)|^2 = 4\pi \tilde{\rho}_{e\ell}(0) \quad (2.3.7)$$

onde $|\Psi(0)|^2$ é a densidade de probabilidade associada aos elétrons na origem ($\vec{r}=0$).

Aplicando a eq. (2.3.7) na eq. (2.3.6), vem que:

$$E'_{e\ell} = \frac{2}{3}\pi e |\Psi(0)|^2 \int \rho(\vec{r}) r^2 dV + \frac{1}{2} \sum_{\alpha} U_{\alpha\alpha} \int \rho(\vec{r}) (X_\alpha^2 - \frac{r^2}{3}) dV \quad (2.3.8)$$

O primeiro termo na expressão (2.3.8) dá a interação da carga nuclear com a nuvem eletrônica envolvente do núcleo e determina o conhecido deslocamento isomérico (ou químico) do nível de energia do núcleo.

O segundo termo da expressão descreve a interação do momento quadrupolar do núcleo com o campo elétrico não

cúbico na origem, determinando o conhecido deslocamento quadrupolar de energia do nível nuclear e o relativo desdobramento quadrupolar do nível em dois ou mais subníveis.

Analisemos o primeiro termo da expressão (2.3.8):

2.3.1 - Deslocamento Isomérico (D.I.).

O resultado da interação da carga elétrica de um núcleo de dimensões finitas com a nuvem eletrônica que o envolve desloca a energia do nível nuclear de:

$$E^{D.I.} = \frac{2}{3}\pi \cdot e |\Psi(0)|^2 \int \rho(\vec{r}) r^2 dV \quad (2.3.1.1)$$

em relação ao nível de energia do núcleo puntual com a mesma vizinhança eletrônica. Sejam E_{ex} e E_f respectivamente, as energias dos estados nucleares excitado e fundamental e E_0 a energia da transição nuclear num núcleo livre sem interação com o campo ao redor:

A energia de transição entre dois níveis do núcleo de uma fonte de radiação pode ser expressa por:

$$\Delta E_S = (E_{ex} + E_{ex}^{D.I.}) - (E_f + E_f^{D.I.}) = E_0 + \frac{1}{3}(2\pi e^2 Z) |\Psi(0)|_S^2 [\langle r^2 \rangle_{ex} - \langle r^2 \rangle_f] \quad (2.3.1.2)$$

onde r^2 é definido como

$$\langle r^2 \rangle = \frac{\int \rho(\vec{r}) r^2 dV}{\int \rho(\vec{r}) dV} \quad (2.3.1.3)$$

Para o absorvedor também é possível escrever uma

expressão análoga a eq. (2.3.1.2)

$$\Delta E_a = E_0 + \frac{1}{3} 2\pi e^2 Z |\Psi(0)|_a^2 \left[\langle r^2 \rangle_{ex} - \langle r^2 \rangle_f \right] \quad (2.3.1.4)$$

Para $|\Psi(0)|_s^2 \neq |\Psi(0)|_a^2$ e $\langle r^2 \rangle_{ex} \neq \langle r^2 \rangle_f$ temos que:

$$D.I. = \Delta E_a - \Delta E_s = \frac{1}{3} (2\pi e^2 Z) \left[\langle r^2 \rangle_{ex} - \langle r^2 \rangle_f \right] \left[|\Psi(0)|_a^2 - |\Psi(0)|_s^2 \right] \quad (2.3.1.5)$$

Esta diferença de energia (eq. (2.3.1.5)) é conhecida como deslocamento isomérico ou químico da linha espectral do absorvedor em relação a fonte de radiação.

Se assumimos que a densidade de carga nuclear $\rho(\vec{r})$ é constante dentro do raio R do núcleo, então:

$$\rho = \frac{3Ze}{4\pi R^3}$$

$$\langle r^2 \rangle = \frac{\int \rho r^2 dV}{\int \rho dV} = \frac{3}{5} R^2 \cdot e \Delta R^2 = R_{ex}^2 - R_f^2 \approx 2R\Delta R \quad (2.3.1.6)$$

portanto

$$D.I. = \frac{2\pi}{5} e^2 Z \Delta R \left[|\Psi(0)|_a^2 - |\Psi(0)|_s^2 \right] \quad (2.3.1.7)$$

onde $|\Psi(0)|^2$ da fonte e do absorvedor são as densidades eletrônicas totais na região do núcleo. Para o cálculo das funções de ondas dos elétrons é preciso lembrar que: a) para núcleos de átomos pesados, com valores de Z muito grandes, as velocidades dos elétrons no núcleo são relativísticas e b) existe o efeito de blindagem mútua dos elétrons.

Quando se leva em conta efeitos relativísticos sa-
be-se que não sō elétrons s como também elétrons p possuem fun-
ções de onda não nulas na região nuclear. Mas, sabe-se também
que $(|\Psi_{np}(0)|^2/|\Psi_{ns}(0)|^2) \approx \alpha^2 Z^2$ (para $n > 2$) onde $\alpha \approx \frac{1}{137}$.

O uso de funções de onda não relativísticas na
expressão (2.3.1.7) torna necessário colocar um fator $S(Z)$, que
dá a correção relativística, para o deslocamento isomérico (28).
Este fator se torna significativo para núcleos pesados (27). O
deslocamento isomérico pode ser expresso como:

$$D.I. = A \frac{\Delta R}{R} \left[|\Psi(0)|_a^2 - |\Psi(0)|_s^2 \right] \quad (2.3.1.8)$$

com

$$A = \frac{4\pi}{5} e^2 Z R S(Z)$$

Se considerarmos o fator A como conhecido para
os núcleos, podemos determinar o produto $\frac{\Delta R}{R} \left[|\Psi(0)|_a^2 - |\Psi(0)|_s^2 \right]$
através da observação experimental do deslocamento isomérico.

Podemos fazer:

$$|\Psi(0)|_a^2 - |\Psi(0)|_s^2 \approx |\Psi_s(0)|_a^2 - |\Psi_s(0)|_s^2 \quad (2.3.1.9)$$

com $\Psi_s(0) = \sum_{ns} \Psi_{ns}(0)$ (n é o número quântico principal).

As densidades totais de elétrons s sobre os nú-
cleos absorvedor e fonte são, respectivamente:

$$S(Z) |\Psi_s(0)|_a^2 \text{ e } S(Z) |\Psi_s(0)|_s^2$$

Todas as camadas de elétrons s contribuem para a
densidade total eletrônica no núcleo, contribuindo mais as cama-
das mais internas (do caroço). Entretanto, as contribuições que

mais se alteram com as diferentes vizinhanças ao redor do núcleo considerado são as de camadas de valência dos elétrons p , o que as tornam mais importantes na determinação do deslocamento isomérico de um núcleo absorvedor em relação a uma fonte. Estas camadas de valência têm um efeito de blindagem sobre as outras camadas s mais internas, tal que

$|\psi_s(0)|_a^2 - |\psi_s(0)|_s^2$ pode ser escrita como:

$$|\psi_s(0)|_a^2 - |\psi_s(0)|_s^2 = |\psi_{sval}(b_a, 0)|^2 S_a - |\psi_{sval}(b_s, 0)|^2 S_s + \beta(b_a, b_s) \quad (2.3.1.10)$$

onde $|\psi_{sval}(b_a, 0)|^2$ e $|\psi_{sval}(b_s, 0)|^2$ são as densidades dos elétrons s de valência sobre os núcleos do absorvedor e da fonte da radiação, respectivamente, S_s e S_a são as ocupações dos estados s de valência na fonte e no absorvedor, e b_a e b_s são os parâmetros de blindagem dos elétrons s de valência sobre outros elétrons de valência para absorvedor e fonte, respectivamente.

Sendo n_0 o número quântico principal do nível de valência, a expressão de β é dada por:

$$\beta = 2 \sum_{n=1}^{n_0-1} \left[|\psi_{ns}(b_a, 0)|^2 - |\psi_{ns}(b_s, 0)|^2 \right] \quad (2.3.1.11)$$

β mostra a variação da contribuição para a densidade total de elétrons do caroço sobre o núcleo com a mudança na ocupação dos estados de valência..

O Deslocamento Isomérico pode ser expresso, portanto, usando eq. (2.3.1.11), como:

$$D.I. = A \frac{\Delta R}{R} \left[|\psi_{sval}(b_a, 0)|^2 S_a - |\psi_{sval}(b_s, 0)|^2 S_s + \beta(b_a, b_s) \right] \quad (2.3.1.12)$$

Como a diferença entre os vários compostos químicos de um mesmo átomo vem de diferentes estruturas das camadas eletrônicas externas de valência, então a principal contribuição para o deslocamento isomérico vem de $|\psi_{sval}(b_a, 0)|^2 S_a - |\psi_{sval}(b_s, 0)|^2 S_s$. Entretanto, no caso geral, é preciso também se contar a contribuição de $\beta(b_a, b_s)$, que vem das camadas internas de elétrons s . É que os valores absolutos de $|\psi_{ns}(0)|^2$ aumentam com o decréscimo do número quântico principal n , uma mudança na blindagem feita pelos elétrons externos, aos elétrons internos, pode fazer com que β seja comparável à diferença citada acima.

Do ponto de vista químico, é de maior interesse a mudança relativa do deslocamento isomérico em uma série de diferentes absorvedores com uma mesma fonte de radiação. Estas determinações do D.I. permitem obter informações sobre os estados de valência dos átomos Mossbauer (27) em diferentes compostos, sem conhecer a quantidade $\Delta\langle r^2 \rangle$. Estas análises são mais facilmente feitas para compostos de Ferro com configuração de alto spin (29) onde foi possível separar três regiões características do D.I.: ferratos, compostos com ferro trivalente e compostos com ferro divalente. Para complexos de ferro de baixo spin esta diferenciação entre os estados de valência não é possível de se obter por deslocamento isomérico, porque estes valores ficam todos na mesma região.

2.3.2 - Calibração do Parâmetro Nuclear $\Delta\langle r^2 \rangle$

É preciso se conhecer o parâmetro nuclear $\Delta\langle r^2 \rangle$

para se obter a densidade eletrônica por meio da relação do deslocamento isomérico (eq.(2.3.1.5)). Uma forma usual semi-empírica de obter este parâmetro nuclear é através da comparação entre Deslocamento Isomérico medido experimentalmente e diferenças entre as densidades eletrônicas calculadas em sistemas ou compostos onde estes cálculos são confiáveis.

Experiências com isolamento de matriz de gás nobre são muito importantes neste contexto, pois permitem que átomos ou moléculas condensadas em atmosfera diluída de gás nobre, no estado sólido, sejam analisados por espectroscopia Mossbauer tais que as configurações são, respectivamente, próximas ao do átomo livre ou da molécula. A interação entre as moléculas com a rede hospedeira ou átomos vizinhos é minimizada. Isto representaria melhor os cálculos de aglomerados ou de ions livres. Medidas de ressonância feita no ^{57}Fe , ^{119}Sn , ^{125}Te , ^{129}I permitiriam determinar o parâmetro nuclear $\Delta\langle r^2 \rangle$ para estas transições (30-36).

Através de dados de D.I. de diferentes isótopos, mantendo-se constante o fator eletrônico $\left[|\psi_A(0)|^2 - |\psi_S(0)|^2 \right]$ na eq. (2.3.1.5) foi possível medir de forma precisa a razão entre $\Delta\langle r^2 \rangle$ para estes isótopos. Isto pode ser feito para diferentes isótopos ressonantes de um dado elemento, como é o caso do $^{127,129}\text{I}$ (15) ou então quando é possível conservar o ambiente eletrônico para diferentes elementos, como nos compostos de Sn^{2+} , Sb^{7+} e Te^{4+} (15, 52).

Mais recentemente, técnicas de calibração tem se baseado na mudança de coeficientes de conversão interna para determinar as densidades eletrônicas, sem calculá-las (44).

2.3.3 - Interação Quadrupolar

Como já vimos, o segundo termo da equação (2.3.8) fornece o deslocamento de energia do nível nuclear relativo a interação do momento de quadrupolo nuclear com o gradiente de campo elétrico (GCE):

$$E'_q = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^3 U_{\alpha\alpha} \int \rho(\vec{r}) \left(X_\alpha^2 - \frac{r^2}{3} \right) dV \quad (2.3.3.1)$$

Esta energia E'_q é nula quando o campo elétrico na região do núcleo tiver simetria cúbica, isto é, $U_{11} = U_{22} = U_{33}$, ou então, se a carga nuclear tiver simetria esférica, isto é, $\rho(\vec{r}) = \rho(r)$.

O caso eletrostático mais geral corresponde a $\sum_{\alpha=1}^3 U_{\alpha\alpha} = 4\pi e |\Psi(0)|^2$ onde $|\Psi(0)|^2$ é a densidade eletrônica de carga no ponto com $\vec{r} = 0$. Qualquer núcleo atômico de uma molécula ou sólido tem $|\Psi(0)|^2 \neq 0$ somente para elétrons s ou $p_{1/2}$ (22). Entretanto, estes elétrons tem distribuição de carga esférica - mente simétrica em relação ao núcleo, o que anulará a equação (2.3.3.1). Os outros elétrons, diferentes de s ou $p_{1/2}$, contribuem para o G.C.E., mas têm densidade de carga nula sobre o núcleo, portanto:

$$\sum_{\alpha=1}^3 U_{\alpha\alpha} = U_{11} + U_{22} + U_{33} = 0 \quad (2.3.3.2)$$

onde U_{11} , U_{22} e U_{33} são as componentes do G.C.E. no ponto $\vec{r} = 0$ do sistema de coordenadas centrado no núcleo.

Um caso particular muito importante é o da simetria

tria axial do campo elétrico, ou seja, quando $U_{11} = U_{22} \neq U_{33}$, sendo z o eixo de simetria. Usando as eqs. (2.3.1.12) e (2.3.3.2) obtemos para a energia:

$$E'_Q = \frac{1}{4} U_{zz} \int \rho(\vec{r}) (3z^2 - r^2) dV \quad (2.3.3.3)$$

Pode-se mostrar (26) que para um estado nuclear estacionário:

$$\int \rho(\vec{r}) (3z^2 - r^2) dV = e Q \frac{3m^2 - j(j+1)}{3j^2 - j(j+1)} \quad (2.3.3.4)$$

onde Q é o momento de quadrupolo nuclear em dado estado energético, que só depende da estrutura interna do núcleo e do seu spin j , m é a projeção do spin j sobre o eixo z . A expressão que define Q é:

$$Q = \frac{1}{e} \int \Psi_{jj}^* \left[\sum_{i=1}^A r_i^2 (3\cos^2\theta_i - 1) \Psi_{jj} \right] d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_A \quad (2.3.3.5)$$

onde Ψ_{jj} é a função de onda nuclear contendo A nucleons. A integração do termo angular na eq. (2.3.3.5) leva a $Q \neq 0$ só para $j > 1$, podendo Q ser positivo ou negativo.

Quando colocamos a eq. (2.3.3.4) na eq. (2.3.3.3), obtemos:

$$E'_Q = \frac{U_{zz} e^2 Q}{4} \frac{3m^2 - j(j+1)}{3j^2 - j(j+1)} \quad (2.3.3.6)$$

Os $(2j+1)$ valores degenerados que a projeção do spin j pode ter no eixo z , quando temos campo elétrico não homogêneo, não são completamente removidos, já que $E'_Q(+m) = E'_Q(-m)$.

A formulação de regras de seleção definitivas para transições entre estados excitado e fundamental do núcleo é feita baseada nas leis de conservação do momento angular e da paridade. Se os momentos e as paridades dos estados fundamental e excitado, são respectivamente, I_g , P_g e I_e e P_e então o momento orbital da radiação emitida pode variar de:

$$|I_e + I_g| \gg |I_e - I_g|$$

e 2^l dá a multipolaridade da transição.

Existem dois tipos de transições para cada multipolaridade, a elétrica e a magnética, com paridade da radiação γ , emitida ou absorvida, respectivamente $(-1)^l$ e $-(-1)^l$.

Para uma dada energia de transição sua probabilidade decresce como aumento da multipolaridade e, dentro de uma mesma multipolaridade, uma transição elétrica é maior, em geral, que uma transição magnética.

Como as transições Mössbauer, para energias de 10 a 100 keV tem constante de decaimento λ entre 10^6 a 10^{10} seg^{-1} , só as transições dipolares magnéticas estão dentro desta faixa (27). Quando os momentos do estado excitado e fundamental, são tais que $|I_g| + |I_e| \geq 2$, as leis de conservação são não são violadas pela contribuição vinda de uma transição quadrupolar elétrica para energia maior ou igual a 100 keV. As outras contribuições de maior multipolaridade são desprezíveis.

Para analisar as características básicas do desdobramento dipolar magnético e quadrupolar elétrico nas linhas espectrais tomaremos o caso simples de transição dipolar magné-

tica entre níveis de mesma paridade com spin $1/2$ e $3/2$. Como a regra de seleção para a projeção m do momento angular total do núcleo é $\Delta m = 0, \pm 1$, o nível $j = 3/2$ de uma dada fonte se desdobra em dois subníveis, quando num campo elétrico não homogêneo. O espectro de emissão, neste caso, para esta fonte teria as transições $\pm 3/2 \rightarrow 1/2$ e $\pm 1/2 \rightarrow 1/2$, sendo a primeira indicada como π , de energia E_{π} e a segunda como σ , de energia E_{σ} . Para um absorvedor cujo núcleo tem campo elétrico com simetria cúbica, a única transição possível é $1/2 \rightarrow 3/2$, com energia E_0 . Se, por outro lado, este gradiente de campo elétrico não for zero, a degenerescência é removida.

Quanto às diferenças de energia temos que, se

$$E'_{\text{q}}(\pi) = E_{\pi} - E_0 \quad \text{e} \quad E'_{\text{q}}(\sigma) = E_{\sigma} - E_0$$

então

$$\Delta = E'_{\text{q}}(\pi) - E'_{\text{q}}(\sigma) = E_{\pi} - E_{\sigma} = \frac{1}{2} e^2 Q U_{zz} \quad (2.3.3.7)$$

conforme uso da eq. (2.3.3.4). O produto $e^2 Q U_{zz}$ é chamado constante de acoplamento quadrupolar. Experimentalmente é possível achar o valor $|Q U_{zz}|$, mas seu sinal só é determinado quando se identificar as transições π e σ .

A expressão (2.3.3.7) só é válida para campo elétrico com simetria axial. Para um caso mais geral, porém com $j_1 = 3/2$ e $j_0 = 1/2$ teremos o desdobramento de energia em dois níveis separados por:

$$|\Delta| = \frac{1}{2} e^2 |Q U_{zz}| \left(1 + \frac{1}{3} \eta^2\right)^{1/2} \quad (2.3.3.8)$$

com $\eta = \frac{U_{yy} - U_{xx}}{U_{zz}}$ e $-1 < \eta < 1$ e o eixo z escolhido na direção de máximo $U_{\alpha\alpha} : |U_{zz}| > |U_{xx}|, |U_{yy}|$.

Na transição $\frac{3}{2} \rightarrow \frac{1}{2}$ o sinal de Δ para um monocristal pode ser obtido através de medidas de intensidade relativa de linhas, em função do ângulo θ de observação em relação ao eixo z deste monocristal. No caso de pó é preciso fazer uma média sobre o ângulo θ , pois a probabilidade do efeito Mossbauer é também função deste ângulo. A colocação do pó em um campo magnético forte (~ 10 KG) pode remover a degenerescência dos níveis nucleares através da interação dos momentos magnéticos nucleares com este campo magnético.

Considerando que Q é conhecido para muitos núcleos concentraremos a atenção sobre o gradiente de campo elétrico que depende da estrutura eletrônica da molécula.

2.3.4 - Gradiente de Campo Elétrico (GCE)

O GCE mede a assimetria da distribuição de cargas ao redor do núcleo considerado. Considerando uma carga eletrônica e distante r de um núcleo, o potencial sobre este núcleo é $\frac{e}{r}$. Para o sistema de coordenadas centrado no núcleo $r = (x^2 + y^2 + z^2)^{1/2}$ e o gradiente de campo elétrico sobre este núcleo devido ao elétron é, na direção do eixo z é

$$U_{zz} = \frac{\partial^2 U}{\partial z^2} = \frac{\partial^2}{\partial z^2} \left(\frac{e}{r} \right) = e \frac{\partial^2}{\partial z^2} (x^2 + y^2 + z^2)^{-1/2} = \frac{e(3\cos^2\theta - 1)}{r^3} \quad (2.3.4.1)$$

onde θ é o ângulo entre r e o eixo z .

Para um elétron num orbital atômico, desprezando

se os efeitos de spin, a contribuição para o gradiente de campo elétrico fica expressa por:

$$q_{n\ell m_\ell} = e \int \psi_{n\ell m_\ell}^* \left(\frac{3\cos^2\theta - 1}{r^3} \right) \psi_{n\ell m_\ell} dV \quad (2.3.4.2)$$

onde n , ℓ e m_ℓ são respectivamente o número quântico principal, momento angular orbital e número quântico magnético, sendo que a parte radial só depende de n e ℓ e a parte angular depende de ℓ e m_ℓ . Portanto:

$$\begin{aligned} q_{n\ell m_\ell} &= e \langle \ell, m_\ell | 3\cos^2\theta - 1 | \ell, m_\ell \rangle \langle n, \ell | \frac{1}{r^3} | n, \ell \rangle = \\ &= - \frac{2e [3m_\ell^2 - \ell(\ell+1)]}{(2\ell-1)(2\ell+3)} \langle r^{-3} \rangle \end{aligned} \quad (2.3.4.3)$$

Em átomos livres, ℓ tem a máxima projeção na direção do eixo de referência z tal que $m_\ell = \ell$

$$q_{n\ell\ell} = \frac{2e}{2\ell+3} \langle \frac{1}{r^3} \rangle \quad (2.3.4.4)$$

Para o caso de elétrons em orbitais s fica evidente que o gradiente de campo, conforme expressão (2.3.4.4) é zero. Toda a dificuldade em se calcular q para elétrons nos outros orbitais vem da obtenção do valor médio de r^{-3} , ou seja, $\langle \frac{1}{r^3} \rangle = \langle n, \ell | \frac{1}{r^3} | n, \ell \rangle$. É que a incerteza nas funções de onda faz com que este valor não possa ser calculado com muita precisão, (exceto para hidrogênio ou átomos hidrogenóides). Um tratamento para átomos hidrogenóides permitiu deduzir alguns comportamentos de $q_{n\ell\ell}$ tais como: elétrons d são mais efetivamente blindados

dados pelo núcleo que os elétrons p para uma mesma camada. A mudança de l de 1 para 2 no caso de p para d faz com que os valores de q para elétrons d sejam reduzidos em relação aos dos elétrons p . Em geral estes efeitos fazem com que q_{nd} seja uma ordem de grandeza menor do que q_{np} :

Para um sólido, em geral se distingue duas contribuições ao tensor do GCE: a que vem da assimetria da distribuição das cargas da rede, que são consideradas como cargas pontuais, e estão ao redor do átomo que se investiga, e, a que surge da assimetria da distribuição de cargas do próprio átomo a que o núcleo pertence. Neste caso, esta contribuição vem somente de camadas não esféricas, como as camadas do caroço que sofrem distorção e camadas abertas de valência, que não as camadas s . Este termo eletrônico representa a maior contribuição por causa da dependência do operador GCE com o valor de $\langle r^{-3} \rangle$, que é maior para a distribuição eletrônica no próprio átomo que para as cargas vizinhas ao átomo. Os orbitais do caroço, inicialmente simétricos, são distorcidos pelo GCE externo dando o efeito de polarização, conforme observado por Sternheimer (37). Como a distorção é proporcional a este GCE externo existe um fator de blindagem para a contribuição que vem dos elétrons de valência.

Em complexos moleculares covalentes como aqueles formados por elementos de transição com configuração de baixo spin, a principal contribuição ao GCE vem da perturbação nos orbitais eletrônicos de valência causada pelos mecanismos de transferência de carga e de recobrimento de orbitais. Nestas circunstâncias o tratamento usual é introduzir aproximações na

expressão geral das componentes do GCE (44) tal que estas componentes passem a ser expressas em termos de populações fracionárias dos vários orbitais de valência atômicos. Com isto, obtemos expressões para as componentes do GCE do tipo:

$$q_{zz} = \sum_j n_j \langle \phi_j | \hat{q}_{zz} | \phi_j \rangle (1-R) \quad (2.3.4.5)$$

onde ϕ_j são orbitais de valência atômicos, n_j são as populações correspondentes a estes orbitais e $\langle \phi_j | \hat{q}_{zz} | \phi_j \rangle$ são os elementos da matriz, conforme a tabela (2.3.4.1), para os orbitais atômicos p e d.

TABELA (2.3.4.1)

Elementos de Matriz do GCE para Orbitais Atômicos p e d

	P_x	P_y	P_z	d_{xy}	d_{xz}	d_{yz}	$d_{x^2-y^2}$	d_{z^2}
$\begin{matrix} l_{xx} \\ l_{yy} \\ l_{zz} \end{matrix}$	$\left\{ \begin{matrix} -2 \\ 1 \\ 1 \end{matrix} \right.$	$\begin{matrix} 1 \\ -2 \\ 1 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 1 \\ 1 \\ -2 \end{matrix}$	$\frac{2}{5} \left\{ \begin{matrix} 1 \\ 1 \\ -2 \end{matrix} \right.$	$\begin{matrix} 1 \\ -2 \\ 1 \end{matrix}$	$\begin{matrix} -2 \\ 1 \\ 1 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 1 \\ 1 \\ -2 \end{matrix}$	$\begin{matrix} -1 \\ -1 \\ 2 \end{matrix}$

Estas aproximações são equivalentes aquelas introduzidas por Townes e Dailey (5) para moléculas livres, constituindo-se no modelo atômico de estudar a interação quadrupolar em complexos moleculares, sendo extensivamente usado. A aplicação destas aproximações (eq. (2.3.4.5)) em íons de elementos de transição com configuração de baixo spin, onde o GCE apa

rece principalmente devido a distribuição assimétrica de cargas no orbital d de valência, leva a expressão:

$$q_{zz}^d = -\frac{4}{7}(1-R_d)\langle r^{-3} \rangle_{nd} \left[N_{z^2} + \frac{(N_{xz} + N_{yz})}{2} - (N_{x^2-y^2} + N_{xy}) \right] \quad (2.3.4.6)$$

onde N_{z^2} , $N_{xz(yz,xy)}$ e $N_{x^2-y^2}$ são as populações correspondentes aos orbitais d de valência. Esta expressão (eq. (2.3.4.6)) é muito usada em interpretações semi-empíricas de comportamentos das ligações em compostos covalentes de elementos de transição, como, por exemplo, nos sistemas contendo Fe(51,75). Como veremos mais adiante (Cap.4), nós a empregamos para calcular o desdobramento quadrupolar do complexo de Au(I) $K[Au(CN)_2]$, supondo várias configurações atômicas para o Au na busca de possíveis mecanismos que determinem os elevados valores dos desdobramentos quadrupolares nestes complexos.

CAPÍTULO 3

MÉTODOS DE CÁLCULOS UTILIZADOS

3.1 - Introdução

A solução de problemas que tratam de sistemas contendo muitos corpos como átomos, moléculas e sólidos, só é possível através do uso de aproximações. Uma destas aproximações, muito utilizada em Física Atômica, é o método do campo auto-con-sistente, na aproximação a um elétron. A idéia da aproximação a um elétron proposto inicialmente por Hartree (38), consiste em descrever o estado global Φ de muitos elétrons, em termos de estados estacionários Ψ_i de cada elétron i , ou seja, este método consiste em obter a função de onda total do sistema em termos de funções de onda monoelétrônicas. Este conjunto de auto-funções Ψ_i , chamadas "spin-orbitais", cuja descrição depende só das coordenadas espaciais e de spin de cada elétron, tem por autovalores correspondentes as energias monoelétrônicas. A função de onda total é então o produto antissimetrizado das funções monoelétrônicas. Descreveremos a obtenção dos spin-orbitais através do método auto-consistente Hartree-Fock (39), e, também, numa de suas aproximações, que é o método Hartree-Fock-Slater (40).

3.2 - Método auto-consistente Hartree-Fock

O método de Hartree-Fock trata, basicamente, de

aplicar o princípio variacional aos spins-orbitais ψ_i , de modo a minimizar a energia total do sistema, mantendo a ortogonalidade dos spins-orbitais.

A função de onda total ϕ do sistema de N elétrons deve ser antissimetrizada em relação a troca de coordenadas espaciais e de spin de dois elétrons quaisquer, a fim de satisfazer o princípio de Exclusão de Pauli. Para o caso de sistemas de camadas fechadas, a função de onda total devidamente antissimetrizada pode ser expressa por uma função determinante de Slater, do tipo:

$$\phi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{x}_1) & \psi_2(\vec{x}_1) & \dots & \psi_N(\vec{x}_1) \\ \psi_1(\vec{x}_2) & \psi_2(\vec{x}_2) & \dots & \psi_N(\vec{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(\vec{x}_N) & \psi_2(\vec{x}_N) & \dots & \psi_N(\vec{x}_N) \end{vmatrix} =$$

$$= \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P (-1)^P P \psi_1(\vec{x}_1) \psi_2(\vec{x}_2) \dots \psi_N(\vec{x}_N) = a \left[\psi_1(\vec{x}_1) \psi_2(\vec{x}_2) \dots \psi_N(\vec{x}_N) \right] \quad (3.2.1)$$

onde $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ é a constante de normalização, supondo ψ_i ortonormais, P_p é operador de permutação de dois elétrons, e a é o operador de antissimetrização.

Quando os átomos estão com camadas parcialmente cheias, a função de onda total é descrita como uma combinação linear de funções determinantis.

Uma mesma função de onda total pode ser obtida por diferentes conjuntos de spins-orbitais que difiram entre si por uma transformação unitária. Neste caso, se o conjunto $\{\psi'\}$ é obtido de $\{\psi\}$, por transformação unitária, então

$$[\psi'] = [\psi] [U] \quad \text{onde} \quad [U] [U]^\dagger = [I]$$

e a função de onda total Φ' pode ser obtida de Φ por

$$\Phi' = \Phi \det^2 [U]$$

3.2.1 - Equações de Hartree-Fock para Átomos de Camadas Fechadas

Para o caso de camadas fechadas, uma única função determinante de Slater descreve bem a função de onda total do átomo.

A hamiltoniana para um átomo com N elétrons e carga nuclear Z escreve-se:

$$H = \sum_{i=1}^N f_i + \sum_{\substack{\text{pares} \\ i,j \\ i \neq j}} g_{ij} \quad (3.2)$$

onde $f_i = -\nabla_i^2 - 2Z/r_i$ é um operador monoelétrônico relacionado com a energia cinética do elétron i e, o potencial entre o núcleo de carga Z e um elétron distante r_i do núcleo, e

$$g_{ij} = \frac{2}{r_{ij}}$$

é o termo de energia de repulsão coulombiana entre os elétrons i e j , separados por uma distância r_{ij} .

Nesta hamiltoniana fizemos as seguintes aproximações:

- a) as partículas não são tratadas relativisticamente;
- b) os acoplamentos spin-orbita, spin nuclear -

spin eletrônico, etc, são considerados muito mais fracos que as interações eletrostáticas, podendo ser tratados como perturbações. Esta aproximação permite escrever o spin-orbital Ψ_i como:

$$\Psi_i(\vec{x}) = \phi_i(\vec{r}) \cdot \xi_i(\sigma)$$

onde $\phi_i(\vec{r})$ só depende das coordenadas espaciais e $\xi_i(\sigma)$ é função do spin.

A energia total eletrônica, isto é, o valor médio da hamiltoniana calculada com a função de onda Φ é:

$$\begin{aligned} E &= \langle \Phi | H | \Phi \rangle = \langle H \rangle = \\ &= \sum_P (-1)^P \langle \Psi_1(\vec{x}_1) \Psi_2(\vec{x}_2) \dots \Psi_N(\vec{x}_N) | \sum_{i=1}^N f_i + \\ &\quad + \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}}^{\text{pares}} g_{ij} | P_P \Psi_1(\vec{x}_1) \Psi_2(\vec{x}_2) \dots \Psi_N(\vec{x}_N) \rangle \end{aligned} \quad (3.2.1.1)$$

ou seja

$$\begin{aligned} E &= \sum_{i=1}^N \int \Psi_i^*(\vec{x}_1) H_1 \Psi_i(\vec{x}_1) d\vec{x}_1 + \\ &\quad + \sum_{i=1}^N \sum_{j < i} \iint |\Psi_i(\vec{x}_1)|^2 \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} |\Psi_j(\vec{x}_2)|^2 d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 - \\ &\quad - \sum_{i=1}^N \sum_{j < i} \iint \Psi_i^*(\vec{x}_1) \Psi_j^*(\vec{x}_2) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \Psi_i(\vec{x}_1) \Psi_j(\vec{x}_2) d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \end{aligned} \quad (3.2.1.2)$$

O primeiro termo da equação (3.2.1.2) representa

a energia cinética do i -ésimo elétron somada à energia potencial de interação deste elétron com o núcleo. O segundo termo pode ser interpretado como a energia potencial de interação entre as distribuições de carga $|\psi_i(\vec{x}_1)|^2$ e $|\psi_j(\vec{x}_2)|^2$, e é comumente chamado de integral coulombiana, por analogia com a eletrostática clássica. O último termo aparece devido a natureza antissimétrica da função de onda de vários elétrons representando o princípio de exclusão de Pauli.

Lembrando a separação do spin-orbital em função de onda espacial e de spin e introduzindo a δ de Kroneker, obtemos o termo de troca igual a

$$\sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j \neq i \\ i=1}} \delta_{m_s(i)m_s(j)} \iint \psi_i^*(\vec{x}_1) \psi_j(\vec{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_j(\vec{x}_1) \psi_i(\vec{x}_2) d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \quad (3.2.1.3)$$

ou, usando a seguinte notação:

$$\begin{aligned} H_i &= \int \psi_i^*(\vec{x}_1) H_1 \psi_i(\vec{x}_1) d\vec{x}_1 = \langle \psi_i(\vec{x}_1) | H_1 \psi_i(\vec{x}_1) \rangle \\ J_{ij} &= J_{ji} = \iint \psi_i^*(\vec{x}_1) \psi_j^*(\vec{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_i(\vec{x}_1) \psi_j(\vec{x}_2) d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 = \\ &= \langle \psi_i(\vec{x}_1) \psi_j(\vec{x}_2) | \frac{1}{r_{12}} | \psi_j(\vec{x}_1) \psi_i(\vec{x}_2) \rangle \end{aligned}$$

que é chamada "integral coulombiana"

$$\begin{aligned} K_{ij} &= K_{ji} = \iint \psi_i(\vec{x}_1) \psi_j(\vec{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_j(\vec{x}_1) \psi_i(\vec{x}_2) d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 = \\ &= \langle \psi_i(\vec{x}_1) \psi_j(\vec{x}_2) | \frac{1}{r_{12}} | \psi_j(\vec{x}_1) \psi_i(\vec{x}_2) \rangle \quad (3.2.1.4) \end{aligned}$$

que é chamada "integral de troca".

A energia total fica, então:

$$E = \sum_{i=1}^N H_i + \sum_{\substack{i \neq j \\ i=1}}^N J_{ij} - \sum_{\substack{i \neq j \\ i=1}}^N K_{ij} \delta m_S(i), m_S(j) \quad (3.2.1.5)$$

Se definirmos os operadores coulombianos e de troca, respectivamente, por:

$$J_i(\vec{x}_1) \Psi_j(\vec{x}_1) = \frac{\int \Psi_i^*(\vec{x}_2) \Psi_i(\vec{x}_2) d\vec{x}_2 \Psi_j(\vec{x}_1)}{r_{12}} = \langle \Psi_i(\vec{x}_2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \Psi_i(\vec{x}_2) \rangle \Psi_j(\vec{x}_1) \quad (3.2.1.6)$$

$$K_i(\vec{x}_1) \Psi_j(\vec{x}_1) = \frac{\int \Psi_i^*(\vec{x}_2) \Psi_j(\vec{x}_2) d\vec{x}_2 \Psi_i(\vec{x}_1)}{r_{12}} = \langle \Psi_i(\vec{x}_2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \Psi_j(\vec{x}_2) \rangle \Psi_i(\vec{x}_1) \quad (3.2.1.7)$$

sendo J_i , K_i e H_i operadores hermitianos e lineares. As integrais coulombiana e de troca ficam na forma:

$$\begin{aligned} J_{ij} &= \int \Psi_i^*(\vec{x}_1) J_j(\vec{x}_1) \Psi_i(\vec{x}_1) d\vec{x}_1 = \\ &= \int \Psi_j^*(\vec{x}_2) J_i(\vec{x}_2) \Psi_j(\vec{x}_2) d\vec{x}_2 = \langle \Psi_i(\vec{x}_1) | J_j(\vec{x}_1) | \Psi_i(\vec{x}_1) \rangle = \\ &= \langle \Psi_j(\vec{x}_2) | J_i(\vec{x}_2) | \Psi_j(\vec{x}_2) \rangle \\ K_{ij} &= \int \Psi_i^*(\vec{x}_1) K_j(\vec{x}_1) \Psi_i(\vec{x}_1) d\vec{x}_1 = \\ &= \int \Psi_j^*(\vec{x}_2) K_i(\vec{x}_2) \Psi_j(\vec{x}_2) d\vec{x}_2 = \langle \Psi_i(\vec{x}_1) | K_j(\vec{x}_1) | \Psi_i(\vec{x}_1) \rangle = \\ &= \langle \Psi_j(\vec{x}_2) | K_i(\vec{x}_2) | \Psi_j(\vec{x}_2) \rangle \quad (3.2.1.8) \end{aligned}$$

$$\text{onde } J_{ij} = J_{ji}, \quad K_{ij} = K_{ji} \quad \text{e} \quad J_{ii} = -K_{ii}$$

Lembrando que no caso de átomos com camadas fechadas, a parte espacial de cada spin-orbital ocorre duas vezes, uma para $m_s = -1/2$ e outra para $m_s = 1/2$, a expressão da energia total na eq.(3.2.1.5) de uma sistema com N funções espaciais passa a ser:

$$E = 2 \sum_{i=1}^N H_i + \sum_{i,j=1}^N (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (3.2.1.9)$$

Aplicando o método variacional para minimizar a energia total encontraremos o melhor conjunto de orbitais para formar a função ϕ , para átomos de camadas fechadas:

$$\phi = \frac{1}{\sqrt{2N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{x}_1)\alpha & \phi_1(\vec{x}_1)\beta & \dots & \phi_N(\vec{x}_1)\alpha & \phi_N(\vec{x}_1)\beta \\ \phi_1(\vec{x}_2)\alpha & \phi_1(\vec{x}_2)\beta & \dots & \phi_N(\vec{x}_2)\alpha & \phi_N(\vec{x}_2)\beta \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \phi_1(\vec{x}_{2N-1})\alpha & \phi_1(\vec{x}_{2N-1})\beta & \dots & \dots & \dots \\ \phi_1(\vec{x}_{2N})\alpha & \phi_1(\vec{x}_{2N})\beta & \dots & \phi_N(\vec{x}_{2N})\alpha & \phi_N(\vec{x}_{2N})\beta \end{vmatrix} \quad (3.2.1.10)$$

com α sendo a função de spin $\xi(\sigma)$ para $m_s = 1/2$ e β para $m_s = -1/2$.

Introduzimos os multiplicadores de Lagrange λ_{ij} adequados para atenderem a condição de ortonormalidade dos orbitais, expressa em termos das variações, isto é, $\langle \delta\phi_i | \phi_j \rangle + \langle \phi_i | \delta\phi_j \rangle = 0$. Definimos J como o funcional:

$$J = 2 \sum_{i=1}^N H_i + \sum_{i,j=1}^N (2J_{ij} - K_{ij}) - \sum_{i,j=1}^N \lambda_{ij} (\langle \phi_i | \phi_j \rangle - \delta_{ij}) \quad (3.2.1.11)$$

Fazendo as pequenas variações $\delta\phi_i$ dos orbitais e impondo $\delta J = 0$, obtemos em primeira ordem em δ :

$$\begin{aligned} \delta J = & 2 \sum_{i=1}^N (\langle \delta\phi_i | H_1 | \phi_i \rangle + \langle \phi_i | H_1 | \delta\phi_i \rangle + \\ & + \sum_{i,j=1}^N (\langle \delta\phi_i | 2J_j - K_j | \phi_i \rangle + \langle \phi_i | 2J_j - K_j | \delta\phi_i \rangle + \\ & + \sum_{i,j=1}^N (\langle \delta\phi_j | 2J_i - K_i | \phi_j \rangle + \langle \phi_j | 2J_i - K_i | \delta\phi_j \rangle + \\ & - \sum_{i,j=1}^N (\lambda_{ij} \langle \delta\phi_i | \phi_j \rangle + \lambda_{ij} \langle \phi_i | \delta\phi_j \rangle) = 0. \end{aligned} \quad (3.2.1.12)$$

Usando a simetria dos somatórios duplos no segundo e terceiro termos da eq.(3.2.1.12), temos:

$$\begin{aligned} \delta J = & 2 \sum_{i=1}^N [\langle \delta\phi_i | H_1 + \sum_{j=1}^N (2J_j - K_j) | \phi_i \rangle] + \\ & + 2 \sum_{i=1}^N [\langle \phi_i | H_1 + \sum_{j=1}^N (2J_j - K_j) | \delta\phi_i \rangle] - \\ & - \sum_{i,j=1}^N (\lambda_{ij} \langle \delta\phi_i | \phi_j \rangle + \lambda_{ij} \langle \phi_i | \delta\phi_j \rangle) = 0 \quad (3.2.1.13) \end{aligned}$$

Na eq.(3.2.1.13) o primeiro termo é o transposto conjugado do segundo devido a hermiticidade dos operadores H_1 , J_j e K_j . Trocando os índices do somatório duplo no último termo, temos:

$$\sum_{i,j=1}^N \lambda_{ij} \langle \phi_i | \delta\phi_j \rangle = \sum_{i,j=1}^N \lambda_{j i} \langle \delta\phi_i | \phi_j \rangle^* \quad (3.2.1.14)$$

Portanto:

$$\begin{aligned} \delta J = & 2 \sum_{i=1}^N \left[\langle \delta \phi_i | H_1 + \sum_{j=1}^N (2J_j - K_j) | \phi_i \rangle - \sum_{j=1}^N \lambda_{ij} \langle \delta \phi_i | \phi_j \rangle \right] \\ & + 2 \sum_{i=1}^N \left[\langle \delta \phi_i | H_1 + \sum_{j=1}^N (2J_j - K_j) | \phi_i \rangle^* - \sum_{j=1}^N \lambda_{ji} \langle \delta \phi_i | \phi_j \rangle^* \right] = 0 \end{aligned} \quad (3.2.1.15)$$

Para obter $\delta J = 0$ através de qualquer variação do conjunto $\delta\{\phi_K\}$ temos que impor, simultaneamente, as condições:

$$\left[H_1 + \sum_{j=1}^N (2J_j - K_j) \right] | \phi_i \rangle = \sum_{j=1}^N \lambda_{ij} | \phi_j \rangle \quad (3.2.1.16)$$

$$\left[H_1 + \sum_{j=1}^N (2J_j - K_j) \right] | \phi_i \rangle^* = \sum_{j=1}^N \lambda_{ji} | \phi_j \rangle^* \quad (3.2.1.17)$$

Estas duas equações são equivalentes porque o espaço dos vetores $\langle \phi |$ é o espaço dual do espaço dos vetores $|\phi\rangle$, sendo então linearmente dependentes, o que leva $\sum_{j=1}^N \phi_j (\lambda_{ij} - \lambda_{ji}^*) = 0$, portanto $\lambda_{ij} = \lambda_{ji}^*$, ou seja, a matriz dos elementos λ_{ij} é hermitiana.

Na forma matricial, a equação (3.2.1.16) fica

$$F[\phi] = [\phi][\lambda] \quad (3.2.1.18)$$

onde $F = H_1 + \sum_{j=1}^N (2J_j - K_j)$ que é o operador monoelétrônico, chamado operador Hartree-Fock, $[\phi] = [\phi_1 \phi_2 \dots \phi_N]$ e

$$[\lambda] = \begin{pmatrix} \lambda_{11} & \lambda_{12} & \dots & \lambda_{1N} \\ \lambda_{21} & \lambda_{22} & \dots & \lambda_{2N} \\ \cdot & \cdot & \dots & \cdot \\ \cdot & \cdot & \dots & \cdot \\ \cdot & \cdot & \dots & \cdot \\ \lambda_{N1} & \lambda_{N2} & \dots & \lambda_{NN} \end{pmatrix}$$

Para o caso de sistemas de camadas fechadas, a matriz $[\lambda]$ pode ser diagonalizada através de uma transformação unitária, sem que mude a forma da equação (3.2.1.18), ou seja:

$$[U]^+ [\lambda] [U] = [\epsilon]$$

onde $[\epsilon]$ é diagonal.

Como o operador F é invariante sob a transformação unitária considerada, ficamos com:

$$F\phi_i = \epsilon_i \phi_i \quad (3.2.1.19)$$

Estas são as equações de Hartree-Fock para o caso de camadas fechadas, onde os ϵ_i são formalmente os autovalores do operador Hartree-Fock associados aos orbitais ϕ_i . Elas tem o aspecto formal de equação de onda monoelétrônicas, entretanto, são na realidade pseudo-equações de onda, pois que o operador F depende das soluções ϕ_i . Estas equações constituem um conjunto de N equações integro-diferenciais acopladas, que são resolvidas autoconsistentemente, por um processo iterativo que em cada etapa j , um conjunto $\{\phi_i\}^j$ é usado para calcular F , que por sua vez gera o novo conjunto $\{\phi_i\}^{j+1}$, até que as funções obtidas gerem o próprio potencial que as produziu, dentro da aproximação desejada.

Uma vez obtido o operador F teremos definido o problema dos seus autovalores, que são calculados através dos ϕ_j ocupados de mais baixa energia para o estado fundamental, e, obter também os orbitais virtuais, que são os estados excitados.

Uma interpretação física do autovalor $-\epsilon_i$ do operador F é que ele seria a energia de ionização do elétron no i -ésimo orbital, o que é conhecido como teorema de Koopmans (41). O autovalor ϵ_i corresponde à diferença entre as energias totais do átomo e do íon, que é obtido pela retirada de um elétron do i -ésimo orbital, quando se despreza a relaxação sofrida pelos orbitais devido a ionização.

Existem restrições que simplificam a resolução das equações de Hartree-Fock em certos casos, mas que modificam a forma da função de onda final. Para o caso de sistemas atômicos, os cálculos Hartree-Fock restritos (RHF) apresentam as seguintes restrições:

1) O spin-orbital é assumido como produto de funções de onda espacial e de spin:

$$\psi_i(x, \theta, \phi, \sigma) = \phi_i(x, \theta, \phi) \xi_i(\sigma).$$

onde ϕ_i é a parte dependente das coordenadas espaciais e $\xi_i(\sigma)$ é função de spin relacionada ao número quântico m_s igual a $\pm 1/2$. A forma geral de um spin-orbital é:

$$\psi_i(x, \theta, \phi, \sigma) = \phi_{i+1/2}(x, \theta, \phi) \xi_{+1/2}(\sigma)$$

ou

$$= \phi_{i+1/2}(x, \theta, \phi) \xi_{-1/2}(\sigma)$$

não sendo necessariamente iguais as funções ϕ_i, m_s .

2) A função de onda espacial ϕ_i é tomada como a utofunção de um potencial esférico, ou seja, ela é considerada como produto das funções radial e angular:

$$\phi_i(r, \theta, \phi) = R_i(r) S_i(\theta, \phi)$$

sendo as $S_i(\theta, \phi)$ escolhidas como harmônicos esféricos $Y_l^m(\theta, \phi)$ para os sistemas atômicos. Entretanto, somente ions no estado S possuem termos de interação coulombiana e de troca que são esféricos; para outros ions o potencial total é só aproximadamente esférico. Apesar disso, esta restrição é freqüentemente usada para casos onde o potencial não é esférico.

3) Devido a esta restrição acima, pode ocorrer duas coisas: que $R_i(r)$ seja independente do valor de m_l associado a ϕ_i , mesmo no caso de átomos sem simetria esférica, e, também que $R_i(r)$ seja independente do valor de m_s para ions em que o número total de spins é diferente de zero (caso de camadas abertas).

Esta última restrição leva a única função radial $R_i(r)$ para cada camada; portando, existe uma única equação radial Hartree-Fock por camada, e não por elétron, o que torna mais fácil a resolução do problema. Na prática, esta única equação radial Hartree-Fock para cada camada é a média das equações radiais Hartree-Fock que surgem de funções radiais $R_i(r)$ de cada elétron. Para ions que não estão no estado $1s$, o conjunto de funções a que se chega não é exatamente de autofunções da equação H-F e portanto não são sempre ortogonais.

A retirada destas restrições que simplificam o método Hartree-Fock causa efeitos razoáveis sobre observáveis, como, por exemplo, as interações hiperfinas. Assim, o fator an tibilindagem Sternheimer angular e radial, que é bastante importante para o conhecimento da interação quadrupolar elétrica só aparece com a queda da segunda restrição (de que $R_l(r)$ seja independente do valor de m_l). Já o relaxamento em assumir $R_l(r)$ independente de m_l proposto por Slater (40) permite uma polarização de troca, que é importante para o entendimento dos campos hiperfinos magnéticos. Isto porque, no caso de sistemas com configurações contendo número ímpar de elétrons, os elétrons com um certo spin sentem um potencial de troca diferente daquele elétron que tem spin oposto, já que a interação de troca ocorre entre elétrons com spins paralelos. O método Hartree-Fock que permite esta polarização de troca é chamado método H-F spin-polarizado. Este método quando aplicado ao estudo de interações hiperfinas magnéticas (42) permite determinar o efeito de polarização das camadas internas que está relacionado, por exemplo, com o tempo de relaxação spin-rede e deslocamento Knight em metais. O campo hiperfino de contato, que tratamos na seção 2 do Capítulo 2, é resultante da polarização das camadas s internas produzida pelos elétrons desemparelhados de átomos ou ions de metais de transição. Este campo hiperfino de contato é proporcional à diferença entre as densidades das funções de onda atômica das camadas n_s^+ e n_s^- no núcleo.

3.3 - Aproximação de Campo Central no Método Hartree-Fock para Camadas Fechadas

Na aproximação de campo central o potencial de cada elétron é suposto ser esféricamente simétrico, o qual só ocorre no caso de Hidrogênio. No entanto, em qualquer outro átomo esta aproximação é usada porque simplifica o cálculo, como já foi dito anteriormente.

A idéia física desta aproximação é de que cada elétron se move num potencial esféricamente simétrico, que corresponde ao potencial criado pelo núcleo, blindado pelos outros elétrons. Portanto, cada elétron se move independentemente dos outros elétrons. Assim, para um átomo qualquer nesta aproximação, usa-se uma média da distribuição da carga eletrônica tal que cada elétron interage com o campo central criado pelo núcleo e pela distribuição de carga esférica dos demais elétrons atômicos.

Faremos o desenvolvimento para a obtenção das equações Hartree-Fock com a aproximação de campo central, para o caso de sistemas de camadas fechadas. Calcularemos os elementos de matriz H_i , J_{ij} e K_{ij} definidos pela eq.(3.2.1.4) e que surgem na expressão de energia total (eq.(3.2.1.5)), usando as funções de onda determinantis.

Temos que:

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

onde N é o número de orbitais ocupados.

O cálculo da integral monoelétrica $\langle \phi_1 | H_1 | \Psi_1 \rangle$, que chamaremos $I(n, \ell)$ por só depender dos números quânticos n e ℓ e não dos m_ℓ e m_s ; se reduz a:

$$I(n\ell) = \int \phi_{n_i \ell_i m_{\ell i}}^* (r_1, \theta_1, \phi_1) \left[-\frac{\nabla^2}{2} - \frac{Z}{r_1} \right] \phi_{n_i \ell_i m_{\ell i}} (r_1, \theta_1, \phi_1) dr_1 =$$

$$= -\frac{1}{2} \int_0^\infty P_{n_i \ell_i} (r_1) \left[\frac{d}{dr_1^2} + \frac{2Z}{r_1} - \frac{\ell_i(\ell_i+1)}{r_1^2} \right] P_{n_i \ell_i} (r_1) dr_1 \quad (3.3.1)$$

sendo que

$$\phi(r, \theta, \phi) = R_{n\ell}(r) Y_{\ell m}(\theta, \phi). \quad (3.3.2)$$

e

$$\left. \begin{aligned} P_{n\ell}(r) &= rR_{n\ell}(r) \\ \int Y_{\ell m}^*(\theta, \phi) Y_{\ell' m'}(\theta, \phi) \sin\theta d\theta d\phi &= \delta_{\ell\ell'} \delta_{mm'} \end{aligned} \right\} \quad (3.3.3)$$

Isto leva a:

$$2 \sum_{i=1}^N H_i = \sum_{n\ell} q(n\ell) I(n\ell) \quad (3.3.4)$$

onde $q(n\ell)$ é o número de spins orbitais ocupados de uma camada $(n\ell)$.

Para os elementos de matriz dos operadores de dois corpos J_{ij} e K_{ij} , temos que:

$$J_{ij} = \iint \phi_{n_i \ell_i m_{\ell i}}^* (r_1, \theta_1, \phi_1) \phi_{n_j \ell_j m_{\ell j}}^* (r_2, \theta_2, \phi_2) \frac{1}{r_{12}} \phi_{n_i \ell_i m_{\ell i}} (r_1, \theta_1, \phi_1) \phi_{n_j \ell_j m_{\ell j}} (r_2, \theta_2, \phi_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (3.3.5)$$

e

$$K_{ij} = \iint \phi_{n_i \ell_i m_{\ell i}}^* (r_1, \theta_1, \phi_1) \phi_{n_j \ell_j m_{\ell j}}^* (r_2, \theta_2, \phi_2) \frac{1}{r_{12}} \phi_{n_j \ell_j m_{\ell j}} (r_1, \theta_1, \phi_1) \phi_{n_i \ell_i m_{\ell i}} (r_2, \theta_2, \phi_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (3.3.6)$$

Usando a expansão de $\frac{1}{r_{12}}$ em harmônicos esféricos:

$$\frac{1}{r_{12}} = \sum_{K=0}^{\infty} \frac{r_{<}^K}{r_{>}^{K+1}} P_K(\cos \theta_{12}) = 4\pi \sum_{K=0}^{\infty} \frac{r_{<}^K}{r_{>}^{K+1}} \frac{1}{2K+1} \sum_{m=-K}^K Y_K^{m*}(\theta_1, \phi_1) Y_K^m(\theta_2, \phi_2) \quad (3.3.7)$$

onde $r < (r >)$ representa o menor (maior) entre r_1 e r_2 e θ_2 é o ângulo entre as direções (θ_1, ϕ_1) e (θ_2, ϕ_2) .

Calculando $J_{i,j}$ e $K_{i,j}$ com o uso da Eq.(3.3.2), temos:

$$J_{i,j} = \int_{\theta_1=0}^{\pi} \int_{\phi_1=0}^{2\pi} \int_{\theta_2=0}^{\pi} \int_{\phi_2=0}^{2\pi} \int_{r_1=0}^{\infty} \int_{r_2=0}^{\infty} Y_{\ell_i}^{m_i*}(\theta_1, \phi_1) Y_{\ell_j}^{m_j}(\theta_2, \phi_2) \frac{1}{r_{12}} Y_{\ell_i}^{m_i}(\theta_1, \phi_1) Y_{\ell_j}^{m_j}(\theta_2, \phi_2) P_{n_i, \ell_i}^2(r_1) P_{n_j, \ell_j}^2(r_2) dr_1 dr_2 \sin\theta_1 d\theta_1 \sin\theta_2 d\theta_2 d\phi_1 d\phi_2$$

e

$$K_{i,j} = \int_{\theta_1=0}^{\pi} \int_{\phi_1=0}^{2\pi} \int_{\theta_2=0}^{\pi} \int_{\phi_2=0}^{2\pi} \int_{r_1=0}^{\infty} \int_{r_2=0}^{\infty} Y_{\ell_i}^{m_i*}(\theta_1, \phi_1) Y_{\ell_j}^{m_j}(\theta_2, \phi_2) \frac{1}{r_{12}} Y_{\ell_i}^{m_i}(\theta_2, \phi_2) Y_{\ell_j}^{m_j}(\theta_1, \phi_1) P_{n_i, \ell_i}^2(r_1) P_{n_j, \ell_j}^2(r_2) dr_1 dr_2 \sin\theta_1 d\theta_1 \sin\theta_2 d\theta_2 d\phi_1 d\phi_2$$

$$P_{n_i, \ell_i}^2(r_1) P_{n_j, \ell_j}^2(r_2) P_{n_i, \ell_i}(r_2) P_{n_j, \ell_j}(r_1) dr_1 dr_2 \sin\theta_1 \sin\theta_2 d\theta_1 d\theta_2 d\phi_1 d\phi_2$$

Definindo:

$$\int_0^{\infty} \int_0^{\infty} \frac{r_{<}^K}{r_{>}^{K+1}} P_{n_i, \ell_i}^2(r_1) P_{n_j, \ell_j}^2(r_2) dr_1 dr_2 = F_K(n_i, \ell_i, n_j, \ell_j) \quad (3.3.8)$$

$$\int_0^{\infty} \int_0^{\infty} \frac{r_{<}^K}{r_{>}^{K+1}} P_{n_i, \ell_i}(r_1) P_{n_j, \ell_j}(r_2) P_{n_i, \ell_i}(r_2) P_{n_j, \ell_j}(r_1) dr_1 dr_2 = G_K(n_i, \ell_i, n_j, \ell_j) \quad (3.3.9)$$

Como $\int P_{n_i \ell_i}^*(r_1) P_{n_j \ell_j}(r_1) dr_1 = \delta_{n_i n_j}$ e os harmônicos esféricos são ortogonais em ℓ , temos que:

$$J_{ij} = \sum_{K=0}^{\infty} \left(\frac{4\pi}{2K+1} \right) F_K(n_i \ell_i, n_j \ell_j) \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} Y_{\ell_i}^{m_i*}(\theta_1, \phi_1) Y_{\ell_i}^{m_i}(\theta_1, \phi_1) Y_K^{m*}(\theta_1, \phi_1) \sin\theta_1 d\theta_1 d\phi_1$$

$$\int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} Y_{\ell_j}^{m_j*}(\theta_2, \phi_2) Y_{\ell_j}^{m_j}(\theta_2, \phi_2) Y_K^m(\theta_2, \phi_2) \sin\theta_2 d\theta_2 d\phi_2 \quad (3.3.10)$$

Por outro lado, a somatória da expansão na eq. (3.3.7) possui infinitos termos mas somente alguns contribuem para as integrais que definem J_{ij} por causa da regra de seleção dos coeficientes $3j$. Sabemos que:

$$\int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} Y_{\ell_1}^{m_1}(\theta_1, \phi_1) Y_{\ell_2}^{m_2}(\theta_2, \phi_2) Y_{\ell_3}^{m_3}(\theta_3, \phi_3) \sin\theta_1 d\theta_1 d\phi_1 =$$

$$= \left[\frac{(2\ell_1+1)(2\ell_2+1)(2\ell_3+1)}{4\pi} \right]^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} \ell_1 & \ell_2 & \ell_3 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \ell_1 & \ell_2 & \ell_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} \quad (3.3.11)$$

Aplicando esta relação (eq. (3.2.11)) na equação (3.3.10) de J_{ij} , para as integrais, primeiramente em (θ_1, ϕ_1) temos que o último coeficiente $3j$ é não nulo quando:

$$\begin{cases} -m_i + m_i = m, \text{ ou seja, } m = 0 \\ 0 \leq K \leq 2\ell_i \end{cases}$$

$$\begin{pmatrix} \ell_i & \ell_i & K \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \text{ é diferente de zero quando } (2\ell_i + K) \text{ for par, e portanto, } K \text{ deve ser par.}$$

E, do mesmo modo, para (θ_2, ϕ_2) :

$$\int_0^\pi \int_0^{2\pi} Y_{\ell_j}^{m_j^*}(\theta_2, \phi_2) Y_{\ell_j}^{m_j}(\theta_2, \phi_2) Y_K^m(\theta_2, \phi_2) \text{sen}\theta_2 \, d\theta_2 \, d\phi_2 =$$

$$= (-1)^{m_j} \left[\frac{(2\ell_j+1)(2K+1)}{4\pi} \right]^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} \ell_j & \ell_j & K \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \ell_j & \ell_j & K \\ -m_j & m_j & m \end{pmatrix}$$

portanto, também teremos, usando estas regras de seleção dos coeficientes $3j$, $m=0$ e K par, o que leva a que J_{ij} seja:

$$J_{ij} = \sum_K F_K(n_i, \ell_i, n_j, \ell_j) C_K(\ell_i, m_i, \ell_i, m_i) C_K(\ell_j, m_j, \ell_j, m_j) =$$

$$= \sum_K F_K(n_i, \ell_i, n_j, \ell_j) a_K(\ell_i, m_i, \ell_j, m_j) \quad (3.3.12)$$

com

$$C_K(\ell_i, m_i, \ell_i, m_i) = \sqrt{\frac{4\pi}{2K+1}} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} Y_{\ell_i}^{m_i^*}(\theta_1, \phi_1) Y_{\ell_i}^{m_i}(\theta_1, \phi_1) Y_K(0, \phi_1) \text{sen}\theta_1 \, d\theta_1 \, d\phi_1$$

Analogamente, para a integral de troca K_{ij} :

$$K_{ij} = \sum_{K=0}^{\infty} \left(\frac{4\pi}{2K+1} \right) G_K(n_i, \ell_i, n_j, \ell_j) \int_0^\pi \int_0^{2\pi} Y_{\ell_i}^{m_i^*}(\theta_1, \phi_1) Y_{\ell_j}^{m_j}(\theta_1, \phi_1) Y_K^{(m_j-m_i)^*}(\theta_1, \phi_1)$$

$$\cdot \text{sen}\theta_1 \, d\theta_1 \, d\phi_1 \int_0^\pi \int_0^{2\pi} Y_{\ell_j}^{m_j^*}(\theta_2, \phi_2) Y_{\ell_i}^{m_i}(\theta_2, \phi_2) Y_K^{(m_i-m_j)^*}(\theta_2, \phi_2) \text{sen}\theta_2 \, d\theta_2 \, d\phi_2$$

e também usando a relação (eq. (3.3.11)), temos que os coeficientes $3j$ não se anulam somente para:

$$m = m_j - m_i$$

$$\left| \ell_i - \ell_j \right| \leq K \leq \ell_i + \ell_j$$

$l_i + l_j + K$ par, ou seja, K tem mesma paridade de $(l_i + l_j)$

obtemos, então, a integral de troca:

$$K_{ij} = \sum_{K=1}^N G_K(n_i l_i, n_j l_j) \left[C_K(m_i l_i, m_j l_j) \right]^2 = b_K(l_i m_{l_i}, l_j m_{l_j}) \quad (3.3.13)$$

com

$$C_K(m_i l_i, m_j l_j) = \sqrt{\frac{4\pi}{2K+1}} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} Y_{l_i}^{m_i}(\theta_1, \phi_1) Y_{l_j}^{m_j}(\theta_1, \phi_1) Y_K^{(m_j - m_i)*}(\theta_1, \phi_1) \sin\theta_1 d\theta_1 d\phi_1$$

$$C_K(m_j l_j, m_i l_i) = (-1)^{m_j - m_i} C_K(m_i l_i, m_j l_j)$$

O cálculo da energia eletrônica do átomo de cama das fechadas pode agora ser feito, lembrando que:

$$a) F_K(n_i l_i, n_i l_i) = G_K(n_i l_i, n_i l_i)$$

para elétrons equivalentes.

b) O coeficiente $a_{K(K=0)} = 1$ para qualquer par de funções de onda (ij) e, em uma camada cuja ocupação é $q(nl)$ existem $\frac{q(nl)}{2} [q(nl) - 1]$ pares de funções de onda. Então o coeficiente de $F_0(nl, nl)$ é $\frac{q(nl)}{2} [q(nl) - 1]$ e, se $n'l' \neq nl$ o coeficiente de $F_0(nl, n'l')$ é $q(nl) q(n'l')$

c) Uma camada completa onde $K > 0$ tem os coefici

entes a_K tal que:

$$\sum_{m_j} a_K(\ell_i, m_{\ell_i}, \ell_j, m_{\ell_j}) = 0$$

sendo a soma sobre todos valores de m_j de uma camada completa (n_j, ℓ_j) , para qualquer m_i . Logo, as integrais $F_K(n\ell, n\ell)$ com $K > 0$ são as únicas contribuições para a energia total.

A energia total para uma configuração de camadas fechadas pode ser escrita, usando a eq. (3.3.4) e as considerações a), b) e c) acima, como:

$$E = \sum_{n, \ell} q(n\ell) I(n\ell) + \sum_{n, \ell} \frac{q(n\ell)}{2} [q(n\ell) - 1] F_0(n\ell, n\ell) +$$

$$+ \sum_{n, \ell} q(n\ell) q(n'\ell') F_0(n\ell, n'\ell') - \sum_{n, \ell, K} A_{\ell K} F_K(n\ell, n\ell) -$$

$$- \sum_{\substack{n, \ell \\ n', \ell', K}} B_{\ell \ell' K} G_K(n\ell, n'\ell'). \quad (3.3.14)$$

onde os coeficientes de $F_K(n\ell, n\ell)$ e de $G_K(n\ell, n'\ell')$ respectivamente, $A_{\ell K}$ e $B_{\ell \ell' K}$, variam para cada caso considerado (38,22).

A aplicação do princípio variacional a um sistema eletrônico com o objetivo de obter as equações para as melhores funções de onda radiais, $P_{n\ell}(r)$, nos leva a uma expressão para a variação ΔE da energia E , que ocorre quando fazemos variações $\Delta P_{n\ell}(r)$ nas funções de onda radiais. A variação total de E para variações de todas as funções de ondas radiais é a soma das contribuições vindas dos vários valores de (n, ℓ) .

Assumimos que as funções de onda radiais $P_{n\ell}(r)$ são normalizadas e ortogonais, para um mesmo ℓ . Estas condi -

ções, quando introduzimos os multiplicadores de Lagrange $\lambda_{n\ell, n'\ell'}$, aparecem tal que:

$$E' = E + \sum_{n, n', \ell} \lambda_{n\ell, n'\ell'} \int_0^{\infty} P_{n\ell}(r) P_{n'\ell'}(r) dr$$

seja estacionário ($\Delta E' = 0$) para todas as variações $\Delta P_{n\ell}(r)$.

Isto leva ao conjunto de equações integro-diferenciais que as funções $P_{n\ell}$ devem satisfazer:

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} Y(n\ell, r) - \epsilon_{n\ell, n\ell} - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} \right] P_{n\ell}(r) =$$

$$= X(n\ell, r) + \sum_{n' \neq n} \epsilon_{n\ell, n'\ell'} P_{n'\ell'}(r) \quad (3.3.15)$$

onde

$$Y(r) = Z - \sum_{n, \ell} q(n\ell) Y_0(n\ell, n\ell, r)$$

$$Y(n\ell, r) = Y(r) + \sum_{\ell, k} \alpha_{\ell k} Y_k(n\ell, n\ell, r) \text{ com } \begin{cases} \alpha_0 = 1 \\ \alpha_{\ell k} = \frac{2A_{\ell k}}{q(n\ell)} \text{ para } k \neq 0 \end{cases}$$

$$X(n\ell, r) = -\frac{2}{r} \sum_{n', \ell', k} \beta_{\ell \ell', k} Y_k(n\ell, n'\ell', r) P_{n'\ell'}(r)$$

$$Y_k(n\ell, n'\ell', r) = \int_{S=0}^r \left(\frac{S}{r} \right)^k P_{n\ell}(S) P_{n'\ell'}(S) dS + \int_{S=r}^{\infty} \left(\frac{r}{S} \right)^{k+1} P_{n\ell}(S) P_{n'\ell'}(S) dS$$

com $\beta_{\ell \ell', k} = \frac{B_{\ell \ell', k}}{q(n\ell)}$

Estas equações (3.3.15) são conhecidas como equações de Hartree-Fock na aproximação de campo central. Quando o sistema atômico tiver uma configuração de camadas fechadas, o fato de fazermos $\epsilon_{n\ell, n'\ell'} = 0$ para $n \neq n'$ não é uma restrição, e

conseqüentemente, os termos não diagonais podem ser abandonados.

3.4 - Método Hiper-Hartree-Fock Para Sistemas Atômicos de Camadas Abertas.

Um determinante de Slater representa a função de onda antissimetrizada de um sistema de camadas fechadas. Para o caso de sistemas de camadas abertas devemos considerar uma combinação linear de funções determinantis, a qual contém diferentes determinantes de Slater para determinada configuração.

A dificuldade que aparece agora em relação a um sistema de camadas fechadas é que a matriz dos multiplicadores de Lagrange não é mais diagonalizada por uma única transformação unitária. É preciso, também que, para o caso de estados excitados, que na sua maioria tem camadas abertas, as funções de onda correspondentes sejam ortogonalizadas aos estados de energia mais baixa. Esta condição não é satisfeita automaticamente.

Um dos métodos de cálculo para sistemas de camadas abertas de campo auto-consistente foi desenvolvido por Roothaan (43), que diagonalizou a matriz dos multiplicadores de Lagrange através da criação de operadores que acoplam as partes correspondentes às camadas abertas e às fechadas da função de onda. Desta forma obtêm-se equações de pseudo-valores, análogas ao de Hartree-Fock, porém os autovalores obtidos não tem a explicação simples que vem do teorema de Koopmans.

Qualquer sistema atômico com configuração eletrônica de camadas abertas apresenta multiplétes, o que acarreta a existência de mais de uma função de onda para representar este

estado atômico, satisfatoriamente. Uma forma de obter orbitais satisfatórios, que representem o conjunto destes multipletes, é tomarmos a expressão da energia média de todos os multipletes de uma dada configuração atômica e variarmos os orbitais, buscando minimizar esta energia. Os orbitais assim obtidos nem sempre representam bem o multiplete de mais baixa energia da configuração.

A utilização da expressão da energia média de uma configuração em termos de integrais atômicas conforme obtida por Slater (40, 8) introduziu uma modificação no método Hartree-Fock, originando o método chamado de Hiper-Hartree-Fock (H-H-F.).

A energia atômica, calculada da média de todos os multipletes de uma dada configuração, é:

$$\langle E_{\text{HHF}} \rangle = \sum_{i=1}^N \left[q_i I(i) + \frac{1}{2} q_i (q_i - 1) \langle i|i \rangle + \sum_{\substack{\text{pares} \\ i \neq j}} q_i q_j \langle i|j \rangle \right] \quad (3.4.1)$$

onde o índice i indica a camada eletrônica que tem número quântico azimutal l_i e que contém q_i elétrons, onde q_i pode variar entre zero e $(4l_i + 2)$, (camada completa) e,

$$(I)_i = I(n_i, l_i)$$

$$\begin{aligned} \langle i|i \rangle &= F_0(n_i, l_i, n_i, l_i) - \sum_{K \neq 0} \frac{C_K(l_i, 0, l_i, 0)}{4l_i + 2} F_K(n_i, l_i, n_i, l_i) \\ \langle i|j \rangle &= F_0(n_i, l_i, n_j, l_j) - \sum_K \frac{C_K(l_i, 0, l_j, 0)}{[(4l_i + 2)(4l_j + 2)]^{1/2}} G_K(n_i, l_i, n_j, l_j) \end{aligned} \quad (3.4.2)$$

As expressões das equações (3.4.1) e (3.4.2) estão deduzidas no Apêndice A.

A equação (3.4.1) foi obtida tendo por suposição que todos os orbitais da i-ésima camada tem as mesmas funções radiais, independente dos números quânticos m_l e m_s , e que a parte que dá a dependência angular aparece através dos harmônicos esféricos.

O primeiro termo da equação (3.4.1) é a contribuição devida a todas as integrais monoelétrônicas; o segundo é devido as interações entre os $q_i(q_i-1)/2$ pares de elétrons da i-ésima camada e, o último termo representa a soma das interações entre os q_i elétrons da camada i e os q_j da camada j.

Fazendo estacionária a energia $\langle E_{HHF} \rangle$ da equação (3.4.1) através da variação das funções de onda radiais, mantendo a ortonormalidade dos spins-orbitais, que é a condição para validade desta equação, e, lembrando a eq. (3.3.3), obtemos (45):

$$\begin{aligned}
 & - \frac{d^2}{2dx_1^2} - \frac{Z}{r_1} + \frac{l_i(l_i+1)}{2x_1^2} + \sum_j q(n_j, l_j) \frac{1}{r_1} Y_0(n_j, l_j, n_j, l_j, x_1) - \\
 & - \frac{1}{r_1} Y_0(n_i, l_i, n_i, l_i, x_1) - \frac{(q_i-1)}{4l_i+1} \sum_{K \neq 0} C_K(l_i, 0, l_i, 0) \\
 & \frac{1}{r_1} Y_K(n_i, l_i, n_i, l_i, x_1) - \frac{1}{2} E_i \Big] \cdot P_{n_i, l_i}(x_1) = \\
 & = \sum_{K, n_j, l_j \neq n_i, l_i} \left[\frac{q(n_j, l_j) C_K(l_i, 0, l_j, 0)}{[(4l_i+2)(4l_j+2)]^{1/2}} \frac{1}{r_1} Y_K(n_i, l_i, n_j, l_j, x_1) + \frac{1}{2} E_{ij} \right] \\
 & P_{n_j, l_j}(x_1) \tag{3.4.3}
 \end{aligned}$$

onde os Y_K são definidos na eq. (3.3.16) e as somatórias são sobre todas as camadas.

As energias monoelétrônicas E_i , podem ser escritas como:

$$E_i = I(i) + (q_i - 1) \langle i|i \rangle + \sum_{j \neq i} q_j \langle i|j \rangle \quad (3.4.4)$$

Esta equação é equivalente a equação (3.4.1) dando a energia do íon com falta de um elétron na i -ésima camada, quando se coloca $(q_i - 1)$ no lugar de q_i , na equação (3.4.1).

Então, para os multiplicadores de Lagrange diagonais do método H-H-F vale o mesmo significado físico dado pelo teorema de Koopmans para camadas fechadas no método Hartree-Fock, isto é, $-E_i$ é a energia de ionização do elétron na camada i .

3.5 - Método Hartree-Fock na Aproximação X α

A idéia fundamental do método X α é de substituir o potencial de troca não local, que é diferente para cada elétron, nas equações de Hartree-Fock monoelétrônicas por um potencial local médio, comum a todos os elétrons do sistema, e portanto de cálculo mais simples, conforme foi sugerido por Slater (8).

Partimos da definição da densidade eletrônica total de carga devido ao spin-orbital Ψ_j :

$$\rho_{\uparrow} = \sum_{j\uparrow} n_j \Psi_j^* \Psi_j \quad \rho_{\downarrow} = \sum_{j\downarrow} n_j \Psi_j \Psi_j^*$$

e

$$\rho = \rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow} \quad (3.5.1)$$

onde $\Psi_j^* \Psi_j$ é a contribuição do j -ésimo spin-orbital com ocupação n_j , que é zero para o spin-orbital vazio e é igual a um para spin-orbital ocupado, sendo o somatório de ρ_\uparrow (ou ρ_\downarrow) feito sobre todos os spins-orbitais com valor de $m_s = +1/2$ (ou $m_s = -1/2$).

Definimos, agora, o potencial de correlação de troca como:

$$V_{\text{XHF}_i}(\vec{x}_1) = - \sum_j n_j \int \frac{\Psi_i^*(\vec{x}_1) \Psi_j(\vec{x}_2) \Psi_j(\vec{x}_1) \Psi_i(\vec{x}_2) L_{12} d\vec{x}_2}{\Psi_i^*(\vec{x}_1) \Psi_j(\vec{x}_1)} \quad (3.5.2)$$

com $L_{12} = \frac{1}{r_{12}}$. Podemos escrever a equação de Hartree-Fock para um spin-orbital Ψ_i (46), desprezando os multiplicadores de Lagrange não diagonais, como:

$$\left[-\frac{\nabla_i^2}{2} + V_c(\vec{x}_1) + V_{\text{XHF}_i}(\vec{x}_1) \right] \Psi_i(\vec{x}_1) = \epsilon_i \Psi_i(\vec{x}_1) \quad (3.5.3)$$

onde $V_c(\vec{x}_1)$ é a energia potencial coulombiana para um elétron na posição 1, proveniente do núcleo (caso atômico) ou núcleos (molécula ou cristal) e da densidade de carga total de todos os elétrons do sistema, ou seja:

$$V_c(\vec{x}_1) = \sum_j n_j \int \Psi_j^*(\vec{x}_2) \Psi_j(\vec{x}_2) L_{12} d\vec{x}_2 - \frac{Z}{r_1} \quad (3.5.4)$$

No caso de existir mais de um núcleo, haverá um termo constante, que vem da interação repulsiva entre os núcleos que, neste caso, foi omitido. Devido a dificuldade nos cálculos computacionais por causa da existência dos termos de troca diferentes para cada spin-orbital, Slater propôs a substituição do termo de troca (eq. (3.5.2)) por uma média ponderada onde

o peso de cada termo é a probabilidade de se achar um elétron com spin definido na posição (\vec{x}_1) do i -ésimo spin-orbital ψ_i . Esta probabilidade, para o spin-orbital ψ_i associado ao valor de $m_s = 1/2$, é igual a:

$$\frac{n_i \psi_i^*(\vec{x}_1) \psi_i(\vec{x}_1)}{\sum_K n_K \psi_K^*(\vec{x}_1) \psi_K(\vec{x}_1)} \quad (3.5.5)$$

A média ponderada para o termo de troca fica:

$$\langle v_{XHF\uparrow}(\vec{x}_1) \rangle = \frac{\sum_{i\uparrow j\uparrow} n_i n_j \int \psi_i^*(\vec{x}_1) \psi_j^*(\vec{x}_2) \psi_j(\vec{x}_1) \psi_i(\vec{x}_2) L_{12} d\vec{x}_2}{\sum_K n_K \psi_K^*(\vec{x}_1) \psi_K(\vec{x}_1)} \quad (3.5.6)$$

com uma expressão semelhante para $\langle v_{XHF\downarrow}(\vec{x}_1) \rangle$.

A expressão (3.5.6) que calcula o potencial de troca, agora comum a todos os elétrons de mesmo spin ainda é muito complicado do ponto de vista computacional. Slater, pensando em aplicá-la também a problemas de estado sólido, calculou esta função potencial de modo exato para a aproximação baseada no modelo de gás de elétrons livres, para os quais os spins orbitais são ondas planas, conforme Apêndice B. Com isto, obtemos:

$$\langle v_{XHF\uparrow}(\vec{x}_1) \rangle_{\text{gás de elétrons}} = v_{XS\uparrow}(\vec{x}_1) = -3 \left[\frac{3}{4\pi} \rho_{\uparrow}(\vec{x}_1) \right]^{1/3} \quad (3.5.7)$$

e de forma análoga para spin \downarrow .

Lembrando da eq.(3.5.1), podemos escrever:

$$v_{XS}(\vec{x}_1) = \langle v_{XHF}(\vec{x}_1) \rangle_{\text{gás de elétrons}} = -3 \left[\frac{3}{8\pi} \rho(\vec{x}_1) \right]^{1/3}$$

que substituído na equação de Hartree-Fock (3.5.3) 'leva à:

$$\left[-\nabla_{\vec{x}_1}^2/2 + V_C(\vec{x}_1) + V_{XS}(\vec{x}_1) \right] \Psi_i(\vec{x}_1) = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{x}_1) \quad (3.5.8)$$

O método Hartree-Fock-Slater (H.F.S.) consiste, pois, na aplicação do método de campo auto-consistente para encontrar a solução destas equações (3.5.8). A desvantagem que este método apresenta é que para grandes raios atômicos (ou iônicos) a auto-interação não se anula. Segundo Hermann e Skillman (4), o potencial de troca na aproximação de Slater para grandes raios, se aproxima de zero mais rapidamente que o potencial correto. Para evitar este problema, geralmente se usa para grandes raios, a substituição do potencial de troca de Slater por $-1/r$, que é chamado de correção de Latter (47). Esta substituição só resolve em parte o problema, já que ela acarreta uma descontinuidade na primeira derivada do potencial.

A aproximação de Slater para o potencial de troca se inicia na equação (3.5.3) de Hartree-Fock, obtida pela minimização da energia total, a partir de variações quaisquer nos spins-orbitais Ψ_i , substituindo o potencial de troca não local pela média estatística (equação (3.5.6)), que é posteriormente substituída pela eq. (3.5.7) obtida pelo modelo do gás de elétrons livres.

Entretanto, Gaspar, e Kohn e Sham (48) mostraram que é possível de se obter uma aproximação local para o termo de troca invertendo-se o procedimento de Slater, ou seja, aplicando-se primeiro a aproximação de elétron livre ao termo de troca na energia total e, em seguida, o método variacional. As

equações integro-diferenciais monoelétrônicas encontradas são semelhantes às equações (3.5.8) a menos do fator 2/3 que aparece multiplicando o termo $V_{XS}(\vec{x}_1)$.

A sugestão de se ter um parâmetro ajustável α multiplicando o potencial de troca (eq. (3.5.7)) foi feita pelo próprio Slater (8) posterior ao trabalho de Gaspar, Kohn e Sham. Dessa forma o potencial de troca local é dado por:

$$V_{X\alpha\uparrow}(\vec{x}_1) = \alpha V_{XS\uparrow}(\vec{x}_1) = -3\alpha \left[\frac{3}{4\pi} \rho_{\uparrow}(\vec{x}_1) \right]^{1/3} \quad (3.5.9)$$

e uma expressão análoga para $V_{X\alpha\downarrow}(\vec{x}_1)$.

Este parâmetro α pode ser incorporado aos cálculos, através da expressão para a energia total do sistema, que nos leva às equações monoelétrônicas:

$$\left[-\nabla_1^2 + V_C(\vec{x}_1) + V_{X\alpha\uparrow}(\vec{x}_1) \right] \psi_{i\uparrow}(\vec{x}_1) = \epsilon_{iX\alpha\uparrow} \psi_{i\uparrow}(\vec{x}_1) \quad (3.5.10)$$

A energia total do sistema tem dependência linear em α através do termo de troca, ou seja, não podemos determinar α pelo mínimo da energia total, já que esta não apresenta mínimo em relação a este parâmetro α . É possível, porém, determinar α de modo que a energia total seja a mais próxima da energia obtida pelo método Hiper-Hartree-Fock, para átomos livres (átomo com camada incompleta), ou, da energia obtida pelo método Hartree-Fock (átomo com camada fechada).

Deste modo, Schwarz (50) calculou o valor de α para grande número de átomos, observando uma variação suave e monótona com o número atômico; 0,77 é o valor de α para o He e

decrece até cerca de 0,70 para os elementos de transição 4d.

Outros procedimentos alternativos para encontrar o valor de α surgiram mas se mostraram pouco eficazes.

Quanto aos autovalores da equação (3.5.10), eles são encontrados se derivamos a energia total em relação ao número de ocupação n_i de um orbital. O autovalor obtido pelo método Hartree-Fock é a diferença entre a energia calculada quando o i -ésimo spin-orbital está ocupado ($n_i=1$) e a energia do ion obtido quando se retira o i -ésimo elétron ($n_i=0$). Como a energia não é função linear do número de ocupação n_i , teremos autovalores diferentes pelos dois métodos, mesmo que as autofunções destes dois métodos sejam idênticas. Também o cálculo de energias de ionização e de transições óticas, em átomos ou moléculas pelo método Hartree-Fock, só é compatível com a hipótese de manter os spins-orbitais, sem alteração durante o processo de ionização ou de transição.

Entretanto, os spins-orbitais do sistema ionizado ou excitado são diferentes daqueles do sistema no estado fundamental. Isto leva a que se considere para este tipo de cálculo, a diferença entre energias totais referentes ao sistema ionizado ou excitado e ao sistema no estado fundamental. Já o método $X\alpha$ permite o cálculo destas energias de ionização ou de transições óticas, através do chamado "estado de transição" (8). Por "estado de transição" entende-se resolver o problema auto-consistente $X\alpha$ para um estado de transição em que os números de ocupação de cada spin-orbital envolvido na transição seja 0.5. A energia de excitação é, em boa aproximação, a diferença entre os autovalores do estado inicial e final da equação (3.5.10). É

possível mostrar (8) que a energia total do sistema obtida pelo método $X\alpha$ pode ser colocada como uma série de potências nos números de ocupação n_i , podendo ser desprezados os termos de 3ª ordem em diante. O estado de transição elimina o termo não linear, ao mesmo tempo que considera os efeitos de relaxação dos spins-orbitais.

3.6 - Método de Espalhamento Múltiplo na Aproximação

$X\alpha$ (EM- $X\alpha$)

3.6.1 - Orbitais Moleculares e sua ligação com interações hiperfinas

O estudo do mecanismo responsável pelas ligações químicas em moléculas e sólidos é de importância fundamental em certos problemas de química, física do estado sólido e mesmo de biologia. Assim, a interpretação de dados experimentais de uma molécula ou ion molecular tais como transições óticas, energias de ionização, interações hiperfinas de quadrupolo elétrico ou interação hiperfina magnética precisam da sua função de onda. Como se trata de um problema a muitos corpos ele só é tratado através de modelos aproximados. Deste modo, a investigação teórica deste mecanismo ao longo dos anos levou a proposição de vários modelos: desde os mais limitados e simples, que com o tempo são trocados por outros mais complexos e mais adequados para interpretar os dados experimentais que vão aparecendo, até cálculos autoconsistentes que usam um mínimo de aproximação, e que são de difícil tratamento numérico.

Particularizando, para o nosso caso que tratamos de complexos de elementos de transição, o primeiro modelo proposto considerava a ligação entre os componentes do complexo como devida somente a forças eletrostáticas. O íon central e os ligantes eram considerados como esferas rígidas e impenetráveis. O íon central ora descrito em termos de interações entre cargas pontuais e dipolos, centrados nas esferas rígidas. Embora, este modelo explicasse uma série de fenômenos de química dos complexos, ele não explicava o diamagnetismo de alguns complexos, como é o caso do $[\text{Co}(\text{NH}_3)]^{+3}$, nem tampouco anomalias do número de coordenação, com respeito às formas, como por exemplo, para número de coordenação 4 ter forma planar ou tetraédrica.

Pauling (53) propôs então que para complexos muito estáveis, a ligação entre o íon central e os ligantes fosse considerada totalmente covalente, isto é, cada ligante doava um elétron ao íon central, elétron este que junto com o elétron de smparelhado do ligante formava o par, o que constituía a ligação. A combinação de orbitais do íon central, que podiam receber elétrons era tal, que se formavam orbitais localizados apontados na direção de cada ligante.

Este modelo de Pauling explicou uma série de fenômenos dos complexos no estado fundamental, mas não conseguiu explicar suas propriedades óticas.

A interpretação das propriedades óticas foi feita em parte, através do modelo eletrostático, chamado teoria do Campo Cristalino (54), proposto por Bethe. Neste modelo, embora os ligantes sejam considerados sem estrutura, a estrutura eletrônica do íon central é considerada. O estudo da influência

do campo elétrico produzido pelos ligantes, assumidos como cargas ou dipolos pontuais mostrou a importância do fator simetria nestes complexos. A teoria do Campo Cristalino foi largamente estimulada pela espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica, nos anos 50. Por outro lado, resultados experimentais (55) mais recentes mostraram a necessidade de se considerar a covalência nas ligações entre o íon central e os ligantes, para que o modelo fosse mais realista. A natureza covalente da ligação metal-ligante é evidenciada, em geral, por medidas de interações hiperfinas.

A tentativa de melhorar o modelo do Campo Cristalino incluindo um parâmetro de mistura com as funções dos ligantes nas funções d do íon central foi proposta por Van Vleck (3) em 1935, sendo conhecida como teoria do Campo Ligante. No entanto, os modelos de Campo Cristalino e Campo Ligante não explicam as diferenças nas bandas óticas dos complexos devido aos diferentes ligantes, formando as séries espectroquímica e nefelauxética (56), nem tampouco a existência de bandas muito intensas devido a transições contendo orbitais dos ligantes. Apesar disso, a validade destes dois modelos para resultados não quantitativos é boa, visto que estão baseados nas propriedades de simetria dos complexos.

A descrição da estrutura eletrônica de uma molécula considerando todos os seus átomos constitui a chamada teoria de Orbitais Moleculares (MO). Este método, com diferentes aproximações demonstrou bons resultados na descrição qualitativa ou semi-quantitativa da estrutura eletrônica de complexos(57). Entretanto, além de complicado, ele é custoso em termos compu -

tacionais, quando aplicado a sistemas poliatômicos com muitos elétrons, já que é preciso usar um grande conjunto de funções de base e de se ter de calcular integrais de multicentros.

Uma outra solução para resolver este problema a muitos corpos faz, inicialmente, uma aproximação para o potencial molecular, conhecido como aproximação "muffin-tin". Este tipo de aproximação, anteriormente utilizado em cálculos de bandas com métodos celulares (58), trata de dividir o espaço da molécula em três regiões (atômica, interatômica e extramolécula), considerando diferentes potenciais nestas regiões. Uma aproximação adicional é feita na hamiltoniana Hartree-Fock usada: o potencial de troca local, de Slater (8), no lugar do potencial de troca não local, o que facilita muito nos cálculos. Este método, conhecido como método de espalhamento múltiplo para moléculas, foi desenvolvido por Johnson (59-62), através da sugestão de Slater de juntar aproximação "muffin-tin" ao método da onda espalhada para cristais, com o potencial de troca $X\alpha$.

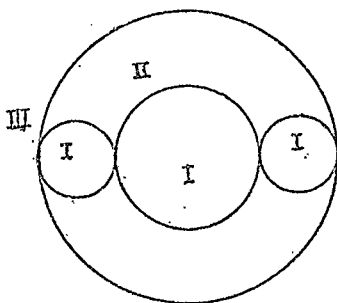
3.6.2 - Formalismo do Método EM- $X\alpha$

Desenvolveremos este formalismo para um aglomerado de átomos, que está geometricamente dividido em três regiões, conforme figura abaixo (fig. 3.6.2.1).

A região atômica, ou seja, região I corresponde a região contida dentro de esferas centradas nos diversos átomos que formam o aglomerado.

A região interatômica, ou seja, região II é aquela localizada entre as esferas que envolvem os átomos e a esfe-

fig. 3.6.2.1



ra que envolve o aglomerado todo ("esfera de fora"). Esta esfera que limita a região II pode ser usada como "esfera de Watson", onde pode ser distribuída uma carga para neutralizar a existente no aglomerado, simulando o efeito do resto do cristal sobre o aglomerado.

A região extramolecular (região III) corresponde a região externa à esfera de fora.

Os raios das esferas que envolvem os centros atômicos são escolhidos normalmente sem que haja superposição de esferas, mas de forma que minimize o volume da região interestérica. Também deve-se levar em conta o tamanho relativo dos diversos íons envolvidos. Entretanto, este é ainda um problema aberto, embora várias sugestões tenham sido feitas, como é o caso da proporcionalidade dos raios iônicos.

O potencial na região II é feito constante, e a média volumétrica dos potenciais ai gerados. Nas regiões I e III o potencial é suposto esféricamente simétrico. Como condição de contorno impõe-se que a função de onda total e sua derivada

meira derivada sejam contínuas nas superfícies das esferas que de finem as regiões I, II e III. Esta aproximação para os potenciais, combinada com o método da onda espalhada para cristais periódicos (65,66), torna possível a resolução numérica das equações de Hartree-Fock em cada região do "muffin-tin", levando em conta as condições de contorno nas superfícies das esferas. A obtenção de orbitais moleculares autoconsistentes ocorre pela repetição de iterações onde funções de onda monoelétrônicas geram novas funções de onda. Desta forma, o problema da molécula consiste na obtenção das soluções monoelétrônicas auto-consistentes da equação a seguir, em cada uma das regiões:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_C(\vec{r}) + V_{X\alpha}(\vec{r}) \right] \Psi(\vec{r}) = e \Psi(\vec{r}) \quad (3.6.2.1)$$

onde $\Psi(\vec{r})$ é o spin-orbital molecular, $V_C(\vec{r})$ é o potencial coulombiano e $V_{X\alpha}(\vec{r})$ é o potencial de troca local $X\alpha$:

$$V_{X\alpha}(\vec{r}) = -3\alpha \left[\frac{3}{8\pi} \sum_i n_i \Psi_i(\vec{r}) \Psi_i(\vec{r}) \right]^{1/3} \quad (3.6.2.2)$$

Para cada região, o potencial médio $\bar{V}(r)$ é tomado como:

$$\left. \begin{aligned} \bar{V}_I(r_I) &= \frac{1}{4\pi} \left\{ \int V(\vec{r}) \sin\theta_I d\theta_I d\phi_I \quad 0 \leq r_I \leq b_a \right. \\ \bar{V}_{III} &= \frac{1}{4\pi} \left\{ \int V(\vec{r}) \sin\theta_{III} d\theta_{III} d\phi_{III} \quad b_{III} \leq r_{III} < \infty \right. \\ \bar{V}_{II}(r_{II}) &= \frac{1}{\Omega_{II}} \left\{ \int \int \int_{\Omega_{II}} V(\vec{r}) d\vec{r} \quad \text{com } V(\vec{r}) = V_C(\vec{r}) + V_{X\alpha}(\vec{r}) \right. \end{aligned} \right\} \quad (3.6.2.3)$$

onde Ω_{II} é o volume da região II,

b_a é o raio da esfera I, cuja posição é \vec{R}_a

e b_b é o raio da esfera que define a região III, cuja posição é \vec{R}_b .

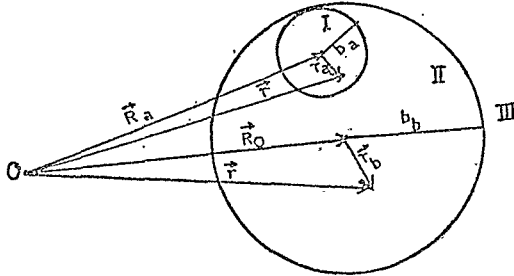


Fig. 3.6.2.2.

Como na região I e III os potenciais são tomados como esfericamente simétricos, usaremos como soluções das funções de onda, uma combinação linear de funções esféricas:

$$\psi_I^a(\vec{r}) = \sum_{\ell, m} C_{\ell m}^a R_{\ell}^a(r_a, \epsilon) Y_{\ell m}(\hat{r}_a) \quad \text{com } \vec{r}_a = \vec{r} - \vec{R}_a \quad (3.6.2.4)$$

$$\psi_{III}(\vec{r}) = \sum_{\ell, m} C_{\ell m} R_{\ell}(r_b, \epsilon) Y_{\ell m}(\hat{r}_b) \quad \text{com } \vec{r}_b = \vec{r} - \vec{R} \quad (3.6.2.5)$$

sendo $C_{\ell m}$ os coeficientes a serem determinados, $R_{\ell}^a(r_a, \epsilon)$ a solução da parte radial da equação de Schrödinger convergente na origem e $R_{\ell}(r_b, \epsilon)$ a solução da parte radial da equação de Schrödinger anulando-se no infinito.

Na região II, a equação de Schrödinger fica:

$$\left[\nabla^2 + \epsilon - \bar{V}_{II} \right] \Psi_{II}(\vec{r}) = 0 \quad (3.6.2.6)$$

com \bar{V}_{II} = potencial constante.

Neste caso é possível ter orbitais tais que:

$$\epsilon > \bar{V}_{II} \quad \text{ou} \quad \epsilon < \bar{V}_{II}$$

Para $\epsilon > \bar{V}_{II}$:

A equação (3.5.2.6) fica:

$$\left[\frac{1}{2} \nabla^2 + K^2 \right] \Psi_{II}(\vec{r}) = 0 \quad \text{para} \quad K^2 = \epsilon - \bar{V}_{II} > 0 \quad (3.6.2.7)$$

A solução é obtida através de função de Green:

$$\left[\frac{1}{2} \nabla^2 + K^2 \right] G(\vec{r}, \vec{r}') = -\delta(\vec{r} - \vec{r}')$$

cuja solução é:

$$G(\vec{r}, \vec{r}') = A \frac{e^{iK|\vec{r}-\vec{r}'|}}{4\pi|\vec{r}-\vec{r}'|} + B \frac{e^{-iK|\vec{r}-\vec{r}'|}}{4\pi|\vec{r}-\vec{r}'|} \quad (3.6.2.8)$$

Considerando $A = B = 1$ a função de Green é estacionária, ou seja,

$$G(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{\cos K|\vec{r}-\vec{r}'|}{4\pi|\vec{r}-\vec{r}'|} \quad (3.6.2.9)$$

Logo:

$$\Psi_{II}(\vec{r}) = \int_{S'} \left[G(\vec{r}, \vec{r}') \frac{\partial}{\partial n} \Psi_{II}(\vec{r}') - \Psi_{II}(\vec{r}') \frac{\partial}{\partial n} G(\vec{r}, \vec{r}') \right] dS'$$

onde $\frac{\partial}{\partial n^r}$ é a derivada normal à superfície S.

Usando a expansão em harmônicos esféricos, temos

$$\psi_{II}(\vec{r}) = \sum_{p=0}^N \sum_{\ell, m} A_{\ell m}^p f_{\ell}^p(Kr_a) Y_{\ell m}(\hat{r}_a) \quad (3.6.2.10)$$

com

$$f_{\ell}^p(Kr_a) = j_{\ell}(Kr_b) \quad \text{para } p=0$$

$$f_{\ell}^p(Kr_a) = n_{\ell}(Kr_b) \quad \text{para } p \neq 0$$

$$A_{\ell m}^0 = Kb_B^2 [\bar{u}_{\ell}^0(b_b, \epsilon) u_{\ell}(Kb_b)] C_{\ell m}^0 \quad (p=0)$$

$$A_{\ell m}^p = Kb_a^2 [\bar{j}_{\ell}(Kb_a); u_{\ell}^p(b_a, \epsilon)] C_{\ell m}^p \quad (p \neq 0)$$

onde j_{ℓ} e n_{ℓ} são funções esféricas de Bessel e Neumann, respectivamente, de ordem ℓ ; N é o número de esferas, incluindo a esfera externa e os colchetes dos $A_{\ell m}$ são Wronskianos.

Para o caso de $\bar{V}_{II} < \epsilon$ chegamos à equação análoga de (3.6.2.8), para $K^2 = \bar{V}_{II} - \epsilon > 0$.

Neste caso, substituímos K por iK e para a função de Green estacionária:

$$G(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{e^{-K|\vec{r}-\vec{r}'|}}{4\pi|\vec{r}-\vec{r}'|}$$

obtemos a função de onda na região II,

$$\psi_{II}(\vec{r}) = \sum_{p=0}^N \sum_{\ell, m} B_{\ell m}^p f_{\ell}^p(Kr_a) Y_{\ell m}(\hat{r}_a) \quad (3.6.2.11)$$

com $f_{\ell}^D(Kr_a) = i_{\ell}(Kr_a)$ para $p=0$

$f_{\ell}^D(Kr_a) = K_{\ell}^{(1)}(Kr_a)$ para $p \neq 0$

$B_{\ell m}^0 = i^{\ell} A_{\ell m}^0 = (-1)^{\ell+1} K b_b^2 \left[u_{\ell}^0(b_b, \varepsilon), K_{\ell}^{(1)}(K b_b) \right] C_{\ell m}^0$

$B_{\ell m}^D = i^{\ell+1} A_{\ell m}^D = (-1)^{\ell+1} K b_a^2 \left[i_{\ell}(K b_a), u_{\ell}^D(b_a, \varepsilon) \right] C_{\ell m}^D$

Nas expressões acima i_{ℓ} e $K_{\ell}^{(1)}$ são, respectivamente, as funções esféricas modificadas de Bessel e Hankel de 1ª ordem.

Uma vez obtida a função de onda nas regiões I, II e III é preciso impor a continuidade de cada $\Psi(\vec{r})$ e da sua derivada nas superfícies de todas as esferas. Para tanto, devemos determinar os coeficientes das expansões, igualando-se as derivadas logarítmicas da função na região II e da função dentro de cada esfera, sobre a sua superfície. Como as expansões dadas pelas eqs. (3.5.2.10) e (3.5.2.11) foram feitas ao redor de diversos núcleos atômicos é preciso transformar esta função de onda multicentro na região II, em termos de coordenadas medidas em relação a esfera que está sendo usada. Isto pode ser feito formalmente, o que leva a obtenção das equações seculares do problema. No caso em que $\varepsilon < V_{II}$, obtêm-se:

$$\sum_{\ell, p, m} \left[\begin{matrix} -1 \\ \ell m \end{matrix} \delta_{pq} \delta_{\ell\ell'} \delta_{mm'} - (1 - \delta_{pq}) G_{\ell m}^{pq} \right]_{\ell' m'} A_{\ell' m'}^p = 0 \tag{3.6.2.12}$$

com:

$$G_{\ell'm'}^{pq} = 4\pi \sum_L (i)^{\ell'+L-\ell} I_L(\ell'm'|\ell m) Y_{L,m'-m}(\hat{R}_{pq}) n_L(KR_{pq})$$

para p ou q ≠ 0 (3.6.2.13)

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 (3.6.2.14)

$$I_L(\ell'm'|\ell m) = \int d\Omega Y_{\ell',m'}^*(\hat{r}) Y_{L,m'-m}(\hat{r}) Y_{\ell m}(\hat{r}) \quad (3.6.2.15)$$

$$t_{o\ell m}(\varepsilon) = \frac{[u_\ell^0(b_0, \varepsilon), n_\ell(Kb_0)]}{[j_\ell(Kb_0), u_\ell^0(b_0, \varepsilon)]}$$

$$t_{q\ell m}(\varepsilon) = \frac{[u_\ell^q(b_q, \varepsilon), j_\ell(Kb_q)]}{[n_\ell(Kb_q), u_\ell^q(b_q, \varepsilon)]} \quad \text{para } q \neq 0$$

A condição para que o conjunto de equações seculares (3.6.2.12) tenha solução não trivial é que o determinante secular seja nulo, ou seja:

$$\det \begin{bmatrix} t_{q\ell m}^{-1} & \delta_{pq} & \delta_{\ell\ell'} & \delta_{mm'} & -(1-\delta_{pq}) G_{\ell'm'}^{pq} \\ & & & & \end{bmatrix} = 0 \quad (3.6.2.16)$$

A observação das equações (3.6.2.12) mostra que a dependência na natureza física do íon ou átomo está no termo $t_{q\ell m}(\varepsilon)$, obtido através de $u_\ell^q(b_q, \varepsilon)$, que é a solução da equação de Schrödinger monoelétrica radial. A resolução do determinante secular (eq. (3.6.2.16)) é feita atribuindo-se um valor para a energia ε , com o qual se integra numericamente a equação radial nas regiões I e III, obtendo-se as funções radiais nestas

regiões com as quais se calcula $t_{q\ell m}$. Os valores de ϵ que anulam o determinante secular são as energias monoelétrônicas que se procura. Colocando os fatores $t_{q\ell m}$ e $G_{\ell m}^{pq}$ nas equações seculares, teremos as funções de onda. Com este conjunto de spin-orbitais, calcula-se um novo $V(\vec{r})$ e as médias necessárias para obtenção do potencial nas regiões do "muffin-tin". O processo se repete, até que o potencial se torne auto-consistente. O que se usa na prática para potencial inicial é a superposição, em cada ponto das densidades obtidas de cálculos atômicos HF.

No cálculo do determinante da equação (3.6.2.16) temos os índices p e q tomando os valores correspondentes a todos os centros atômicos e à esfera externa enquanto que o maior valor do momento angular ℓ utilizado depende da simetria do aglomerado e dos centros atômicos. Entretanto, a equação (3.6.2.16) não pode ser resolvida diretamente o que nos leva a obter, por interpretação, os zeros deste determinante, cujos valores são calculados para várias energias ϵ . Cada valor ϵ_i calculado permite a obtenção das autofunções para cada região, a partir das quais obtemos as densidades de carga. Com isto, podemos obter os potenciais coulombianos em cada região, e, usando a aproximação $X\alpha$ para o termo de troca, calcular a média esférica do potencial nas regiões I e III, bem como a média volumétrica na região II.

A repetição do processo de cálculo é feita até conseguir a autoconsistência. O número de componentes de momento angular ℓ necessário para obter a convergência das energias, na prática, é pequeno: bastam duas ou três ondas parciais para átomo ($\ell=0,1,2$) em casos de complexos com metais de transição.

O determinante dado pela eq. (3.6.2.16) pode ser simplificado se utilizarmos a simetria do sistema estudado, fazendo a expansão da função de onda em termos de combinações lineares que se transformam como bases das várias representações irredutíveis do grupo de simetria a que pertence o aglomerado.

3.7 - Comentários Sobre o Método EM- $X\alpha$

Grande parte dos trabalhos em cálculos de estrutura eletrônica de moléculas poliatômicas ou complexos em sólidos, baseados em teorias ab initio, tem utilizado o método LCAO-MO no esquema Hartree-Fock.

Torna-se importante, então, uma comparação entre estes dois métodos. Assim, uma vantagem do método EM- $X\alpha$ em relação ao LCAO-MO é que o primeiro gasta muito menos tempo de computador que este, ou seja, é mais rápido da ordem de cem a mil vezes que o método LCAO-MO. Uma outra vantagem é a utilização do conceito de estado de transição juntamente com o método $X\alpha$ facilitando os cálculos das energias de excitação e ionização.

As estruturas eletrônicas e as propriedades magnéticas e óticas de moléculas e cristais contendo elétrons desemparelhados podem ser entendidas através do mecanismo de polarização de camadas internas, que é levado em consideração quando se utiliza a aproximação $X\alpha$ para o potencial de troca. Entretanto, uma das desvantagens do método EM- $X\alpha$ é que a mudança do termo de potencial de troca não local pela aproximação $X\alpha$ torna pouco precisa a avaliação de observáveis que dependem mui

to deste termo, como é o caso das interações hiperfinas. Entretanto, não se sabe bem a imprecisão causada quando do uso da aproximação $X\alpha$ juntamente com o esquema "muffin-tin", já que este último envolve a determinação de raios das esferas semi-empiricamente. É preciso, pois, ter o cuidado de se escolher um esquema "muffin-tin" que reproduza bem os valores de outras observáveis medidas experimentalmente.

CAPÍTULO 4CÁLCULOS EXECUTADOS E RESULTADOS

Neste capítulo apresentamos a série de resultados que compõem o estudo teórico dos parâmetros hiperfinos $\rho(0)$ e $\langle r^{-3} \rangle$ de vários elementos de transição e de estrutura eletrônica do complexo FeO_4^{2-} , ou seja:

a) efeito do potencial de troca local nos parâmetros de interações hiperfinas $\rho(0)$ e $\langle r^{-3} \rangle$ (67);

b) estudo do íon FeO_4^{2-} : estrutura eletrônica e interações hiperfinas (68);

c) configuração eletrônica e interação de quadrupolo nuclear em elementos de transição pesados (69).

4.1 - Efeito do potencial de troca local nos parâmetros de interações hiperfinas $\rho(0)$ e $\langle r^{-3} \rangle$

4.1.1 - Introdução

Como vimos no capítulo 3 (eq. 3.5.7), o potencial de troca local obtido pela aplicação do método Hartree-Fock (HF), conforme sugestão de Slater (40), é:

$$V_{xt}(t) = -6 \left[\frac{3}{4\pi} \rho_t(t)(u) \right]^{1/3} \quad (4.1.1.1)$$

onde $\rho_{\uparrow(\downarrow)}(u) = \sum_{i\uparrow(\downarrow)} n_i \Psi_i^*(u) \Psi_i(u)$, sendo n_i o número de ocupação do spin-orbital Ψ_i . Entretanto, se para obter o potencial de troca local se usar primeiro a aproximação do elétron livre e depois aplicar o método variacional o resultado fica modificado pela multiplicação de uma constante ($=2/3$), o que levou Slater a sugerir um parâmetro α multiplicativo desse potencial (8) tal que:

$$V_{X\alpha\uparrow(\downarrow)} = -6\alpha \left[\frac{3}{4\pi} \rho_{\uparrow(\downarrow)}(u) \right]^{1/3} \quad (4.1.1.2)$$

Este potencial de troca local é conhecido como potencial $X\alpha$.

A simplificação decorrente do uso destes dois potenciais (eqs. 4.1.1.1 e 4.1.1.2) para cálculos de estrutura eletrônica de átomos, moléculas e sólidos é muito grande. Por outro lado, sabemos que o uso do potencial de troca local produz funções de onda monoelétrônicas mais pobres do que um cálculo Hartree-Fock usando potencial de troca não local, embora ainda não se tenha estudos sistemáticos do efeito desta aproximação sobre parâmetros tão sensíveis como os envolvidos nas interações hiperfinas. O nosso interesse é o estudo de interações hiperfinas como Deslocamento Isomérico Mössbauer (D.I.) e Desdobramento Quadrupolar (Δ) de elementos de transição. Como já vimos (eq. 2.3.1.8) o Deslocamento Isomérico é proporcional a densidade eletrônica total sobre o núcleo atômico:

$$\rho(0) = \sum_{ns} N_{ns} |\Psi(0)|^2 \quad (4.1.1.3)$$

onde o somatório sô inclui funções de onda s, não relativísticas, com ocupação N_{ns} e n é o número quântico principal. O Desdobramento Quadrupolar é proporcional aos valores médios $\langle r^{-3} \rangle$ calculados sobre funções de onda eletrônicas que apresentam distorções ao redor do núcleo.

O parâmetro nuclear que contém as propriedades da distribuição de carga nuclear é a constante de proporcionalidade entre as diferenças em $\rho(0)$ e as diferenças nos valores dos D.I. dos respectivos ions, podendo, pois, ser determinado aproximadamente, relacionando-se cálculos de $\rho(0)$, com os valores experimentais dos D.I. (71). Para o caso de átomos livres existem cálculos, relativísticos e não relativísticos, feitos com potencial de troca local que permitiram relacionar valores de D.I. e de $\rho(0)$ (70); esta correlação é aproximadamente válida para o caso de compostos iônicos, em que é válido considerar a função de onda de um ion livre para o elemento de transição. É importante conhecer o efeito da aproximação do potencial de troca local na determinação de diferenças em $\rho(0)$, também porque este tipo de aproximação é comumente usada no estudo teórico do D.I. de ions complexos de metais de transição (72, 73) que são tratados como agrupamento molecular, através do método de espalhamento múltiplo $X\alpha$ (59). Já o parâmetro $\langle r^{-3} \rangle$ que influi no desdobramento quadrupolar, é muito sensível às aproximações usadas nas funções de onda. Existem alguns cálculos de $\langle r^{-3} \rangle$ feitos para átomos livres (74) e para agrupamento molecular (73) com o potencial de troca de Slater, relacionando-os com as interações hiperfinas.

O nosso trabalho consiste em uma investigação do

efeito do potencial de troca local sobre as diferenças em $\rho(0)$ e nos valores de $\langle r^{-3} \rangle$ para ions livres de alguns elementos de transição em várias configurações. Fizemos cálculos não-relativísticos e não usamos correção de Latter (47) (vide 3.5) para o potencial atômico. Como os cálculos são com aproximação não relativística, multiplicamos os valores de $\rho(0)$ pelo fator de correção relativística de Shirley (28), (vide eq. 2.3.1.8).

Nós obtivemos valores de $\rho(0)$ para ions livres de Rutênio para as configurações $4d^n$, usando o método Hartree - Fock com o potencial de troca $X\alpha$. Variamos o parâmetro α , a saber: $\alpha=1$, $\alpha=0.9$ e $\alpha=0.7$; este último é o valor de Schwarz (50) (vide 3.4) para os elementos de transição de 2º período (8).

Fizemos também cálculos para o ion Ru com as mesmas configurações $4d^n$ usando o método Hartree-Fock, através do programa de Froese-Fischer(76).

Para melhor comparar os resultados dos dois métodos de cálculos de $\rho(0)$ fizemos um gráfico (figura 4.1.1.1) da densidade eletrônica total sobre o núcleo (multiplicada pelo fator de correlação relativístico para o Ru, que é 1.92 (28) contra o número de elétrons $4d$ para as configurações $4d^n$.

Para o caso de átomos ligados espera-se que os orbitais s mais externos estejam parcialmente ocupados, o que daria uma contribuição direta aos valores de $\rho(0)$. Como estamos interessados no estudo de D.I. em moléculas, consideramos este efeito de covalência de uma maneira aproximada. O que fizemos foi considerar configurações para os ions livres da forma $nd^x(n+1)s^y$, onde x e y são populações, respectivamente, dos orbitais nd e $(n+1)s$ na molécula. Os valores destas populações po

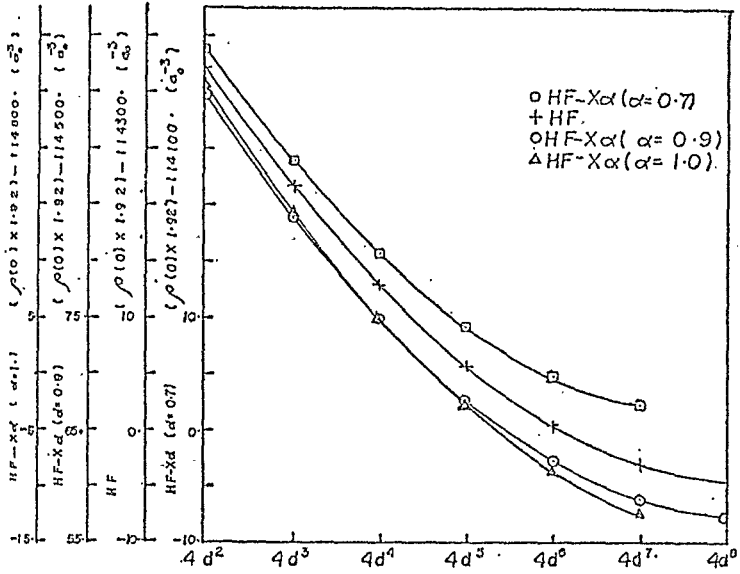


Figura 4.1.1.i - Valores da densidade eletrônica total sobre o núcleo (com correção relativística) para ions de Ru nas configurações $4d^n$.

dem ser estimados através de cálculos de orbitais moleculares.

4.1.2 - Resultados e Discussões

Como vemos na fig. (4.1.1:1) os valores absolutos de $\rho(0)$ obtidos pelos métodos HF e HF- $X\alpha$ diferem consideravelmente mas as diferenças em $\rho(0)$ para as diferentes configurações, que é o mais relevante para o D.I., são razoavelmente boas. O melhor valor de α em relação aos resultados obtidos pelo método HF é de $\alpha=0.9$. Para $\alpha=1.0$ obtemos uma curva muito inclinada enquanto que para $\alpha=0.7$ ocorre o oposto.

Obtivemos resultados de $\rho(0)$ para configurações $4d^6 5s^x$ do Rutênio com x variando de 0.0 até 0.5, para os valores de $\alpha=0.7$ e $\alpha=0.9$. Estes resultados estão colocados na figura (4.1.1.2) onde temos a densidade total eletrônica no núcleo $\rho(0)$ contra a fração x de elétrons $5s$, para os dois valores de α , assim como o resultado comparativo obtido pelo método Hartree-Fock.

O que se observa é que o método Hartree-Fock com o potencial de troca $X\alpha$ produz curvas que são mais inclinadas que a curva obtida pelo método H-F., sendo que o valor $\alpha = 0.7$ dá a melhor concordância em relação a este método. Isto significa que com o uso do potencial $X\alpha$ os valores de $\rho(0)$ crescem mais rapidamente com o aumento da ocupação do orbital $5s$. É preciso lembrar também que o potencial atômico $X\alpha$ não tem comportamento correto a grandes distâncias do núcleo (14), o que poderia influenciar mais os orbitais mais externos, que são mais difusos. A aplicação do corte de Latter (47) para o potencial a-

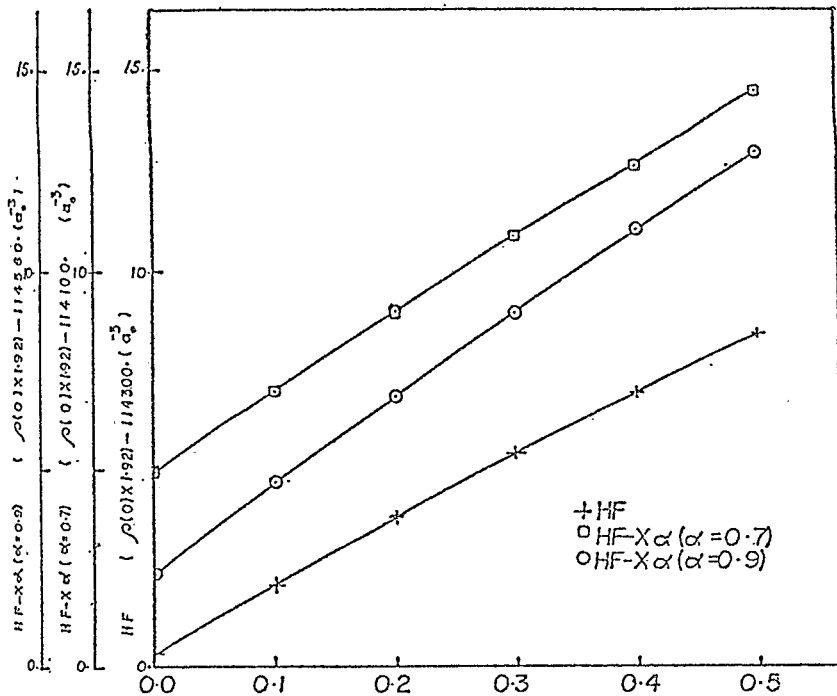


Figura 4.1.1.2 - Densidade eletrônica total sobre o núcleo para a fração de elétrons 5s no Ru com configurações $4d^6 5s^x$

tômico melhora para os orbitais mais externos. Entretanto, este potencial não pode ser obtido variacionalmente através de uma expressão estatística da energia total, o que o torna vulnerável a críticas..

Quanto aos valores de $\langle r^{-3} \rangle$ para os orbitais p e d do Ferro com configurações $3d^n 4s^1 4p^1$ e do estado fundamental $3d^6 4s^2$, para valores de $\alpha=2/3$, $\alpha=0.7$ e $\alpha=1.0$. Estes valores, obtidos pelos métodos Hartree-Fock e Hartree-Fock- $X\alpha$, estão na tabela (4.1.1.1). Analogamente, a tabela (4.1.1.2) contém os valores de $\langle r^{-3} \rangle$ para os orbitais p, d e f do Iridio nas configurações $5d^7 6s^1 6p^1$, $5d^5 6s^1 6p^1$ e $5d^7 6s^2$, calculados pelo método Hartree-Fock- $X\alpha$. Os dados da tabela que foram calculados pelo método Hartree-Fock, usados para comparação, foram obtidos por Panek e Perlow (77).

A observação dos dados destas duas tabelas mostra que o comportamento para os valores de $\langle r^{-3} \rangle$ de cada orbital nas diferentes configurações do Fe e Ir é o mesmo tanto nos métodos Hartree-Fock como no Hartree-Fock- $X\alpha$. Entretanto, os valores absolutos mostram grandes discrepâncias entre os dois métodos, sendo que os valores obtidos para $\alpha=1.0$ pelo método HF- $X\alpha$ são sistematicamente maiores que aqueles do método HF. Notamos que existe melhor concordância de resultados para valores de α menores, em particular, o melhor valor para estes casos que estudamos é $\alpha=2/3$. Observamos, também, que os valores de $\langle r^{-3} \rangle$ para os orbitais d e f concordam melhor com os correspondentes valores obtidos pelo método Hartree-Fock, que os valores de $\langle r^{-3} \rangle$ para os orbitais p, mesmo para valores mais baixos de α . As maiores discrepâncias ocorrem com os orbitais p mais ex-

ternos, o que mostra que o potencial de troca local não é boa a aproximação para os elétrons menos ligados.

4.2 - Estudo do Ion Ferrato (FeO_4^{2-}): Estrutura Eletrônica e Interações Hiperfinas

4.2.1 - Introdução

A escolha do ion ferrato para este estudo das interações hiperfinas Mössbauer de complexos de elementos de transição, através dos métodos de Orbitais Moleculares se deve ao fato dele apresentar características especiais. Sua simetria é aproximadamente tetraédrica e o átomo de Fe central está formalmente no estado de oxidação anômalo + 6. O deslocamento isomérico dos ferratos, medidos por espectroscopia Mössbauer são os mais baixos de todos os compostos de Fe (80). Medidas de RPE (81) e de transições óticas (82) indicam um estado fundamental 3A_2 tendo dois elétrons no último orbital e ocupado. O Campo Hiperfino Magnético medido no núcleo do Fe (83,84), através de espectroscopia Mössbauer só possui contribuição do termo de contato de Fermi, uma vez que as contribuições dos termos dipolar e orbital são nulas devido ao estado fundamental e^2 .

Calculamos a estrutura eletrônica do FeO_4^{2-} aplicando o método de campo auto-consistente, de Johnson e Slater (59, 62), de Espalhamento Múltiplo na aproximação $X\alpha$ (EM- $X\alpha$), com e sem polarização de spin. Os níveis de energia e as funções de onda monoelétrônicos, que se obtêm, permitem calcular as energias de ionização, de transições eletrônicas e as densidades ele-

trônica e de spin no núcleo do Fe. São estas densidades que permitem interpretar as interações hiperfinas, isto é, Deslocamento Isomérico Mössbauer e Campo Magnético Hiperfino, podendo-se relacioná-las com a ligação química.

4.2.2 - Detalhes de Cálculos

Utilizamos o método EM-X α na versão com esferas "muffin-tin" tangentes, ou seja, assumimos a esfera do Fe tangente às esferas dos oxigênios. A esfera de Watson, que limita a região do agrupamento molecular ("cluster") da região exterior, é tangente às esferas do oxigênio. Distribuímos, também uma carga de +2 em sua superfície para estabilizar a carga do agrupamento ("cluster").

Como os estudos cristalográficos de Raios-X de ferratos (78) que conhecemos não determinassem as distâncias interatômicas, nós consideramos a distância Fe-O como a distância Mn-O no K_2MnO_4 (79), que é de 1.65 Å. Acreditamos que estas duas distâncias não são muito diferentes. Para obter os raios "muffin-tin" do Fe e do oxigênio determinamos a razão entre as distâncias em relação aos núcleos, tais que os potenciais atômicos do Fe e do oxigênio fossem iguais. Usamos 2.000 u.a. e 1.117 u.a. (u.a. = unidades atômicas) para os raios "muffin-tin" do Fe e do oxigênio, respectivamente.

Para a expansão das funções de onda usamos os harmônicos esféricos até $l=4$ para o Fe e $l=2$ para os oxigênios. A auto-consistência nos níveis de energia foi acima de 10^{-4} Ry em todos os casos. Todos os caroços atômicos sofreram relaxa -

mento nos níveis. Usamos os parâmetros de potencial de troca de Schwarz (50), que são $\alpha=0.71$ para o Fe e $\alpha=0.74447$ para o oxigênio; na região interesferas assumimos $\alpha=0.737$ enquanto na região exterior foi $\alpha=0.74447$.

4.2.3 - Resultados

4.2.3.1 - Níveis de energia

Os cálculos com o estado fundamental do FeO_4^{2-} na simetria T_d , com e sem polarização de spin determinaram os níveis de energia monoelétrônicos, que estão colocados na figura 4.2.3.1.1. A tabela 4.2.3.1.1 mostra os níveis de energia e suas respectivas distribuições de carga nas esferas "muffin-tin" para o cálculo com polarização de spin. Para fins de comparação, esta tabela contém também as posições dos picos obtidos por espectro fotoelétrônico de Raios X (85) na região de valência do FeO_4^{2-} . Para comparar com estes valores experimentais de energias de ionização calculamos as energias dos orbitais nos estados de transição (8), considerando o efeito de relaxamento dos níveis (vide 3.4). O estado de transição é obtido de um cálculo de campo auto-consistente para uma configuração em que se removeu meio elétron do orbital considerado. Para o caso dos ions VO_4^{3-} e CrO_4^{2-} , que são similares ao ion ferrato, as energias de ligação calculadas (86) desta forma diferem muito pouco das energias dos orbitais. Por isso, só consideramos estas energias dos orbitais, com a exceção dos níveis 3s do Fe, para os quais calculamos o estado de transição pois queríamos deter-

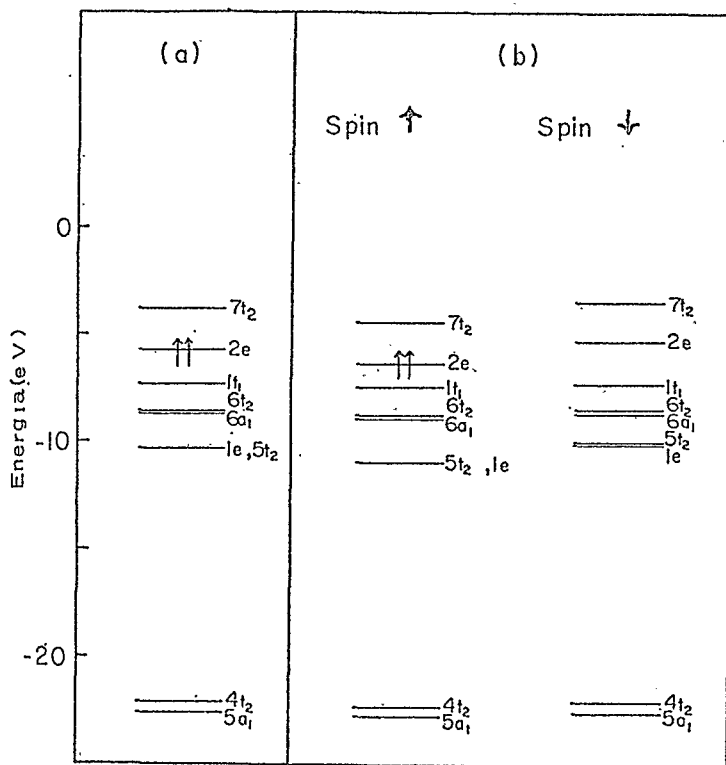


Figura 4.2.3.1.1 - Diagrama de energias dos orbitais de valência para o ferrato, obtido por cálculos:
 a) sem polarização de spin e b) com polarização de spin

Tabela 4.2.3.1.1

Orbital	Energia(-e) (eV)	Distribuição de cargas				Energias de Ionização Experimentais (eV)
		Fe	0 cada	Fora ^b	Int ^b	
1a ₁ ↑(Fe 1s)	6928.65	1	-	-	-	
1a ₁ ↑(Fe 1s)	6928.64	1	-	-	-	
2a ₁ ↑(Fe 2s)	807.16	1	-	-	-	
2a ₁ ↑(Fe 2s)	806.10	1	-	-	-	
1t ₂ ↑(Fe 2p)	698.02	1	-	-	-	
1t ₂ ↑(Fe 2p)	697.21	1	-	-	-	
3a ₁ ↑(0 1s)	511.68	-	1	-	-	
3a ₁ ↑(0 1s)	511.54	-	1	-	-	
2t ₂ ↑(0 1s)	511.68	-	1	-	-	
2t ₂ ↑(0 1s)	511.54	-	1	-	-	
4a ₁ ↑(Fe 3s)	92.91(96.09) ^d	0.997	0	0	0.003	101.4
4a ₁ ↑(Fe 3s)	90.81(94.74) ^d	0.997	0	0	0.003	96.2
3t ₂ ↑(Fe 3p)	61.01	0.990	0	0	0.008	58
3t ₂ ↑(Fe 3p)	58.98	0.989	0	0	0.009	
5a ₁ ↑	22.75	0.051	0.140	0.054	0.336	22.5 (broad)
5a ₁ ↑	22.47	0.050	0.139	0.055	0.337	
4t ₂ ↑	22.29	0.058	0.146	0.054	0.305	
4t ₂ ↑	21.98	0.054	0.146	0.055	0.307	

cont.

$5t_2^+$	10.92	0.533	0.057	0.052	0.181	3.5 - 8
$1e^+$	10.92	0.529	0.048	0.027	0.254	
$1e^+$	10.00	0.375	0.067	0.040	0.317	
$5t_2^+$	9.95	0.421	0.071	0.064	0.252	
$6a_1^+$	8.89	0.116	0.125	0.117	0.267	
$6t_2^+$	8.73	0.057	0.118	0.090	0.381	
$6a_1^+$	8.57	0.113	0.125	0.120	0.269	
$6t_2^+$	8.42	0.075	0.118	0.094	0.358	
$1t_1^+$	7.43	0.007	0.144	0.068	0.350	
$1t_1^+$	7.17	0.007	0.143	0.070	0.352	
$2e^e$	6.29	0.417	0.080	0.055	0.208	
$2e^+$	5.17	0.560	0.060	0.045	0.155	
$7t_2^+$	4.39	0.384	0.095	0.067	0.169	
$7t_2^+$	3.39	0.463	0.080	0.057	0.162	

Tabela 4.2.3.1.1 - Energias dos orbitais, distribuição de carga e energias de ionização do FeO_4^{2-}

(a) em fração de elétron

(b) fora: região fora da esfera, int: região interesfera

(c) obtida da ref (85)

(d) cálculo usando estado de transição

(e) último orbital ocupado com 2 elétrons

minar este desdobramento do nível $3s^*$.

Observamos que a concordância entre valores teóricos e experimentais é boa. Também observamos que as energias dos níveis de valência são mais baixas que as energias de ionização medidas. Entretanto, a largura calculada desta "banda" de valência mais externa concorda com a obtida experimentalmente.

O espectro eletrônico do FeO_4^{2-} já foi muito estudado (82, 88, 89). De Michelis et al (89) calculou teoricamente as transições eletrônicas usando um método de orbitais moleculares semi-empírico, enquanto que Rauk et al (90) utilizaram o método variacional discreto de orbitais moleculares. Nós calculamos as transições eletrônicas de mais baixa energia usando o conceito de estado de transição (8) com polarização de spin. Como já dissemos antes, fizemos um cálculo auto-consistente numa configuração obtida de quando se transfere meio elétron de um orbital para o outro orbital envolvido na transição. O estado fundamental do FeO_4^{2-} é 3A_2 e as únicas transições permitidas de spin e dipolar elétrica são para o estado 3T_1 . No modelo molecular eletrônico as energias obtidas para as transições permitidas por spin são definidas com as diferenças entre a energia média dos tripletes correspondentes a cada configuração excitada e a energia do estado 3A_2 .

As energias de transições eletrônicas observadas (89) e as calculadas por nós do ion ferrato estão na tabela 4.2.3.1.2. Concordamos também com De Michelis et al (89) quanto às designações das bandas. Com exceção da primeira transição ($2e \rightarrow 7t_2 \uparrow$), que é do tipo campo cristalino entre orbitais moleculares com a maior contribuição vinda do orbital $3d$ do Fe, as

Banda Máxima Medida (eV) (a)	Energias de transição Calculadas (eV)	Transições Atribuídas
1.59	1.89	$2e\uparrow \rightarrow 7t_{2\uparrow}$
2.20 (ombro)	2.07	$1t_{1\downarrow} + 2e\uparrow$
2.43.	3.11	$1t_{1\uparrow} + 7t_{2\downarrow}$
	3.32	$6t_{2\uparrow} + 2e\downarrow$
	3.85	$1t_{1\downarrow} + 7t_{2\uparrow}$
> 5.5.	4.39	$6t_{2\uparrow} + 7t_{2\uparrow}$
	5.09	$6t_{2\uparrow} + 7t_{2\downarrow}$

Tabela 4.2.3.1.2 - Energias das transições eletrônicas calculadas e medidas experimentalmente no FeO_4^{2-}

a) obtida da ref. (89)

outras são todas de transferência de carga. As configurações ex citadas contêm o estado 3T_1 (89,90). A concordância entre os valores experimentais e teóricos é boa.

4.2.3.2 - D.I. e Campo hiperfino de contato

Como sabemos, o estudo teórico das interações hi perfinas requer o uso de funções de onda bastante precisas. Apesar de certas desvantagens, o método EM-X α é conhecido como um dos mais potentes métodos para investigar a estrutura eletrônica de complexos de metais de transição. A aproximação "muffin-tin" para o potencial molecular é uma de suas principais falhas, já que não é possível determinar "a priori" o melhor esquema "muffin-tin" e sabendo que a variação dos raios "muffin-tin" leva a mudanças nos parâmetros estudados por este método, como observamos nos testes de cálculos feitos (vide 4.2.2). Além disso, a aproximação "muffin-tin" não permite levar em conta a parte não esférica do potencial em torno de cada átomo, o que, em alguns casos, pode representar um erro significativo. Discutiremos o D.I. e o Campo Hiperfino de Contato do ion ferrato dentro dos limites da estrutura eletrônica que calculamos. Entretanto, confiamos que o esquema "muffin-tin" escolhido por nós dê um quadro suficientemente coerente da estrutura eletrônica do ion ferrato que permita retirar informações, ainda que qualitativas, sobre as interações hiperfinas.

Como vimos no capítulo 2 (eq. 2.3.1.8) a definição do D.I. é:

Densidade eletrônica $ \psi(o) ^2$ no núcleo do Fe ^(a) (a.u.)	Densidade de spin χ no núcleo do Fe ^(b) (a.u.)
	1a ₁ (Fe1s) - 0.28
	2a ₁ (Fe2s) -10.05
4a ₁ (Fe3s) 141.17	4a ₁ (Fe3s) + 6.37
5a ₁ 2.12	5a ₁ + 0.10
6a ₁ 5.37	6a ₁ + 0.54
Total valence 148.66	Total χ : - 3.31
	H _C (in kG): - 139

Tabela 4.2.3.2.1 - Densidade eletrônica e de spin sobre o núcleo do Fe no ferrato.

a) $|\psi(o)|^2 = \sum_i \left[|\phi_{\uparrow}^i(o)|^2 + |\phi_{\downarrow}^i(o)|^2 \right]$ onde ϕ^i é um orbital ocupado com simetria a₁, somente para orbitais de valência.

b) $\chi = \sum_i 4\pi \left[|\phi_{\uparrow}^i(o)|^2 - |\phi_{\downarrow}^i(o)|^2 \right]$ onde ϕ^i é um orbital ocupado que tem simetria a₁.

$$\begin{aligned} \text{D.I.} &= \frac{2}{3} \pi Z e^2 S(Z) \Delta \langle r^2 \rangle \left[|\Psi(0)|_A^2 - |\Psi(0)|_S^2 \right] = \\ &= A \left[|\Psi(0)|_A^2 - |\Psi(0)|_S^2 \right] \end{aligned}$$

A tabela 4.2.3.2.1 mostra as contribuições de $|\Psi(0)|^2$ total e individual dos diferentes orbitais de valência, nos esquemas com e sem polarização de spin. O que se observa é que os resultados obtidos com polarização de spin são praticamente os mesmos que os sem polarização de spin.

Cálculos de $|\Psi(0)|^2$ feitos com o método EM-X α para complexos covalentes e iônicos de Fe, como $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{FeF}_6]^{3-}$, $[\text{FeF}_6]^{4-}$, $[\text{FeF}_6]^{5-}$ foram relacionados com valores de D.I. (72; 91, 92). A figura 4.2.3.2.1 mostra os valores de $|\Psi(0)|^2$ (sem as contribuições dos orbitais 1s e 2s) versus os valores de D.I. destes compostos acima, na qual acrescentamos os valores referentes ao íon ferrato. Obtivemos uma tangente à reta de valor -0.29 em boa concordância com o valor -0.27 (72) obtido anteriormente, tendo em conta as aproximações usadas. Concluimos que o ferrato se relaciona bem com os outros complexos, tendo o menor valor do D.I. para o mais alto valor de $|\Psi(0)|^2$ da série destes complexos de Fe.

Medidas feitas através de espectroscopia Mössbauer do campo hiperfino no núcleo de Fe do íon ferrato (83), que é paramagnético, deram 175 KG. Este valor concorda bem com os baixos valores encontrados em outros ferratos magneticamente ordenados (84). Este campo hiperfino, para o caso do ferrato na configuração e^2 corresponde só a parte do campo hiperfino de contato, já que as contribuições dipolares e de spin são nulas.

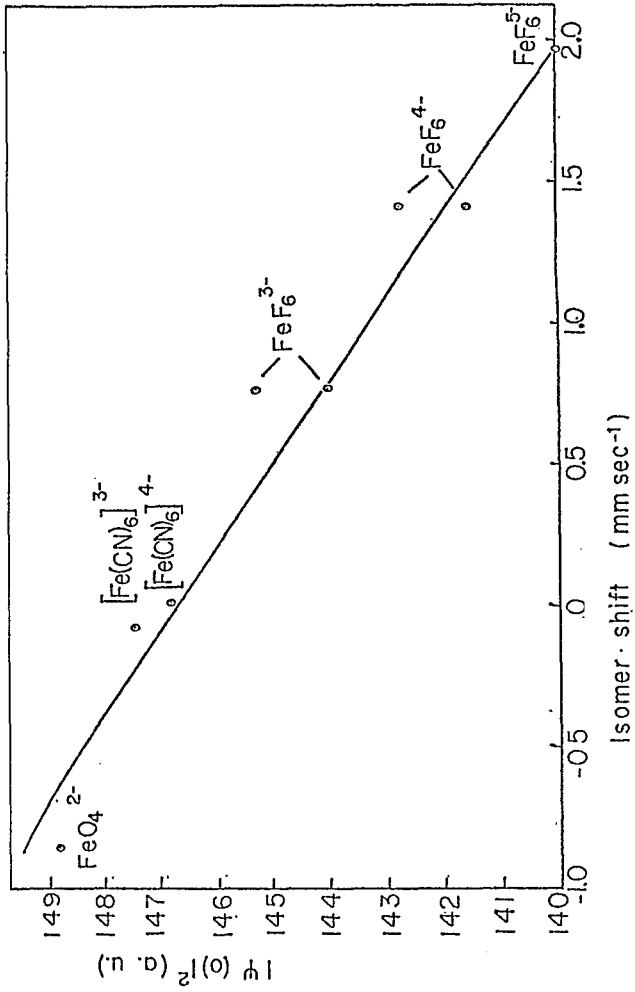


Figura 4.2.3.2.1 - Valores de $|\psi(0)|^2$ (excluído orbitais 1s e 2s) para Deslocamento Isomérico do ^{57}Fe . Para detalhes dos outros complexos ver ref. 72 e 91

Este campo H_C (eq.2.2.2.3) considerando polarização de spin fica:

$$H_C = \frac{8}{3} \pi g \beta S (|\psi_{\uparrow}(0)|^2 - |\psi_{\downarrow}(0)|^2)$$

onde S é o spin total do íon, β é o magneton de Bohr, g é o fator giromagnético eletrônico e a expressão dentro do parêntesis é a diferença entre os quadrados das amplitudes das funções de onda com $m_S = 1/2$ e $m_S = -1/2$, no núcleo do Fe. Definimos também $X = \sum_i 4\pi (|\phi_{\uparrow}^i(0)|^2 - |\phi_{\downarrow}^i(0)|^2)$ onde o somatório é sobre os orbitais ϕ^i ocupados que tem amplitude diferente de zero no núcleo (simetria a_1). Este campo pode ser interpretado num formalismo Hartree-Fock pelo mecanismo de polarização de troca (ou polarização de spin) das camadas s pelos elétrons desemparelhados. Na simetria T_d , os orbitais s se transformam de acordo com a representação a_1 . A tabela 4.2.3.2.1 mostra a densidade total de spin no núcleo do Fe do íon ferrato obtido num cálculo com polarização de spin, bem como as contribuições individuais dos diferentes orbitais envolvidos. O valor do campo hiperfino calculado é -139 KG e o experimental é 175 KG com sinal indeterminado.

Vamos analisar agora estes resultados tendo em vista a ligação covalente do ferrato. Os mecanismos que mais afetam a densidade de eletrônica no núcleo do Fe ligado são: a) blindagem dos elétrons $3s$ feita pelos elétrons $3d$ e, b) a contribuição direta vinda dos elétrons do orbital $4s$, que se popula através da ligação covalente. O baixo número de ocupação do orbital $3d$ do Fe (que formalmente tem configuração $3d^2$) é compatível como fato dos D.I. dos ferratos serem os mais baixos de

todos os compostos de Fe medidos. Mas, a ligação pode aumentar a ocupação 3d já que os oxigênios tendem a doar elétrons para o metal por efeito de compensação de cargas.

A tabela 4.2.3.2.2 mostra a distribuição de cargas dentro das regiões "muffin-tin" bem como as cargas integradas dentro do mesmo raio que o agrupamento molecular, para o Fe atômico nas diversas configurações $3d^2$ até $3d^6 4s^2$ com polarização de spin. Estes cálculos que fizemos servem como comparação, visto que existe o problema já dito anteriormente da aproximação "muffin-tin", que não reproduz bem a polarização das camadas internas, obtida pelo método Hartree-Fock. Nestes cálculos usamos o mesmo valor de α que o do cálculo feito com o agrupamento molecular. O que observamos é que há uma grande invasão de elétrons na região próxima ao Fe, através do orbital 3d, embora o número de elétrons desemparelhados seja pequeno, isto é, menor que 2. Este fato nos leva a pensar que os pequenos valores do D.I. de ferratos não são devido à pequena blindagem produzida pela baixa ocupação 3d, mas sim devido à grande entrada de elétrons no orbital 4s. Podemos defender melhor esta interpretação se analisarmos as contribuições vindas dos orbitais 3s e 4s para os valores de $|\Psi(0)|^2$, obtidas pelo cálculo das diversas configurações atômicas do Fe já ditas acima. Estes resultados estão contidos na tabela (4.2.3.2.3). Análise conjunta dos resultados atômicos e moleculares das tabelas (4.2.3.2.1) e (4.2.3.2.3), respectivamente, mostra que a contribuição do orbital 3s para a densidade $|\Psi(0)|^2$ no FeO_4^{2-} é mais compatível com uma configuração $3d^6$ que $3d^2$, levando em conta que a densidade 3s no núcleo depende predominantemente da ocupação 3d. Compa -

configurações do Fe	carga total	Diferença de carga entre spin ↑ e spin ↓
$3d^2$	19.97	1.99
$3d^2 4s^2$	21.06	2.00
$3d^3$	20.94	2.96
$3d^3 4s^2$	21.83	2.97
$3d^4$	21.88	3.92
$3d^4 4s^2$	22.57	3.93
$3d^5$	22.77	4.81
$3d^5 4s^2$	23.24	4.80
$3d^6$	23.53	3.75
$3d^6 4s^2$	23.74	3.76

FeO_4^{2-} esfera do Fe: carga total: 24.55 diferença entre spin ↑ e spin ↓: 1.46 esfera do oxigênio: 5.75 cada região interesferas: 10.23. região fora: 2.23.

Tabela 4.2.3.2.2 - Distribuição de cargas nas regiões "muffin-tin" para o FeO_4^{2-} e na esfera de raio $R = 2.00$ u.a. para o átomo de Fe.

configurações do Fe	3s	4s
$3d^2$	158.25	-
$3d^2 4s^2$	156.56	28.13
$3d^3$	152.56	-
$3d^3 4s^2$	151.35	22.88
$3d^4$	147.71	-
$3d^4 4s^2$	147.00	18.05
$3d^5$	143.84	-
$3d^5 4s^2$	143.63	13.22
$3d^6$	141.39	-
$3d^6 4s^2$	141.71	8.92

Tabela 4.2.3.2.3 - Contribuição para $|\psi(0)|^2$ dos orbitais 3s e 4s do Fe atômico (em u.a.) em diferentes configurações:

rando ainda estes valores do ferrato com os valores das contribuições 3s e 4s para $|\Psi(0)|^2$ de outros complexos de Fe (72, 91, 92) obtidos pelo mesmo método que usamos, observamos que, embora a contribuição 3s seja pouco diferente, a contribuição 4s do ion ferrato é bem maior que a desses outros complexos.

Watson e Freemann (93), usando o método Hartree-Fock com polarização de spin, calcularam o campo hiperfino de contato de elementos de transição do primeiro período como sendo da ordem de -125KG por elétron desemparelhado na camada 3d. A medida deste campo feita no ferrato, que foi de 175KG pode ser considerada pequena para uma configuração 3d². Acreditamos que embora haja uma grande entrada de cargas no orbital 3d a diferença entre o número de spins paralelos e spins anti-paralelos neste orbital é menor que 2. Isto pode ser confirmado quando se considera, na esfera "muffin-tin", a diferença entre as cargas integradas de spin paralelo e spin anti-paralelo, que é menor que a obtida no Fe atômico com configuração 3d², para o mesmo raio "muffin-tin".

Como já dissemos, o potencial de troca local $X\alpha$ não descreve tão bem a polarização de spin como o potencial de troca Hartree-Fock. (8). O estudo do ion Mn²⁺, com configuração 3d⁵ (94) mostrou que as densidades de spin no núcleo dos orbitais 1s, 2s e 3s obtidas com o potencial $X\alpha$ são sistematicamente menores que as obtidas pelo método Hartree-Fock. Este resultado é atribuído a uma expansão ligeiramente maior da função de onda do orbital 3d no cálculo usando potencial $X\alpha$. Levando isto em consideração, podemos dizer que o nosso valor calculado de campo hiperfino de contato para o ferrato não está tão diferente

do valor experimental.

Os resultados de densidades de spin no núcleo que obtivemos no cálculo de várias configurações atômicas do Fe, tanto com o programa atômico $X\alpha$ ($\alpha=0.71$) como com o programa Hartree-Fock na aproximação unideterminantal (Hiper-Hartree-Fock), (vide 3.4), estão na tabela (4.2.3.2.4). A análise destes resultados da tabela (4.2.3.2.4) com os do ion ferrato, que estão na tabela (4.2.3.2.1), também sugerem que a polarização de spin das camadas mais internas do ion ferrato é menor que aquela produzida por 2 elétrons desemparelhados num orbital 3d.

Com o intuito de aclarar o que afirmamos acima, calculamos populações atômicas aproximadas para os orbitais 3d e 4s do ion ferrato, usando o procedimento de Larsson (72,95) adaptado para o método EM- $X\alpha$, conforme segue abaixo.

A função de onda EM- $X\alpha$ sobre a esfera do Fe é expressa por:

$$\Psi = \sum_{\ell m} C_{\ell m} R_{\ell}(r) Y_{\ell m}(\theta, \phi)$$

Como para os pontos perto do núcleo todos os $R_{\ell}(r)$ são bastante semelhantes, podemos definir para uma dada configuração atômica:

$$R_{\ell}^{\text{at}}(r) = K_{\ell} R_{\ell}(r)$$

que é válida para pequenos valores de r . As populações são definidas como:

$X\alpha$ ($\alpha = 0.71$)	$3d^2$	$3d^2 4s^2$	$3d^3$	$3d^3 4s^2$	$3d^4$	$3d^4 4s^2$	$3d^5$	$3d^5 4s^2$	$3d^6$	$3d^6 4s^2$
contribuição 1s para X	- 0.66	- 0.60	- 0.88	- 1.04	- 1.04	- 0.92	- 1.14	- 1.00	- 0.81	- 0.70
contribuição 2s para X	-18.08	-17.44	-24.36	-29.13	-29.13	-28.19	-32.55	-31.56	-23.31	-22.95
contribuição 3s para X	+10.34	+10.48	+13.20	+14.76	+14.76	+14.92	+15.13	+15.23	+10.41	+10.49
contribuição 4s para X (em a.u.)	-	+ 7.35	-	+12.86	-	+14.56	-	+18.65	-	+15.62
Campo total H_C (kg)	- 354	- 9	- 507	+ 80	- 648	+ 15	- 781	+ 56	- 577	+ 104
Hartree-Fock :										
contribuição 1s para X	- 0.81	- 0.66	- 1.07	- 1.26	- 1.26	- 0.93	- 1.36	- 0.92	- 0.94	- 0.58
contribuição 2s para X	-22.92	-22.19	-31.75	-38.84	-38.84	-37.51	-44.20	-42.66	-32.57	-31.65
contribuição 3s para X	+18.15	+17.42	+23.81	+27.00	+27.00	+25.97	+27.58	+26.74	+18.02	+18.04
contribuição 4s para X (em a.u.)	-	+ 4.79	-	+7.57	-	+10.60	-	+13.90	-	+11.60
Campo total H_C (kg)	- 235	- 27	- 379	- 47	- 552	- 79	- 757	- 124	- 652	- 109

Tabela 4.2.3.2.4 - Densidade de spin χ e campos de contato H_C sobre o núcleo de Fe para o Fe em diversas configurações
 $(a) \chi = \sum_i 4\pi [|\phi_{i\uparrow}(o)|^2 - |\phi_{i\downarrow}(o)|^2]$ onde ϕ_i são orbitais atômicos.

$$P_{\ell} = \sum_i n_i \left(\frac{C_{i\ell}}{K_{\ell}} \right)^2$$

onde n_i é a ocupação do i ésimo orbital do íon molecular. Escolhemos arbitrariamente a configuração $3d^6 4s^1$ do Fe atômico para determinar K_{ℓ} , o que foi feito examinando a distribuição de carga total. As populações do íon ferrato calculadas deste jeito foram 3.80 ($3d_{\uparrow}$), 2.00 ($3d_{\downarrow}$), 0.65 ($4s_{\uparrow}$), 0.64 ($4s_{\downarrow}$). Nós não consideramos o orbital 4p embora ele também seja parcialmente ocupado no íon molecular. Na tabela (4.2.3.2.5) estão os resultados para as densidades eletrônicas e de spin no núcleo para o Fe atômico na configuração $3d_{\uparrow}^{3.80} 3d_{\downarrow}^{2.00} 4s_{\uparrow}^{0.65} 4s_{\downarrow}^{0.64}$ obtidos com o programa atômico X α com $\alpha = 0.71$. A comparação feita entre estes dados e os do agrupamento molecular da tabela (4.2.3.2.1) mostra que são bastante semelhantes. Porém, existe uma grande discrepância com relação a contribuição do orbital 4s na densidade de spin no núcleo: é que este valor no caso atômico é cerca de oito vezes maior do que no ferrato, embora a densidade eletrônica no núcleo devido a este orbital seja muito semelhante nos dois cálculos. Como já vimos, embora as densidades radiais de spin paralelo e spin anti-paralelo do orbital 4s no agrupamento molecular (fig. 4.2.3.2.2) que são os termos $\ell=0$ dos orbitais $5a_1$ e $6a_1$, sejam idênticas, o mesmo não ocorre no caso do Fe atômico com configuração $3d_{\uparrow}^{3.80} 3d_{\downarrow}^{2.00} 4s_{\uparrow}^{0.65} 4s_{\downarrow}^{0.64}$, (fig. 4.2.3.2.3) onde estas densidades são bem diferentes. Uma explicação é considerar o efeito da ligação química, ou seja, embora os spins desemparelhados do orbital 3d atraiam para a região mais interna os spins eletrônicos do orbital $4s_{\uparrow}$ pelo princípio de exclusão de Pauli, existe o efeito de compensação que

	$ \psi(0) ^2$	χ
contribuição 1s	-	- 0.35
contribuição 2s	-	-10.64
contribuição 3s	142.21	+ 5.09
contribuição 4s	7.54	+ 4.83

Tabela 4.2.3.2.5 - Valores de $|\psi(0)|^2$ e χ para o Fe na configuração $3d_{\uparrow}^{3.80} 3d_{\downarrow}^{2.00} 4s_{\uparrow}^{0.65} 4s_{\downarrow}^{0.64}$ (em u.a.)

a) χ é definido como na tabela 4.2.3.2.4

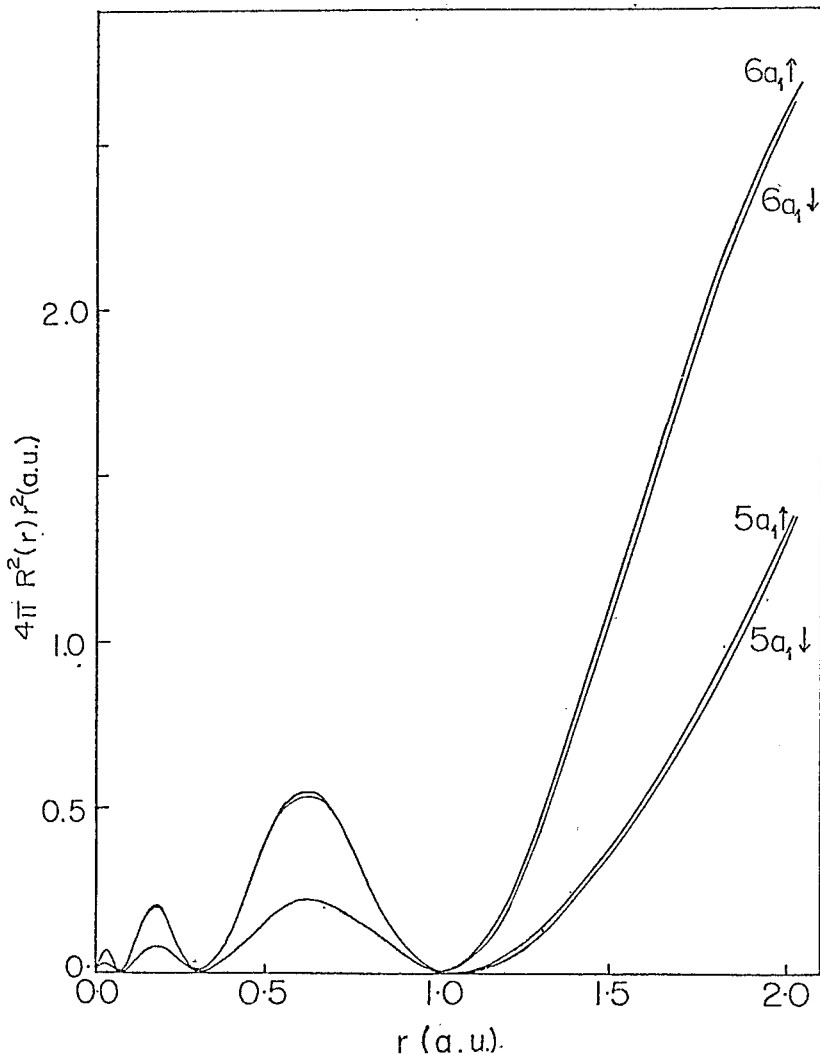


Figura 4.2.3.2.2 - Densidades radiais para a componente $\ell = 0$ dos orbitais 5a, e 6a, no ion ferrato.

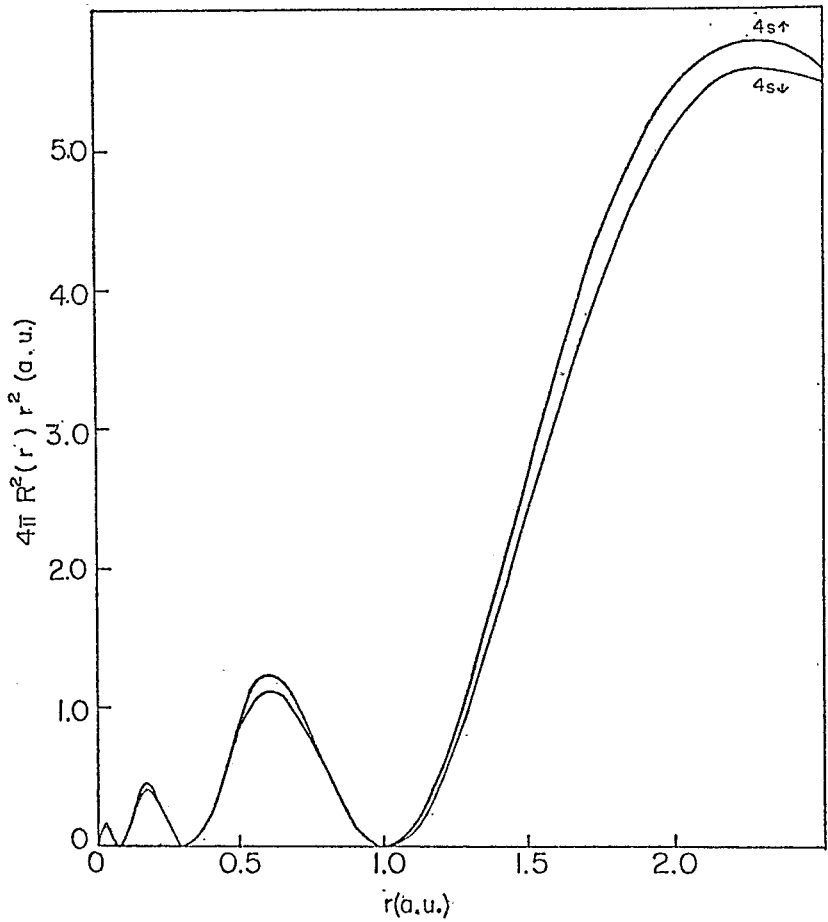


Fig. 4.2.3.2.3 - Densidades radiais dos orbitais 4s do Fe ($3d_{\uparrow}^{3.80}$ $3d_{\downarrow}^{2.00}$ $4s_{\uparrow}^{0.65}$ $4s_{\downarrow}^{0.64}$)

cria um fluxo de elétrons para o orbital $4s^+$, que é mais estendido. Acreditamos necessário, entretanto, para considerações quantitativas, uma melhor investigação deste efeito neste e em outros compostos covalentes, uma vez que a aproximação "muffin-tin" utilizada afeta mais os orbitais mais difusos, como é o caso do orbital $4s$.

Em resumo, este estudo de interações hiperfinas no íon ferrato mostrou principalmente que:

a) embora o Fe tenha formalmente a configuração $3d^2$ a ligação química permite a entrada de um grande fluxo de elétrons no orbital $3d$;

b) existe uma grande contribuição vinda do orbital $4s$ que deve ser levada em conta para explicar os baixos valores dos D.I. dos ferratos, enfatizando a importância da ligação $4s$ na interpretação dos valores de D.I. de compostos de Fe (72);

c) embora a população total $3d$ seja grande, a densidade de spin no núcleo é menor que a esperada para uma configuração $3d^2$. Isto ocorre porque o número efetivo de elétrons desemparelhados no orbital $3d$ é menor que 2, explicando o baixo valor do campo hiperfino de contato.

4.2.3.3 - Desdobramento da energia $3s$

Calabrese e Hayes (85) mediram o desdobramento da energia do orbital $3s$ no ferrato por espectroscopia fotoeletrônica de Raios X. Este desdobramento pode ser visto como conse-

quência da interação de troca (96, 97). Para uma configuração e^2 do estado fundamental associamos os estados ${}^3A_2 + {}^1A_1 + {}^1E$ enquanto que a ionização do orbital 3s produz os estados (90) ${}^4A_2 + {}^2A_2 + {}^2A_1 + {}^2E$. No esquema de energias monoelétrônicas com polarização de spin, vemos a energia do desdobramento 3s como sendo a diferença entre a energia do quarteto e a energia média dos dubletes.

A tabela (4.2.3.3.1) mostra o valor do desdobramento de energia 3s calculados para o agrupamento do ion ferrato. Considerando os dois estados de transição $4a_{1\uparrow}^{1/2} 4a_{1\uparrow}^1 \dots 2e_{2\uparrow}^2$ e $4a_{1\uparrow}^1 4a_{1\uparrow}^{1/2} \dots 2e_{2\uparrow}^2$, este desdobramento corresponde à diferença de energia entre os orbitais $4a_{1\uparrow}^{1/2}$ e $4a_{1\uparrow}^1$, nos dois cálculos.

Esta tabela (4.2.3.3.1) apresenta também os valores dos desdobramentos de energia 3s de várias configurações para o Fe atômico, calculados pelos métodos Hartree-Fock e Hartree-Fock- $X\alpha$, com $\alpha=0.71$. No caso das configurações $3d^2$ e $3d^2 4s^2$ damos também os resultados obtidos pelo método Hartree-Fock com efeito de relaxação, ou seja, calculamos a diferença entre as energias totais das configurações resultantes das ionizações dos orbitais $3s\uparrow$ e $3s\downarrow$.

A análise destes dados da tabela (4.2.3.3.1) mostra que para a configuração $3d^2$ a covalência provocaria uma diminuição no desdobramento em relação ao caso atômico assim como os efeitos de relaxação, o que é bem coerente com os resultados de campo hiperfino. Observamos também que os cálculos feitos com o método $X\alpha$ subestima os desdobramentos de energia do orbital 3s em relação aos valores do método Hartree-Fock,

FeO_4^{-2} experimental (a)	5.2
FeO_4^{-2} ($\Delta\epsilon$)	2.09
FeO_4^{-2} (cálculo do est. de transição)	1.35
Fe ($3d_{\uparrow}^{3.8} 3d_{\downarrow}^{2.0} 4s_{\uparrow}^{0.65} 4s_{\downarrow}^{0.64}$) ($\Delta\epsilon$)	2:33

	$X\alpha$ ($\Delta\epsilon$)	$X\alpha$ est. de transição	Hartree-Fock ($\Delta\epsilon$)	Hartree-Fock (ΔE) ^(b)
$3d^2$	3.61	3.96	5.72	5.80
$3d^2 4s^2$	3.50	3.84	5.67	5.76
$3d^3$	5.01	5.51	8.32	-
$3d^3 4s^2$	4.87	5.35	8.24	-
$3d^4$	6.17	6.81	10.67	-
$3d^4 4s^2$	6.00	6.63	10.56	-
$3d^5$	7.09	7.90	12.72	-
$3d^5 4s^2$	6.91	7.70	12.58	-
$3d^6$	5.15	5.78	9.70	-
$3d^6 4s^2$	5.10	5.68	9.65	-

Tabela 4.2.3.3.1 - Desdobramento de energias 3s do Fe (em eV)

(a) valor exper. do ferrato (ref. 85) é 5.2 eV, valor calculado de $\Delta\epsilon$ é 2.09 e valor para cálculo com est. de transição é 1.35; valor obtido para Fe($3d_{\uparrow}^{3.80} 3d_{\downarrow}^{2.00} 4s_{\uparrow}^{0.65} 4s_{\downarrow}^{0.64}$) por $\Delta\epsilon$ é 2.33.

(b) ΔE é a diferença entre energias totais nos cálculos com polarização de spin para as configurações obtidas ionizando eletrons $3s_{\uparrow}$ e $3s_{\downarrow}$.

da mesma forma que ocorre com a polarização de camadas internas.

A comparação entre o valor experimental (85) e o calculado por nós para o ion FeO_4^{2-} mostra uma enorme discrepância. O valor medido por espectroscopia fotoeletrônica de Raios-X, que é 5.2 eV é surpreendentemente maior do que o esperado, da ordem dos obtidos para os compostos de Fe com configuração $3d^6$. Por outro lado, sabe-se que os efeitos de correlação (96, 98, 99), ou seja, a interação de configurações feita com configurações obtidas por redistribuição dos elétrons 3s, 3p e 3d de diversas maneiras nestes orbitais em um estado ionizado, apresentam uma grande diferença nos desdobramentos de energia 3s calculados. Entretanto, os casos estudados levando em conta este efeito, mostraram, para o Fe com configurações $3d^5$ e $3d^6$, que este efeito faz diminuir consideravelmente os valores calculados pelo método Hartree-Fock. Com isso acreditamos que não é claro qual é o efeito de correlação sobre o desdobramento 3s do ferrato.

A razão entre as intensidades medidas dos picos 3s é 1.8:1, enquanto que esta razão calculada teoricamente, relacionando as multiplicidades dos spins dos estados excitados (4A_2 e 2A_2) é 2:1. No caso das configurações $3d^5$ e $3d^6$ do Fe, a razão calculada de modo análogo entre as intensidades é muito menor que o valor experimental. Observando em termos de interação de configurações, este dado indica que a mistura de configurações é mais pronunciada no estado de menor multiplicidade (98) (energia mais alta), de acordo com a diminuição no valor do desdobramento da energia quando se inclui a interação de configuração. No caso do ferrato ocorre o contrário, o que poderia indi

car que o efeito de correlação seja mais pronunciado no estado de maior multiplicidade acarretando um aumento no desdobramento de energia 3s em relação ao valor obtido no nosso modelo monoelétrônico.

4.3 - Configuração Eletrônica e Interação de Quadrupolo Nuclear em Elementos de Transição Pesados.

4.3.1 - Introdução

O objetivo deste estudo é a investigação de interações hiperfinas de quadrupolo elétrico em compostos de elementos de transição pesados. Estudos de complexos de Ir e Os com ligantes CN (19, 63) por RPE, bem como resultados de desdobramento quadrupolar (Δ) do $\text{Ir}(\text{CO})_2\text{acac}$ em diferentes pressões obtidos por espectroscopia Mössbauer (64) sugerem que o orbital 6p tem importante participação na ligação destes complexos. Também um grande número de compostos de Au foram medidos por espectroscopia Mössbauer (9, 11, 12, 87), sendo que no caso do complexo linear $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ o valor negativo do gradiente de campo elétrico medido foi (9) interpretado como devido aos elétrons 6p.

Medidas de interações hiperfinas para o ^{57}Fe , o isótopo mais estudado por espectroscopia Mössbauer, mostram que os elétrons 3d são dominantes na interpretação dos valores de desdobramento quadrupolar (Δ).

Tendo em vista esta diferença de comportamento entre os elementos de transição mais pesados e os do primeiro pe

riodo e, lembrando que Δ depende do valor de $\langle r^{-3} \rangle$ dos orbitais mais externos envolvidos na ligação (vide 2.3.3), calculamos valores de $\langle r^{-3} \rangle$ para os orbitais mais externos d e p do Fe, Ru, Os, assim como no Mn, Tc, Re e do Au. Fizemos cálculos atômicos autoconsistentes Hartree-Fock no esquema Hiper-Hartree-Fock, ou seja, usando funções de onda unideterminantis e energia total igual a média sobre os estados de uma dada configuração (8, 40). Usamos uma versão do programa de C. Froese-Fischer(76) , que permite cálculos com números de ocupação fracionários.

Escolhemos a coluna do Fe, Ru e Os da tabela periódica porque grande parte de medidas de interações hiperfinas Mössbauer foram feitas nestes elementos. Por outro lado, os cálculos com os elementos Mn, Tc e, em especial, o Re, tinham em vista a investigação sistemática do comportamento dos valores de $\langle r^{-3} \rangle$ dos orbitais mais externos, relacionando-os à medida da interação quadrupolar forte no $K_5[Re(CN)_6]$ por RPE. Entretanto, esta parte experimental não conseguiu êxito quanto aos resultados quantitativos e está detalhada mais adiante (Apêndice C).

Os resultados dos cálculos atômicos auto-consistentes para Fe, Ru, Os, Mn, Tc, Re e Au nas configurações $nd^m(n+1)s(n+1)p$ juntamente com os resultados análogos do Ir (77) estão analisados na seção 4.3.2.

A seção 4.3.3 mostra um estudo mais completo dos valores de $\langle r^{-3} \rangle$ para os orbitais 5d e 6p do Au em várias configurações na busca de informações para a investigação da importância destes orbitais nos parâmetros hiperfinos Mössbauer medidos para compostos de Au(I).

4.3.2 - Valores de $\langle r^{-3} \rangle$

As tabelas 4.3.2.1 e 4.3.2.2 mostram valores calculados de $\langle r^{-3} \rangle$ para Fe, Ru, Os, Ir, Mn, Tc, Re e Au nas configurações $nd^m(n+1)s^1(n+1)p^1$ para diversos valores de m. Os resultados do Ir foram retirados da literatura (77). Uma análise destes resultados mostra que a relação entre os valores de $\langle r^{-3} \rangle$ para os orbitais d e p e o número de elétrons d presentes é praticamente linear em todos os casos. Isto significa que os valores de $\langle r^{-3} \rangle$ dos elétrons p mais externos dependem fortemente da ocupação do orbital d. O que observamos é que uma diminuição na ocupação nd resulta em valores maiores de $\langle r^{-3} \rangle$ do orbital $(n+1)p$.

A figura 4.3.2.1 contém valores de $\langle r^{-3} \rangle$ calculados para a coluna contendo Fe, Ru e Os para diferentes ocupações nd. Podemos observar que a dependência dos valores de $\langle r^{-3} \rangle$ dos orbitais p mais externos em relação a ocupação do orbital d é maior para o elemento mais pesado, que é o Osmio. Observamos que abaixo de certos valores de ocupação nd, que são aproximadamente 3.2 para Fe, 4.2 para Ru e 4.4 para o Os, os valores de $\langle r^{-3} \rangle$ para o orbital $(n+1)p$ ficam maiores que os valores de $\langle r^{-3} \rangle$ para o orbital nd.

Estes resultados se tornam importantes na interpretação da interação de quadrupolo elétrico dos elementos de transição. Podemos concluir que a ocorrência de mecanismos que retirem elétrons d do metal para os orbitais π vazios antiligantes dos ligantes tornará mais importante o efeito dos elétrons p do metal nas interações hiperfinas acima citadas. Mais ainda,

	Fe			Ru		Os		Ir (a)		Au	
	3d	4p	4d	5p	5d	6p	5d	6p	5d	6p	
m=1	8.051	11.539	8.700	15.112	13.967	24.675	16.382	30.508	-	-	
2	7.375	9.223	8.059	12.436	13.001	20.519	15.371	26.118	-	-	
3	6.729	7.017	7.437	9.808	12.049	16.390	14.379	21.749	-	-	
4	6.112	4.936	6.834	7.232	11.119	12.281	13.406	17.390	18.394	29.006	
5	5.521	3.005	6.251	4.708	10.215	8.184	12.455	13.037	17.350	24.182	
6	4.957	1.264	5.695	2.228	9.348	4.033	11.531	8.675	16.328	19.353	
7	-	-	-	-	-	-	10.643	4.231	15.329	14.500	
8	-	-	-	-	-	-	-	-	14.359	9.599	
9	-	-	-	-	-	-	-	-	13.426	4.571	

Tabela 4.3.2.1 - Valores de $\langle r^{-3} \rangle$ (em u.a.) para ions nas configurações $nd^m (n+1)s (n+1)p$.

a) valores da ref. (77)

	Mn		Tc		Re	
	3d	4p	4d	5p	5d	6p
m=1	6.325	8.455	—	—	—	—
2	5.727	6.427	6.448	9.068	10.760	15.377
3	5.126	4.519	5.873	6.682	9.850	11.500
4	4.609	2.755	5.321	4.363	8.962	7.669
5	4.086	1.173	4.792	2.093	8.109	3.813
6	—	—	—	—	—	—
7	—	—	—	—	—	—
8	—	—	—	—	—	—
9	—	—	—	—	—	—

Tabêla 4.3.2.2 - Valores de $\langle r^{-3} \rangle$ (em u.a.) para iôn's nas configurações $nd^m(n+1)s(n+1)p$

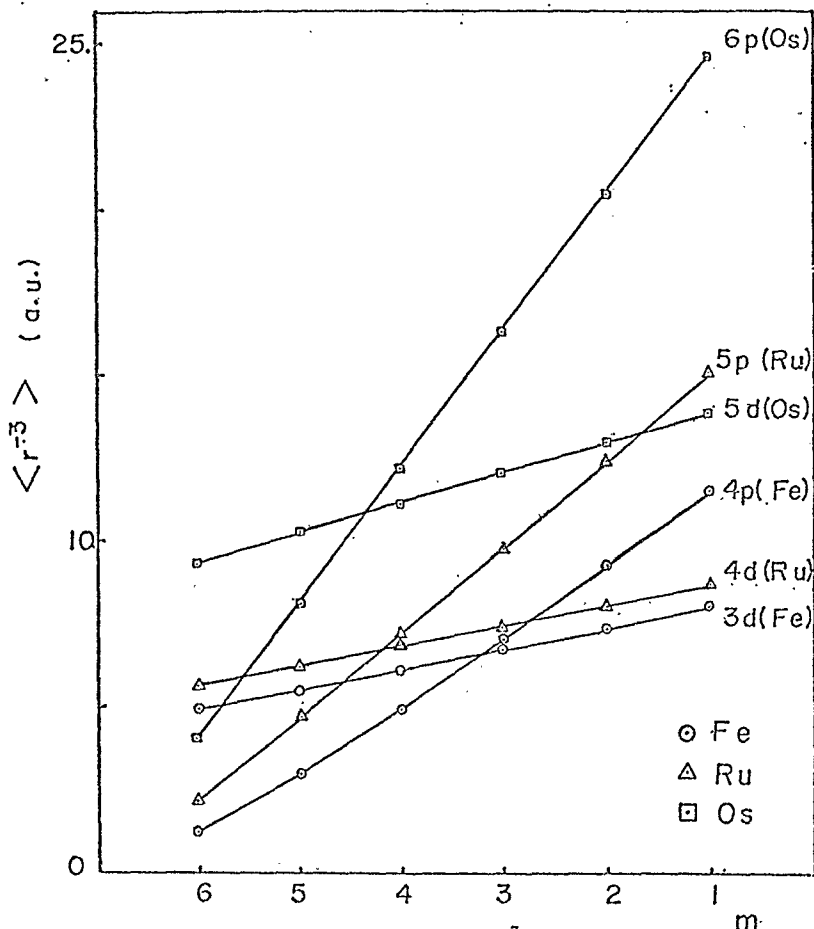


Figura 4.3.2.1 - Valores de $\langle r^{-3} \rangle$ para Fe, Ru e Os nas configurações $nd^m (n+1)s (n+1)p$ para diferentes m .

este efeito é maior nos elementos do 2º e 3º períodos de transição.

A análise destes dados acima mostra também que para uma mesma configuração os valores de $\langle r^{-3} \rangle$ dos orbitais p e d crescem com o aumento do número atômico na coluna da tabela periódica. Este comportamento é um tanto inesperado porque os valores de $\langle r \rangle$ em relação aos valores de ocupação não se comportam conforme a figura 4.3.2.2. O que se sabe é que a ligação contrai os orbitais mais externos e difusos mas isto não significa necessariamente um aumento nos valores de $\langle r^{-3} \rangle$.

A figura 4.3.2.2. como sua análoga, figura 4.3.2.3, mostra os valores de $\langle r^{-3} \rangle$ para Os, Ir, Re e Au para diferentes ocupações nd. Observamos que um aumento no número atômico no 3º período de transição produz um ligeiro aumento nos valores de $\langle r^{-3} \rangle$ para ions de mesma carga, sendo mais acentuado para os orbitais 6p que para os 5d. Entretanto, os valores de $\langle r \rangle$ neste caso se comportam de modo oposto, ou seja, menores valores de $\langle r \rangle$ são para os elementos mais pesados.

4.3.3 - Interação Quadrupolar nos Complexos de Au(I)

Existe um número grande de complexos de Au(I), a maioria com coordenação linear, que têm seus parâmetros hiperfinais de Mössbauer (12) já medidos. Estes compostos e, principalmente, os que têm CN, fosfinas ou ligantes aromáticos, apresentam valores de desdobramento quadrupolar bem grandes. Só conhecemos a medida do sinal do gradiente de campo elétrico do $K[\text{Au}(\text{CN})_2]$, que é negativo (9).

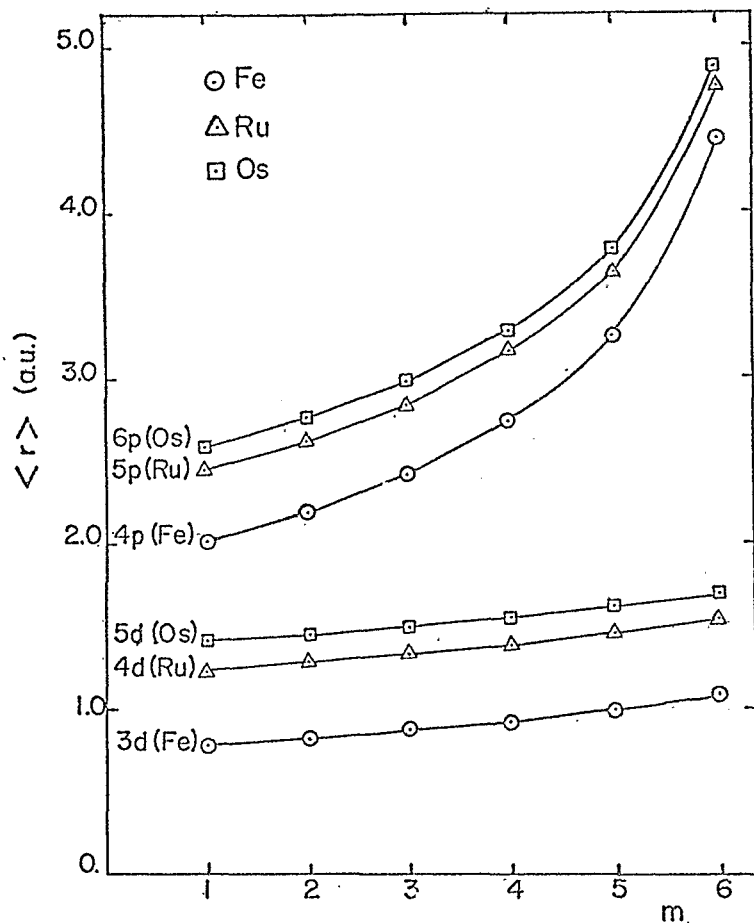


Figura 4.3.2.2 - Valores de $\langle r \rangle$ para Fe, Ru e Os nas configurações $nd^m (n+1)s (n+1)p$ para diferentes valores de m .

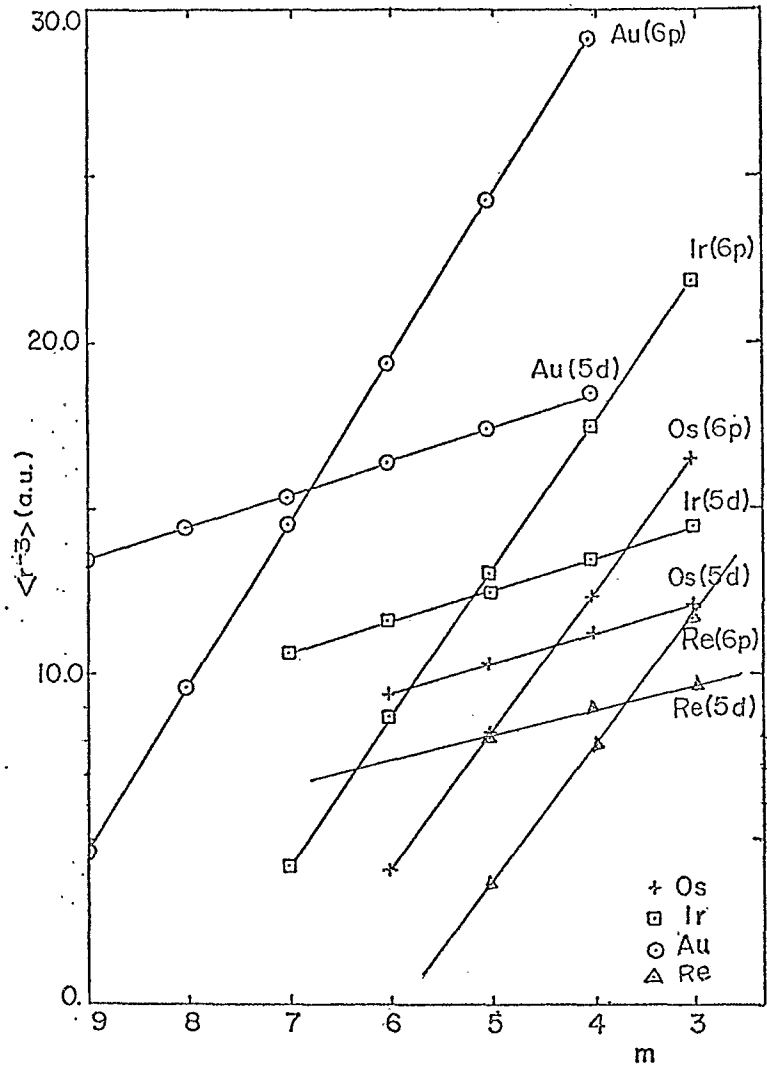


Figura 4.3.2.3 - Valores de $\langle r^{-3} \rangle$ para Re, Os, Ir e Au nas configurações $nd^m (n+1)s (n+1)p$ para diferentes valores de m .

Resolvemos estudar o desdobramento quadrupolar dos compostos de Au(I) em termos de ligação química porque a interpretação destes dados é ainda bastante controversa. Um dos modelos adotados é que só existe doação dos ligantes para os orbitais vazios 6s e 6p_z do Au(I), desprezando toda participação do orbital 5d na ligação (11, 12). Este modelo tem como suporte o sinal negativo medido para o gradiente de campo elétrico do K[Au(CN)₂] pois os elétrons p_z contribuem negativamente para o gradiente ao contrário da contribuição dos elétrons d, que é positiva. Contribui, também, para reforçar este modelo o desdobramento de campo ligante medido (100) para o complexo de [Au(CN)₂]⁻¹, que sendo pequeno, indica uma pequena participação dos elétrons d na ligação.

A importância dos elétrons p na ligação do K[Au(CN)₂] é realmente confirmada pelo sinal negativo do gradiente de campo elétrico. Entretanto, não é possível explicar certas características do desdobramento quadrupolar destes compostos de Au(I) somente pela coordenação dos orbitais 6s e 6p. É que estes valores observados de gradiente de campo elétrico do ouro são bastante grandes para serem explicados sem admitir um valor de $\langle r^{-3} \rangle$ do orbital 6p muito maior que o calculado para um átomo livre na configuração de estado fundamental (87).

No outro modelo proposto, os autores (9,10,102), acentuam a importância do orbital 5d do Au na ligação química para explicar os desdobramentos quadrupolares observados. Esta suposição se baseia em constantes de força obtidas por espectroscopias Raman e no infravermelho em complexos lineares de diciano (103), entre eles o K[Au(CN)₂], que indicariam uma for-

te coordenação d nestes complexos, mais especificamente, "back donation" de elétrons d para os orbitais π vazios do CN.

O nosso interesse em entender qual é o papel dos elétrons de valência do Au(I) no gradiente de campo elétrico produzido nestes compostos lineares, nos levou a calcular o átomo livre de ouro em várias configurações eletrônicas, usando o método Hartree-Fock, conforme descrito na seção precedente. Objetivamente tentamos obter valores para o desdobramento quadrupolar do ouro que fossem da ordem dos valores experimentais observados. Neste procedimento testamos os dois modelos acima apresentados. Como hipótese inicial o ouro nunca fica carregado negativamente.

Vimos no capítulo 2 que a expressão para o desdobramento quadrupolar (eq. 2.3.3.8'), que para o caso de uma molécula linear de ouro fica:

$$\Delta = \frac{1}{2} e^2 Q \left[\frac{4}{7} (d_{x^2-y^2} - d_{z^2} + d_{xy} - d_{xz}(yz)) \langle r^{-3} \rangle_{5d} + \frac{4}{5} (p_x(y) - p_z) \langle r^{-3} \rangle_{6p} \right] \quad (4.3.3.1)$$

onde Q é o momento de quadrupolo nuclear, que para ^{197}Au é 0.59 barn, o fator de Sternheimer é suposto igual a unidade, η é nulo, $d_{x^2-y^2}$, etc. são as populações nos orbitais e os valores de $\langle r^{-3} \rangle$ são dados em unidades atômicas (u.a.). Como a simetria destes compostos é $D_{\infty h}$, os orbitais d_{xy} e $d_{x^2-y^2}$ são "non-bonding" (101).

O desdobramento quadrupolar, dado em mm/seg fica:

$$\Delta = 1.116 \left\{ \frac{4}{7} \left[4 - (d_{z^2} + d_{xz}(yz)) \right] \langle r^{-3} \rangle_{5d} + \frac{4}{5} (p_x(y) - p_z) \langle r^{-3} \rangle_{6p} \right\} \quad (4.3.3.2)$$

Considerando o primeiro modelo, ou seja, que a população 5d esteja completa, o primeiro termo desta expressão acima se anula. Supondo além disso que todos elétrons que entram para o ouro vão para o orbital p_z , desprezando a doação para os orbitais p_x e p_y através da ligação π , temos:

$$\Delta = -1.116 \times \frac{4}{5} p_z \langle r^{-3} \rangle_{6p} \quad (4.3.3.3)$$

Calculamos o ouro nas configurações $5d^{10}6s^x6p^y$:

- a) com x e y crescendo na mesma proporção;
- b) com x e y crescendo na proporção 1:3 e
- c) com x e y crescendo na mesma proporção, mas a população 5d sofrendo pequena diminuição.

A tabela 4.3.3.1 mostra os valores de Δ e de $\langle r^{-3} \rangle$ para o orbital 6p em cada uma das configurações. O que observamos nestes dados é que os valores de Δ são muito pequenos. O ouro nestes cálculos é neutro ou está carregado positivamente e, se crescermos a população $6p_z$, sua carga ficaria negativa, o que é bastante improvável.

Consideramos agora o segundo modelo em que há participação do orbital 5d na ligação. O ouro nas configurações $5d^m 6s^1 6p^1$, conforme mostra a figura (4.3.2.3) apresenta valores de $\langle r^{-3} \rangle$ do orbital 6p crescendo consideravelmente a medida que

Configuration	$\langle r^{-3} \rangle_{5d}$ (u. a.)	$\langle r^{-3} \rangle_{6p}$ (u. a.)	Δ (mm/s)
$5d^{10}$	12.58	-	zero
$5d^{10}0.1c.0.1$	12.56	4.13	-0.37
$5d^{10}0.3c.0.3$	12.51	3.10	-0.83
$5d^{10}0.5c.0.5$	12.48	2.04	-0.91
$5d^{10}0.1c.0.3$	12.54	3.67	-0.98
$5d^{10}0.2c.0.6$	12.51	2.72	-1.46
$5d^{10}0.25c.0.75$	12.51	2.27	-1.52
$5d^90.2c.0.2$	12.73	4.12	-0.33
$5d^90.4c.0.4$	12.78	3.59	-0.47
$5d^90.6c.0.6$	12.84	3.06	-0.41
$5d^81c.1$	14.36	9.60	+0.59
$5d^80.5c.1.5$	14.41	9.65	-3.74
$5d^80.7c.2.0$	14.34	8.01	-5.17

Tabela 4.3.3.1 - Valores calculados do desdobramento quadrupolar Δ para o Au em várias configurações

a população 5d vai diminuindo. Levando em conta este comportamento nós consideramos configurações em que o número de elétrons do orbital 5d diminui por "back donation" para os orbitais vazios π^* dos ligantes, conforme os dados da tabela 4.3.3.1. Como ligantes que são bons receptores π também são bons doadores σ , consideramos o orbital d_{z^2} completamente cheio, o que faz Δ igual a:

$$\Delta = 1.116 \left[\frac{4}{7} (2 - d_{xz}(yz)) \langle r^{-3} \rangle_{5d} - \frac{4}{5} P_z \langle r^{-3} \rangle_{6p} \right] \quad (4.3.3.4)$$

A análise destes dados obtidos considerando o segundo modelo mostra que, pequenas variações na população 5d diminuem pouco Δ . Entretanto, um grande efeito de "back donation" como $d_{xz}(yz) = 1$ produz valores de Δ , com o sinal negativo e consideravelmente grande, para uma ocupação 6p bem maior que a ocupação 6s.

Os cálculos que fizemos não são relativísticos. Porém, comparações dos valores de $\langle r^{-3} \rangle$ para os orbitais 5d e 6p para átomos pesados ($Z \sim 80$) no estado fundamental, através dos métodos Hartree-Fock e Dirac-Fock (104), mostrou que no caso relativístico há um aumento de $\sim 25\%$ em ambos os orbitais. Isto nos permite acrescentar que os efeitos relativos obtidos não se alteram significativamente quando considerados os efeitos relativísticos.

Uma característica notável dos compostos de Au(I) é apresentar uma relação aproximadamente linear entre os valores de Δ e D.I. (12, 87). Este comportamento é usado como evidência da importância dos orbitais 6s e 6p na ligação porque

um aumento na ocupação eletrônica destes dois orbitais faz crescer o valor de D.I., (Δ é positivo para o ouro), (eq.4.3.3.4), já que aumenta a densidade eletrônica 6s no núcleo, bem como $|\Delta|$ cresce com uma maior ocupação do orbital $6p_z$.

A correlação Δ - D.I., segundo nossos cálculos pode ser obtida se o orbital 5d participar da ligação. Na tabela 4.3.3.2 e figura 4.3.3.1 são dados os valores de Δ e da densidade eletrônica total sobre o núcleo para o ouro, obtidos em diferentes configurações, que simulavam o efeito sinérgico das ligações σ e π^* , em que a carga do ouro resultou sempre pequena e positiva. A primeira configuração, que é $5d^{10}6s^{0.1}6p^{0.3}$, corresponde a uma pequena covalência sp, e, a última, que é $5d^8 6s^{0.7} 6p^{2.0}$, uma forte covalência sp e grande "back donation" 5d. Consideramos sempre a relação 1:3 entre as ocupações 6s-6p. Analisando a figura 4.3.3.1 notamos uma correlação aproximadamente linear entre Δ e $\rho(0)$, com uma pequena curvatura positiva. Usando o valor de $\Delta \langle r^{-2} \rangle$ para o núcleo do ouro como sendo $8.6 \times 10^{-3} \text{E}_m^2$ (70) e, o valor de $S(Z)$ dado por Shirley (28), obtemos um coeficiente angular $\Delta/D.I.$ para o melhor ajuste dos pontos calculados, igual a 0.5. O valor obtido por regressão linear para os dados experimentais (12), que também apresentam uma curva positiva, é de 0.987.

Em suma, podemos afirmar que a correlação Δ -D.I. observada nos compostos de Au(I) não é inconsistente com a suposição da participação considerável do orbital 5d na ligação, embora as configurações da tabela 4.3.3.2 não sejam obtidas por cálculos moleculares.

Os valores experimentais de Δ são maiores que

Configuração	Δ (mm/s)	ρ (o) (u.a.) (a)
1 - $5d^{10}6s^0.16p^0.3$	-0.98	353738.65
2 - $5d^96s^0.46p^1.2$	-1.85	353746.83
3 - $5d^8.56s^0.56p^1.5$	-3.02	353751.19
4 - $5d^86s^0.76p^2.0$	-5.17	353757.40

Tabela 4.3.3.2 - Valores de Δ e densidades eletrônicas sobre o núcleo do Au em diferentes configurações.

a) conforme definido na expressão (4.1.1.3)

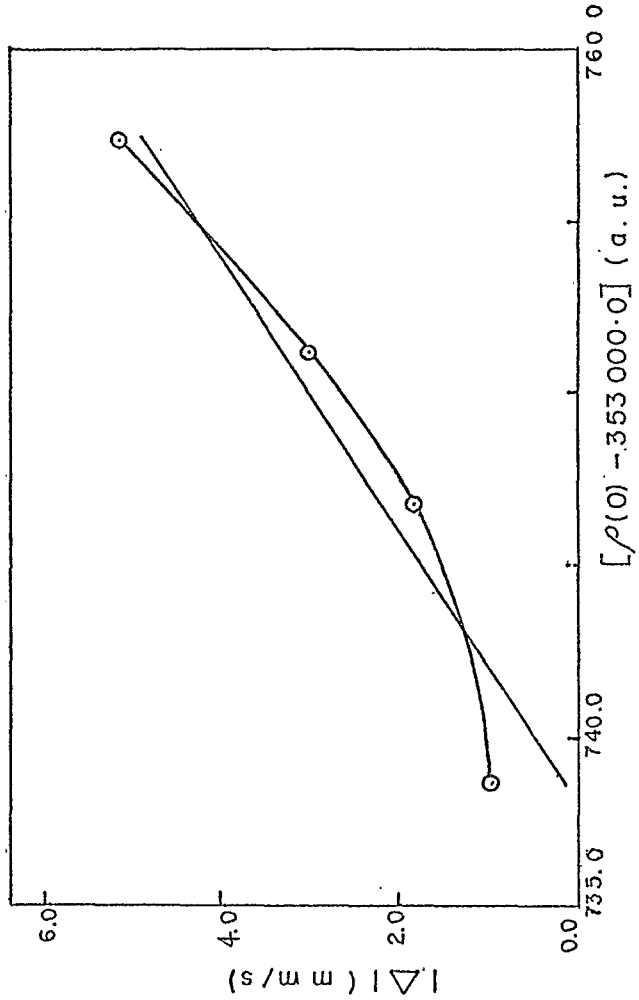


Figura 4.3.3.1 - Desdobramento Quadrupolar calculado versus densidade eletrônica no núcleo do Au em diferentes configurações.

os valores teóricos que obtivemos. Sabemos que a ligação pode diminuir o valor de $\langle r \rangle$ para os orbitais mais externos, entre tanto, nada podemos afirmar a respeito da variação de $\langle r^{-3} \rangle$ como vimos na secção 4.3.2.

Nos cálculos que fizemos não foi considerado o fator de blindagem antiblindagem de Sternheimer (1-R). O valor de R para o ouro não é conhecido, mas se este valor for negativo, como é o caso do Rutênio e Osmio (105), o valor de Δ aumentará. Como vemos, é muito importante um cálculo de R para o ouro.

É preciso lembrar também que ao se considerar os modelos atômicos para cálculos de $\rho(0)$ está se desprezando o efeito devido a mecanismos de distorção do potencial central sobre os elétrons e de recobrimento dos orbitais, que ocorrem quando existe uma ligação química, com conseqüente troca de elétrons entre o átomo e o ambiente químico. Embora o efeito devido a distorção das integrais de recobrimento aumentem a densidade eletrônica sobre o núcleo, este aumento da densidade eletrônica tende a decrescer o potencial central efetivo sobre os elétrons, levando a expansão das camadas eletrônicas, e portanto ocorrendo um decréscimo da densidade eletrônica em relação ao obtido pelo mecanismo de distorção das integrais (106). Em geral a consideração de somente o mecanismo de distorção das integrais de recobrimento superestima esta variação na densidade eletrônica, já que a variação na densidade eletrônica induzida somente pela distorção do potencial efetivo é oposta àquela causada pela distorção das integrais (106).

Um tipo diferente de aproximação foi feito atra-

vés de cálculos moleculares não relativísticos, bem recentemente, usando o método variacional Discreto para complexos lineares de Au(I) (107). Estes cálculos evidenciam uma grande contribuição ao gradiente de campo elétrico vinda dos elétrons do orbital 5p do caroço, que entram com uma pequena parte (1.8%) na composição do orbital molecular $9\sigma_u^+$.

Acreditamos que nossos resultados fortalecem a importância da coordenação dos elétrons 5d na explicação do Δ dos compostos lineares de Au(I).

CAPÍTULO VCONCLUSÕES

Um metal de transição que se encontra num complexo covalente está fortemente interligado com os ligantes através de ligações σ e π . O fato desses complexos apresentarem configuração do tipo spin fraco evidencia esta natureza muito covalente. O metal pode receber elétrons através destas ligações σ e π , mas se os ligantes tiverem um orbital antiligante π^* de baixa energia, é possível que ocorra uma interação entre este orbital π^* e o orbital d do metal, despopulando este último (108). Este mecanismo de transferência de carga, que é conhecido como "back donation" ou "back-bonding" (10), ocorre com ligantes do tipo CN, CO e principalmente NO, sendo evidenciados pelas propriedades físicas e químicas dos complexos. A interpretação de espectros óticos e Mössbauer dos complexos de transição exige um conhecimento de sua estrutura eletrônica, muito embora estas técnicas espectroscópicas possam dar informações sobre a natureza das ligações nestes complexos (10, 6) e sobre sua estrutura eletrônica.

A determinação da estrutura eletrônica de moléculas e complexos apresenta grande complexidade, o que torna os cálculos de Orbitais Moleculares não-empíricos (tipo (SCF-LCAO-NO) bastante difíceis por usar um grande tempo computacional, tornando-os muito custosos. O uso de computadores de grande me

mória e alta velocidade tem permitido a abordagem de moléculas médias, entretanto, estes cálculos "ab initio" para moléculas maiores, como por exemplo, as envolvidas em processos biológicos, ainda é impraticável.

Os métodos semi-empíricos ou semi-quantitativos, baseados no formalismo de Roothaan, mas permitindo vários níveis de aproximação, fornecem muitas vezes resultados somente semi-quantitativos para a determinação da estrutura eletrônica e interpretação dos espectros óticos de vários complexos de transição (57); por outro lado, tornam simplificados os métodos computacionais utilizados. Entretanto, o envolvimento de várias aproximações para esta determinação de estrutura eletrônica, faz com que estes cálculos não sejam muito bons para descrever interações tão pequenas, como são as interações hiperfinas.

A utilização nestes últimos anos do método de Espalhamento Múltiplo na aproximação X_α (EM- X_α) para estudo de complexos de metais de transição (60,61,72,91), tem levado a obter resultados que permitem sua comparação com aqueles obtidos pelo método LCAO-MO tradicional. Uma das vantagens que aparece é o fato de que este último é da ordem de cem a mil vezes mais lento computacionalmente que o EM- X_α . Entretanto, é preciso analisar com cuidado os resultados, já que o potencial de troca na aproximação X_α aliado ao esquema "muffin-tin" pode comprometer o cálculo de observáveis sensíveis a este termo de troca, tais como interações hiperfinas de contato.

Os resultados que obtivemos dos cálculos de estrutura eletrônica e interações hiperfinas no ferrato pelo método EM- X_α (68), sugerem ser este um possível método para investi

gar interações hiperfinas, desde que o esquema "muffin-tin" escolhido seja apropriado para minimizar o volume da região inter esferas.

Dentro de uma outra alternativa para estudar interações hiperfinas, particularmente os parâmetros $\rho(0)$ e $\langle r^{-3} \rangle$, fizemos cálculos atômicos com configurações variáveis de vários elementos de transição pesados, simulando configurações destes elementos quando constituindo complexos. Desta forma investigamos o efeito do potencial de troca local sobre os parâmetros acima citados, comparativamente aos cálculos atômicos H-F puro e sugerimos, de um modo geral, que os valores do parâmetro α para o potencial de troca local devam ser próximos do valor $2/3$, onde a concordância é melhor (67). Ainda dentro desta alternativa, obtivemos resultados de cálculos atômicos de $\langle r^{-3} \rangle$ para os orbitais d e p mais externos de vários elementos de transição, em particular, dos elementos pesados visando discutir os possíveis mecanismos que influenciam a interação quadrupolar nos complexos destes elementos (69).

Fizemos, também um estudo dos compostos lineares de Au(I) na tentativa de explicar a correlação entre D.I. e desdobramento quadrupolar, bem como os elevados valores deste desdobramento no $K[\text{Au}(\text{CN})_2]$ (69). Embora exista muita controvérsia (9, 10, 11, 12) na explicação dos mecanismos destas características acima, acreditamos que nossos resultados sugerem a importância dos orbitais $5d$ na interpretação dos desdobramentos quadrupolares destes compostos lineares de Au(I).

APÊNDICE AENERGIA MÉDIA DE UMA CONFIGURAÇÃO DE CAMADAS ABERTAS

Uma configuração de camadas abertas produz muitos multipletes. A energia média de todos os multipletes de uma dada configuração atômica, é uma média ponderada sobre estes multipletes, tomados com peso $(2s+1)(2L+1)$, que é igual ao número de funções de onda que os compõem. Se uma camada contendo q_{i0} spin orbitais for parcialmente preenchida com q_i elétrons, q_i variando entre zero e $4\ell_i+2$ valores, então o número de funções determinantis que podem se formar é igual a:

$$\prod_i \frac{q_{i0}!}{q_i!(q_{i0}-q_i)!} \quad (a-1)$$

ou seja, é igual ao produto de $q_{i0}! / (q_i!(q_{i0}-q_i)!)$ modos de distribuição possível para os q_i elétrons entre as q_{i0} autofunções. Tomemos q_i como número inteiro.

Sejam Ψ_{it} as autofunções correspondentes aos estados degenerados de uma camada i , com t variando de 1 a q_{i0} ; n_{it} o número de elétrons na autofunção Ψ_{it} de uma particular função determinantal (um ou zero). Então, os elementos diagonais da matriz de energia para esta função determinantal são do tipo:

$$\prod_{it} n_{it} \int \Psi_{it}^*(\vec{x}_1) H_1 \Psi_{it}(\vec{x}_1) d\vec{x}_1 + \frac{1}{2} \prod_{it, js} n_{it} n_{js} \times \int \Psi_{it}^*(\vec{x}_1) \Psi_{js}^*(\vec{x}_2) L_{12} [\Psi_{it}(\vec{x}_1) \Psi_{js}(\vec{x}_2) - \Psi_{js}(\vec{x}_1) \Psi_{it}(\vec{x}_2)] d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \quad (a-2)$$

O número q_{i0} de autofunção degeneradas, correspondentes a um autovalor ϵ_i será igual à dimensão da representação irredutível do grupo de simetria do sistema para este valor ϵ_i particular.

O cálculo dos operadores monoelétrônicos H_1 , os quais comutam com o grupo de operadores de simetria do sistema, nos dá:

$$I(i) = \int \Psi_{it}^*(\vec{x}_1) H_1 \Psi_{it}(\vec{x}_1) d\vec{x}_1 \quad (a-3)$$

Como (a-3) é independente de t , o elemento de matriz diagonal de H_1 é o mesmo para qualquer estado degenerado à energia ϵ_i . Então em (a-2) temos que:

$$\sum_{it} n_{it} \int \Psi_{it}(\vec{x}_1) H_1 \Psi_{it}(\vec{x}_1) d\vec{x}_1 = \sum_{it} n_{it} I(i) = \sum_i q_i I(i) \quad (a-4)$$

com q_i sendo o número total de elétrons na camada i .

Os termos da equação (a-2), contendo os operadores a dois elétrons são de dois tipos: aqueles onde $i=j$, isto é, representam energia de interação entre os dois elétrons na mesma camada, e, os termos com $i \neq j$, para elétrons de camadas diferentes.

Um par de spin-orbitais it e is da camada i , aparecerá em:

$$\frac{(q_{i0}-2)!}{(q_i-2)!(q_{i0}-q_i)!} \prod_{j \neq i} \frac{q_{j0}!}{q_j!(q_{j0}-q_j)!} \quad (a-5)$$

determinantes. A média sobre todos os determinantes faz com

que a última integral da eq(a-2) tenha um coeficiente igual a :

$$\frac{\frac{(q_{i_0}-2)!}{(q_i-2)!(q_{i_0}-q_i)!} \prod_{j \neq i} \frac{q_{j_0}!}{q_j!(q_{j_0}-q_j)!}}{\frac{q_{i_0}!}{q_i!(q_{i_0}-q_i)!} \prod_{j \neq i} \frac{q_{j_0}!}{q_j!(q_{j_0}-q_j)!}} = \frac{q_i(q_i-1)}{q_{i_0}(q_{i_0}-1)} \quad (a-6)$$

que é o coeficiente para cada par de spin-orbital (ψ_{it}, ψ_{is}).

Numa camada i existe $(q_{i_0}(q_{i_0}-1))/2$ pares de spins-orbitais, então a contribuição destes operadores a dois elétrons para a energia total é:

$$\frac{q_{i_0}(q_{i_0}-1) \cdot q_i(q_i-1)}{2 \cdot q_{i_0}(q_{i_0}-1)} \left[\langle it, is | L | it, is \rangle - \langle it, is | L | is, it \rangle \right] \text{médio}$$

$$= \frac{q_i(q_i-1)}{2} \left[\langle it, is | L | it, is \rangle - \langle it, is | L | is, it \rangle \right] \text{médio} \quad (a-7)$$

Para o caso de $i \neq j$, o valor médio da integral a dois elétrons na equação (a-2) é:

$$\left[\langle it, js | L | it, js \rangle - \langle it, js | L | js, it \rangle \right] \text{médio} \quad (a-8)$$

cujos coeficientes são $q_i q_j$, respectivamente, número de pares com um elétron na camada i e outro na camada j .

O valor médio da energia no método Hiper-Hartree Fock fica sendo:

$$\langle E_{\text{HHF}} \rangle = \sum_i q_i I(i) + \sum_i \frac{1}{2} q_i (q_i - 1) \langle i | i \rangle + \sum_{\substack{\text{pares} \\ i \neq j}} q_i q_j \langle i | j \rangle \quad (a-9)$$

com $[\langle it, js | L | it, js \rangle - \langle it, js | L | js, it \rangle]_{\text{m\u00e9dio}} =$

$$\begin{cases} \langle i | i \rangle & \text{para camada } i=j \\ \langle i | j \rangle & \text{para camada } i \neq j \end{cases} \quad (\text{a-10})$$

A express\u00e3o da eq. (a-9) da energia m\u00e9dia, na aproxima\u00e7\u00e3o de campo central pode ser escrita em termos das integrais I , F_K e G_K . Para tanto, lembramos que os coeficientes de Gaunt para $K=0$ ficam:

$$\begin{cases} C_0(l_i m_{li}; l_i m_{li}) = 1 \\ C_0(l_i m_{li}; l_j m_{lj}) = 0 \text{ para } m_{li} \neq m_{lj} \end{cases}$$

portanto, temos para as integrais bi-eletr\u00f4nicas:

$$\begin{cases} \langle it, js | L | it, js \rangle = F_0(nl, nl) \\ \langle it, js | L | js, it \rangle \end{cases} \begin{cases} = F_0(nl, nl) \text{ com } it \neq js \\ = 0 \text{ com } it = js \end{cases} \quad (\text{a-11})$$

ent\u00e3o:

$$[\langle it, js | L | it, js \rangle - \langle it, js | L | js, it \rangle] = \begin{cases} F_0(nl, nl) \text{ para } i \neq j \\ 0 \text{ para } i=j \end{cases}$$

Vamos fazer, ent\u00e3o, o c\u00e1lculo para os termos $\langle i | i \rangle$ e $\langle i | j \rangle$

$$\begin{aligned} 1) \quad \langle i | i \rangle &= [\langle it, is | L | it, is \rangle - \langle it, is | L | is, it \rangle]_{\text{m\u00e9dio}} = \\ &= [\langle ts | L | ts \rangle - \langle ts | L | st \rangle]_{\text{m\u00e9dio}} \end{aligned} \quad (\text{a-12})$$

que é zero para $t=s$. Para $t \neq s$ podemos substituir a soma sobre os pares t, s pela metade da soma dupla sobre todos os valores de t e de s . Vale então as duas seguintes propriedades sobre estas somatórias:

$$\sum_s \langle ts | L | ts \rangle = (2l_s + 1) F_0(n_t l_t, n_s l_s) \quad (a-13)$$

$$\sum_s \langle ts | L | st \rangle = \left(\frac{2l_s + 1}{2l_t + 1} \right)^{1/2} \sum_k C_k(l_t, 0, l_s, 0) G_k(n_t l_t, n_s l_s) \quad (a-14)$$

onde as somatórias sobre s são sobre $(2l_s + 1)$ valores possíveis dos m_{l_s} , isto é, dos elétrons de mesmo spin que o elétron t . Para os termos do tipo da eq. (a-13) só aparecem contribuições para $K=0$ e, para os termos do tipo da eq. (a-14) só contribuem aqueles com $K \neq 0$. Tomando $l_t = l_s \equiv l_i$, que é o número quântico azimutal da i -ésima camada, (a-14) se transforma em:

$$\sum_s \langle ts | L | st \rangle = \sum_K C_K(l_i, 0, l_i, 0) F_K(n_i l_i, n_i l_i) \quad (a-15)$$

Uma vez encontrada a média podemos substituir a soma sobre os pares (s, t) pela metade do somatório duplo que inclui todos os pares de spin-orbitais e dividir pelo número de pares de spin-orbitais que têm contribuição não nula para a média, isto é,

$$\frac{q_{io}(q_{io}-1)}{2} = \frac{(4l_i+2)(4l_i+1)}{2}$$

A contribuição do termo $\langle ts | L | ts \rangle$, incluindo $t=s$,

é $(4\ell_i+2)^{2/2} F_0(n_i \ell_i, n_i \ell_i)$ e a contribuição do termo $\langle ts|L|st \rangle$ é multiplicar por $(4\ell_i+2)$ a equação (a-15). Em suma, a metade do somatório duplo fica igual a:

$$\frac{1}{2}(4\ell_i+2)^2 F_0(n_i \ell_i, n_i \ell_i) - \frac{1}{2}(4\ell_i+2) \sum_K C_K(\ell_i 0, \ell_i 0) F_K(n_i \ell_i, n_i \ell_i) \quad (a-16)$$

Para $K=0$ e qualquer ℓ , $C_0(\ell_i 0, \ell_i 0)=1$, o que permite escrever a eq. (a-16) como:

$$\frac{1}{2}(4\ell_i+2)(4\ell_i+1) F_0(n_i \ell_i, n_i \ell_i) - \frac{1}{2}(4\ell_i+2) \sum_{K=2, n} C_K(\ell_i 0, \ell_i 0) F_K(n_i \ell_i, n_i \ell_i)$$

Em resumo, temos que:

$$\begin{aligned} \langle i|i \rangle &= F_0(n_i \ell_i, n_i \ell_i) - \frac{1}{4\ell_i+1} \left[C^2(\ell_i 0, \ell_i 0) F^2(n_i \ell_i, n_i \ell_i) + \right. \\ &\quad \left. + C^4(\ell_i 0, \ell_i 0) F^4(n_i \ell_i, n_i \ell_i) = \right. \\ &= F_0(n_i \ell_i, n_i \ell_i) - \sum_{K \neq 0} \frac{C_K(\ell_i 0, \ell_i 0)}{4\ell_i+1} F_K(n_i \ell_i, n_i \ell_i) \quad (a-17) \end{aligned}$$

que representa a média da energia de interação entre elétrons da camada i e número quântico ℓ_i .

2) $\langle i|j \rangle$: - Este caso de interação é entre dois elétrons de camadas diferentes. As camadas (se totalmente preenchidas, conteriam q_{i0} e q_{j0} elétrons) contem q_i e q_j elétrons. Para encontrar a média de $[\langle ts|L|ts \rangle - \langle ts|L|st \rangle]$, somaremos os q_{i0} spin-orbitais da primeira camada e os q_{j0} da segunda camada e dividiremos pelo produto $q_{i0} q_{j0}$, que nos dá o número de pares de spin orbitais.

Então:

$$\begin{aligned}
 \langle i | j \rangle &= [\langle ts | L | ts \rangle - \langle ts | L | st \rangle]_{\text{médio}} = \\
 &= F_O(n_i, \ell_i, n_j, \ell_j) - \frac{1}{2} \frac{1}{2\ell_j + 1} \left[\frac{2\ell_j + 1}{2\ell_i + 1} \right]^{1/2} \\
 &\quad \sum_K C_K(\ell_i, 0, \ell_j, 0) G_K(n_i, \ell_i, n_j, \ell_j) = \\
 &= F_O(n_i, \ell_i, n_j, \ell_j) - \frac{1}{2} \left[(2\ell_i + 1)(2\ell_j + 1) \right]^{-1/2} \sum_K C_K(\ell_i, 0, \ell_j, 0) G_K(n_i, \ell_i, n_j, \ell_j)
 \end{aligned}$$

APÊNDICE BAPROXIMAÇÃO DO ELÉTRON LIVRE NO MÉTODO HARTREE-FOCK

O cálculo do termo de troca em um gás de elétrons livres foi inicialmente feito por Bloch (109) e Dirac (110) e, posteriormente foi desenvolvido por Wigner et Seitz e, Slater (40).

Vamos calcular o termo de troca partindo da expressão do potencial de troca médio, em função de \vec{x}_1 que é dado por:

$$\frac{\sum_i \sum_j \delta(m_{s_i}, m_{s_j}) \int \Psi_i^*(\vec{x}_1) \Psi_j^*(\vec{x}_2) \cdot \frac{1}{r_{12}} \Psi_j(\vec{x}_1) \Psi_i(\vec{x}_2) d\vec{x}_2}{\sum_K \Psi_K^*(\vec{x}_1) \Psi_K(\vec{x}_1)} \quad (b-1)$$

Supomos que as funções de onda são nesta aproximação, ondas planas, isto é:

$$\Psi_i(\vec{x}_1) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{K}_i \cdot \vec{r}_1} \quad (b-2)$$

com V o volume do cristal sobre o qual é feita a normalização, é a constante de propagação de onda.

Substituindo a expressão (b-2) em (b-1), obtemos:

$$\frac{\sum_i \sum_j \delta(m_{s_i}, m_{s_j}) \frac{1}{V^2} \int e^{i(\vec{K}_i - \vec{K}_j) \cdot (\vec{r}_2 - \vec{r}_1)} \frac{1}{r_{12}} d\vec{r}_2}{\sum_K \Psi_K^*(\vec{x}_1) \Psi_K(\vec{x}_1)} \quad (b-3)$$

Para calcular esta expressão usaremos o método de Dirac (110) que acha o potencial de troca atuando em um elétron de vetor de propagação \vec{k}_i , e depois toma a média destes potenciais atuando em diferentes vetores de propagação. Inicialmente, calculemos a integral:

$$\int \Psi_i^*(\vec{x}_1) \Psi_j(\vec{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \Psi_j(\vec{x}_1) \Psi_i(\vec{x}_2) d\vec{x}_2 = \frac{1}{V^2} \int e^{i(\vec{k}_i - \vec{k}_j) \cdot (\vec{x}_2 - \vec{x}_1)} \frac{1}{r_{12}} d\vec{x}_2 \quad (b-4)$$

Usando coordenadas polares esféricas com o vetor $(\vec{k}_i - \vec{k}_j)$ ao longo do eixo e colocando na origem o primeiro elétron, temos:

$$\frac{1}{V^2} \int e^{i(|\vec{k}_i - \vec{k}_j| r \cos \theta)} \frac{1}{r} dV \quad (b-5)$$

onde $dV = r^2 dr \sin\theta d\theta d\phi$

Portanto, (b-5) fica:

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{V^2} \int_0^r \frac{r^2 dr}{r} \int_0^\pi 2\pi e^{i|\vec{k}_i - \vec{k}_j| r \cos\theta} \sin\theta d\theta = \\ &= \frac{2\pi}{V^2} \int_0^r \frac{r^2 dr}{r} \int_{-1}^1 e^{i|\vec{k}_i - \vec{k}_j| r u} du = \frac{2\pi}{V^2} \int_0^r \frac{r dr}{|\vec{k}_i - \vec{k}_j|} \frac{2 \sin|\vec{k}_i - \vec{k}_j| r}{|\vec{k}_i - \vec{k}_j|} \\ &= \frac{1}{V^2} \frac{4\pi}{|\vec{k}_i - \vec{k}_j|^2} \int_0^r \sin|\vec{k}_i - \vec{k}_j| r dr \end{aligned}$$

Resolvendo esta integral (109,110) ficamos com:

$$\frac{1}{V^2} \frac{4\pi}{|\vec{k}_i - \vec{k}_j|^2} \quad (b-6)$$

Somando agora sobre os \vec{k}_j , como proposto por Dirac, acharemos a média destes potenciais sobre os elétrons com vários vetores de propagação..

Tomando o espaço dos momentum tridimensional, temos os modos normais uniformemente espaçados, e, o volume por ponto igual a $\frac{h^3}{V}$, onde cada ponto corresponde a um elétron de cada spin. Então a somatória se transforma em uma integral, com $dp_x dp_y dp_z (\frac{V}{h^3})$ como elemento de integração, ou, no espaço dos $K(p_x = \hbar k_x)$, $dK_x dK_y dK_z (\frac{V}{8\pi^3})$. O numerador da equação (b-3) fica:

$$\frac{1}{V} \int \frac{4\pi}{|\vec{k}_i - \vec{k}_j|^2} \frac{V}{8\pi^3} dK_{jx} dK_{jy} dK_{jz} = \frac{1}{2\pi^2 V} \int \frac{1}{|\vec{k}_i - \vec{k}_j|^2} dK_{jx} dK_{jy} dK_{jz}$$

Lembrando que $dV_{jK} = K_j^2 \sin\theta d\theta d\phi dK_j$ e que $|\vec{k}_i - \vec{k}_j|^2 = K_i^2 + K_j^2 + 2K_i K_j \cos\theta$ vamos calcular a integral da eq. (b-7) no espaço dos K_j com coordenadas polares esféricas K_j, θ, ϕ e o eixo na direção do vetor \vec{k}_i . Então, temos:

$$\frac{1}{V} \frac{1}{2\pi^2} \int_0^{K_{\max}} K_j^2 dK_j \int_0^\pi \frac{2\pi \sin\theta d\theta}{K_i^2 + K_j^2 + 2K_i K_j \cos\theta} \quad (b-8)$$

Integrando em θ , temos:

$$\frac{1}{2\pi V} \int_0^{K_{\max}} K_j^2 dK_j \frac{1}{K_i K_j} \ln \left| \frac{K_i + K_j}{K_i - K_j} \right| \quad (b-9)$$

ou seja,

$$\frac{1}{\sqrt{\pi}K_i} \int_0^{K_{\max}} K_j \ln \left| \frac{K_i + K_j}{K_i - K_j} \right| dK_j \quad (\text{b-10})$$

Esta integração acima pode ser feita em duas partes: uma com $K_i < K_j$ e outra com $K_i > K_j$. Aplicando também a propriedade:

$$\int x \log(a+bx) = \frac{b^2 x^2 - a^2}{2b^2} \log(a+bx) + \frac{ax}{2b} - \frac{x^2}{4}$$

na eq. (b-10), ficamos com:

$$\frac{1}{\pi\sqrt{K_i}} \int_0^{K_{\max}} K_j \ln \left| \frac{K_i + K_j}{K_i - K_j} \right| dK_j = \frac{2K_i^2}{\pi K_i \sqrt{\eta}} F(\eta) \quad (\text{b-11})$$

onde

$$F(\eta) = \frac{1}{2} + \frac{1-\eta^2}{4\eta} \quad \frac{1+\eta}{1-\eta} \quad \text{e} \quad \eta = \frac{K_i}{K_{\max}}$$

Finalmente, a integral da eq. (b-7) fica igual a:

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}} K_{\max} F(\eta) \quad (\text{b-12})$$

onde K_{\max} é o valor máximo de K na distribuição de Fermi. A obtenção do potencial de troca de Hartree-Fock para um elétron que tem valor de propagação \vec{k}_i é feita dividindo a equação (b-12) por $\psi_i^*(\vec{x}_1) \psi_i(\vec{x}_1)$, que é igual a $\frac{1}{V}$. Portanto, ficamos com o potencial de troca de Hartree-Fock:

$$- \frac{2}{\pi} K_{\max} F(\eta) = - \frac{4}{h} P_{\max} F(\eta) \quad (\text{b-13})$$

Esta expressão (b-13) corresponde a energia potencial de troca de Hartree-Fock de um elétron com um vetor de propagação que é η vezes o valor máximo dos estados ocupados na distribuição de Fermi. O potencial médio é encontrado calculando a média sobre os estados ocupados, cujo número entre η e $\eta + d\eta$ é proporcional a $\eta^2 d\eta$. Logo, o valor médio de $F(\eta)$ é:

$$F(\eta)_{\text{m\u00e9dio}} = \frac{\int_0^1 \eta^2 F(\eta) d\eta}{\int_0^1 \eta^2 d\eta} = \frac{3}{4} \quad (\text{b-14})$$

Logo, o potencial de troca m\u00e9dio fica, substituindo a eq. (b-14) na eq. (b-13), igual a:

$$-\frac{3}{h} P_{\text{max}} = -\frac{3}{2\pi} K_{\text{max}} \quad (\text{b-15})$$

Considerando o espa\u00e7o dos momentum, cada ponto representa uma fun\u00e7\u00e3o de onda que pode ter 2 el\u00e9trons e tamb\u00e9m representa modos normais ocupando um volume h^3/V . O volume de uma esfera de raio p_{max} neste espa\u00e7o contendo n el\u00e9trons fica:

$$\frac{4}{3}\pi p_{\text{max}}^3 = \frac{nh^3}{2V}$$

com $\frac{n}{2}$ o n\u00famero de el\u00e9trons para cada spin.

Logo

$$p_{\text{max}} = h \left(\frac{3}{8\pi} \frac{n}{V} \right)^{1/3} \quad (\text{b-16})$$

Este valor de p_{max} substituido na eq. (b-15) d\u00e1 para o potencial de troca m\u00e9dio:

$$\begin{aligned}
 & -3 \left(\frac{3}{8\pi} \frac{n}{V} \right)^{1/3} = \\
 & = -3 \left[\frac{3}{8\pi} \sum_i \psi_i^*(\vec{x}_1) \psi_i(\vec{x}_1) \right]^{1/3} \qquad \text{(b-17)}
 \end{aligned}$$

já que $\frac{n}{V}$ é o número de elétrons por unidade de volume.

APÊNDICE CMEDIDAS POR RPE EM $K_5[Re(CN)_6]$ IRRADIADO POR ELÉTRONSIntrodução

Este trabalho se insere na linha tradicional do grupo de RPE do CBPF que estuda os efeitos de irradiação em complexos tipo cianetos de metais de transição. Assim, já foram estudados os complexos diamagnéticos irradiados de $K_3Co(CN)_6$ (112), de $K_3Rh(CN)_6$ (113), de $K_3Ir(CN)_6$ (63), de $K_4Ru(CN)_6$ (111) e $K_4Os(CN)_6$ (49) colocados em redes de halogenetos alcalinos. Em todos estes trabalhos a irradiação com elétrons destes complexos octaédricos com configuração no estado fundamental t_{2g}^6 , levou em condições favoráveis a produção de espécies paramagnéticas através da captura de um elétron no orbital a_1 ou E_1 , anti-ligante do complexo.

O estudo desta série de complexos acima citados foi feito inserindo-os em rede cúbica de KCl porque a análise dos resultados obtidos por RPE fica simplificada. É que ocorre uma diminuição nas interações dipolares e uma maior estabilidade nas espécies formadas, além de que o fato do íon estar diluído num cristal de simetria conhecida facilita a orientação do cristal permitindo a obtenção dos valores principais do tensor g e do tensor de interação hiperfina A . A rede cúbica de KCl foi utilizada como hospedeira porque apresenta simetria e espaçamento entre os átomos apropriados para permitir entrada subs-

titucional do complexo na rede.

O estudo por RPE dos efeitos de radiação no complexo de $[\text{Ir}(\text{CN})_6]^{3-}$ mostrou a formação do complexo pentacoordenado de Iridio $[\text{Ir}(\text{CN})_5]^{-3}$, que apresentou efeitos de Interação Quadrupolar Forte, da ordem de sua Interação Hiperfina (63). Este efeito também ficou evidente pelos espectros RPE no caso do complexo de Os (49) e aparece quando há combinação de uma pequena razão giromagnética (em unidades de β_N), com um momento nuclear de quadrupolo elétrico relativamente grande (em unidades barns) no íon paramagnético.

Seguindo a tabela periódica o próximo elemento cujo complexo seria interessante investigar é o Renio, ou seja, íon complexo hexaciano renato, que se espera apresente efeitos de Interação Quadrupolar Forte.

Preparação das Amostras

As amostras do complexo $\text{K}_5[\text{Re}(\text{CN})_6]$ são obtidas por redução do íon hexacloro renato na presença de íons cianeto, sendo efetivamente um composto diamagnético. Além das dificuldades próprias para sua obtenção, este complexo apresenta uma grande instabilidade em presença do oxigênio, o que o torna de difícil manuseio.

Amostras sólidas para estudo por RPE podem ser monocristais, soluções congeladas ou em pó. Nos dois últimos casos, em que existe uma orientação aleatória, a interação magnética de troca entre íons vizinhos causa um alargamento das linhas, mascarando as medidas. É este um dos motivos porque se

dilui o complexo numa rede cristalina com simetria e espaçamento apropriado. Entretanto, o complexo $K_5[Re(CN)_6]$ não pode ser colocado substitucionalmente na rede do KCl, que é entre os halogenetos alcalinos, uma das que tem maior espaçamento entre os átomos, devido ao tamanho do íon complexo.

Utilizamos as amostras do $K_5[Re(CN)_6]$ em pó, seladas em tubo de quartzo em atmosfera de Argônio.

Irradiação e Criostato

O efeito da radiação sobre os complexos diamagnéticos quando se irradia com Raios X, luz ultra-violeta, elétrons, gama ou neutrons é de perda ou captura de elétrons secundários, surgidos por causa deste efeito.

As amostras em pó de $K_5[Re(CN)_6]$ foram irradiadas no acelerador linear com elétrons de 2 MeV de energia com uma corrente de 20 microamperes a temperatura de nitrogênio líquido. Os intervalos de tempo de irradiação variaram de 10 a 90 segundos.

As medidas foram feitas à temperatura ambiente e à 77K, utilizando o sistema Helitran da Varian para temperaturas variáveis.

Resultados e Discussão

Fizemos um grande número de medidas na banda X (frequência da microonda = 9GHz) a temperatura de nitrogênio com este complexo de Re irradiado. Estas medidas foram obtidas lo-

go após a irradiação, na tentativa de observar sinais causados pelas espécies formadas devido a irradiação, nas suas intensidades máximas, já que nossas amostras são em pó, o que torna as intensidades das linhas dos espectros bem atenuadas. Na tentativa de produzir uma maior quantidade das espécies formadas (portanto sinais mais intensos), aumentamos o intervalo de tempo de irradiação até 90 segundos. A utilização de uma maior quantidade de material na amostra melhorou, sem contudo resolver o problema das intensidades

Todas nossas tentativas para obter resultados quantitativos dos espectros obtidos foram frustradas, uma vez que existiu uma grande dificuldade na discriminação das linhas obtidas através das espécies formadas.

Os espectros observados na banda X, apresentam sinais pouco intensos, mostrando a existência de um grande número de linhas, o que os torna bastante complexos e de difícil interpretação.

Entre as inúmeras tentativas feitas, sem resultado, para melhorar os espectros, utilizamos a técnica de somar espectros através do uso do computador Varian-Spectro System-100-Data 620I, acoplado ao sistema RPE de Varian, que utilizamos.

Pretendemos prosseguir na investigação deste complexo fazendo medidas em banda Q à temperatura de hélio na tentativa de melhor definir e tornar mais intensas as linhas que se obtêm nos espectros a temperatura de nitrogênio. A não execução desta parte se deve ao fato de não podermos contar atualmente com o sistema Helitran, com a banda Q (frequência de microonda = 35GHz). Acreditamos que eles apresentam interação Qua

drupolar Forte, o que nos leva, neste caso, ao uso de métodos numéricos para diagonalizar a matriz do Hamiltoniano de spin (49). Para tanto, é preciso, usando o método de tentativas, utilizar um programa de computador, que é uma versão do programa MAGNSPEC (63) acrescido do programa para amostras em pó, chamado SPREAD, já implantados no computador IBM 370/145 do CBPF.

REFERÊNCIAS

- (1) S.F.A. Kettle · Coordination Compounds T.C. Waddington ,
Univ. of Warwick (1969). Capítulo 1.
- (2) B.N. Figgis Introduction to Ligand Fields, Interscience,
N.York (1966) Capítulo 2.
- (3) J.H. Van Vleck . Valence Strength and the Magnetism .
J.Chem.Phys. 3(1935) 807-813.
- (4) F. Hermann e S. Skillman . Atomic Structure Calculations.
Prentice Hall, Englewood Cliffs (1963).
- (5) C.H. Townes e B.P. Dailey . The Ionic Character of Diato-
mic Molecules . J.Chem.Phys. 23(1955) 118-123.
- (6) C.C.J. Roothaan . New Developments in Molecular Orbital
Theory Reviews of Modern Physics 23 (1951)
69-89.
- (7) M. Wolfsberg e L. Helmholz . The Spectra and Electronic
Structure of the Tetrahedral Ions MnO_4^{--} , CrO_4^{--} e
 ClO_4^- . J.Chem.Phys. 20(1952) 837-843.
- (8) J.C.Slater . The Self-Consistent Field for Molecules and
Solids. Quantum Theory of Molecules and Solids,
vol. 4. McGraw-Hill, N. York (1974).
- (9) H. Prosser, F.E. Wagner, G. Wortmann e G.M. Kalvius .
Mössbauer determination of the E2/M1 Mixing ratio
of the 77 KeV Transition in ^{197}Au and the Sign

of the Electric Field Gradient in $K[Au(CN)_2]$. Hyperfine Interactions 1(1975) 25-32.

- (10) J. Danon . Mössbauer Effect Applications on the Coordination Chemistry of Transition Elements. IAEA , Panel Proceedings (1972).
- (11) P.G. Jones, A.G. Maddock, M.J. Mays, M.M. Muir e A.F. Williams . Structure and Bonding in Gold(I) Compounds, Part 2. Mössbauer Spectrum of Linear Gold(I) Compounds. J. Chem. Soc. (Dalton) (1977) 1434-1439.
- (12) C.A. McAuliffe, R.V. Parish e P.D. Randall . Studies in Mössbauer Spectroscopy. Part-9. Gold-197 Spectra of Gold(I) Compounds . J:Chem.Soc (Dalton) (1977) 1426-1430.
- (13) M.G. Clark ; Hyperfine Interactions and Molecular Structure. Monografia (1978).
- (14) H.G.B. Casimir.. On the Interaction Between Atomic Nuclei and Electrons. Teyler's Tweede Genootschap Haarlem reprinted (1963).
- (15) S.L. Ruby e G.K. Shenoy . Change in Nuclear Radius upon Excitation for ^{119}Sn , ^{121}Sb , ^{125}Te , $^{127,129}I$ and ^{129}Xe from Mössbauer Isomer Shifts. Phys.Rev.186 (1969) 326-331.
- (16) A. Carrington e A.D. MacLachlan . Introduction to Magnetic Resonance. Harper and Row, N.York (1967).

conforme ref. 13.

- (17) A. Abragam - The Principles of Nuclear Magnetism .Clarendon Press, Oxford (1961).
- (18) A. Abragam e B. Bleaney - Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions .Clarendon Press, Oxford(1970).
- (19) R.L. Mössbauer e H. Frauenfelder - The Mössbauer Effect. Benjamin, N.York (1963).
- (20) G.M. Bancroft - Mössbauer Spectroscopy .Mc-Graw Hill, London (1973).
- (21) B. Bleaney - Hyperfine Structure and EPR em Hyperfine Interactions, edt. A.J. Freeman e R.B. Frankel .Academic Press, N.York (1967) pág. 2-51.
- (22) E.U. Condon e G.H. Shortley. The Theory of Atomic Spectra .Cambridge Univ. Press, Cambridge (1970) Capítulo 7.
- (23) R.J. Elliot e K.W.H. Stevens . The Theory of Magnetic Resonance Experiments on Salts of the Rare Earths, Proc. Roy. Soc. A 218 (1953), 553-566. Idem. The Magnetic Properties of Certain Rare-Earth Ethyl Sulphates. Proc. Roy. Soc. A219 (1953) 387-404.
- (24) J.S. Harvey . Hyperfine Structure in Ground Multiplets of ^{17}O and ^{19}F . Proc. Roy. Soc. A285 (1965) 581-596.
- (25) P.G.H. Sandars e J. Beck , Relativistic Effects in Many Electron Hyperfine Structure . Proc. Roy. Soc.

A289 (1965) 97-107.

- (26) H. Wegener . Der Mössbauer-Effekt und Seine Anwendung in Physik und Chemie .Mannheim (1966) , pág. 95.
- (27) V.I. Goldanskii e E.F. Makarov . Fundamentals of Gamma-Resonance Spectroscopy em Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy, edt. Goldanskii e Herber. Academic Press (1968) , 1-113.
- (28) D.A. Shirley . Application and Interpretation of Isomer Shifts . Rev. Mod. Phys. 36 (1964) 339-352.
- (29) C.J. Ballhausen . Introduction into the Theory of Ligands Fields . Mc-Graw Hill, N.York (1962) pág. 139.
- (30) P.F.Walch e D.E.Ellis.Covalency versus Overlap Distortion in the Mössbauer Isomer Shift, Phys. Rev.B7(1973)903-907.
- (31) A. Schichl, F.J. Litterst, H. Micklitz, J. P. Devort e J.M. Friedt . Mössbauer Study of the ^{119}Sn Resonance in Rare-Gas Matrix Isolated Sn(IV) and Sn(II) Halide Molecules .Chem.Phys. 20 (1977) 371-379.
- (32) H. Micklitz e F.J. Litterst . Determination of the s-electron Contact-Density Ratio for Fe Configurations $3d^6 4s^2$ and $3d^6 4s$ from Matrix-Isolation Mössbauer Spectroscopy .Phys. Rev. Lett. 33 (1974) .480-482.
- (33) P.H. Barret e H. Micklitz em Perspectives in Mössbauer Spectroscopy, S.G. Cohen e M. Pasternak Edit.Ple

num Press, N.York (1973) . pag. 117 conforme ref.
44.

- (34) T.K. McNab, H.Micklitz e P.H. Barret . Mössbauer Studies
in ^{57}Fe Atoms in Rare-Gas Matrices between 1.45
and 20.5 K. Phys.Rev. B4 (1971) 3787-3797.
- (35) P.H. Barret, P.A. Montano, H. Micklitz e J.B. Mann . Möss-
bauer Study of Rare-Gas-Matrix Isolated ^{125}Te Di-
mers, $^{125}\text{TeF}_6$, and $^{125}\text{TeCl}_4$ Molecules. Phys.Rev.
B12 (1975) . 1676-1680.
- (36) H. Micklitz . The problem of the Mössbauer Isomer Shift.
Calibration for the ^{119}Sn Resonance from Rare -
Gas-Matrix Isolation Experiments . Hyperfine In -
teractions 3 (1977) 135-145.
- (37) R.M. Sternheimer . On Nuclear Quadrupole Moments. Phys.
Rev. 80 (1950); 102-103. Idem, Effect of the
Atomic Core on the Nuclear Quadrupole Coupling .
Phys. Rev. 95 (1954) 736-750 e Phys. Rev. 105
(1957) 158-169.
- (38) D.R. Hartree . The Calculation of Atomic Structures. John
Wiley e Sons, N.York (1957).
- (39) F.L. Pilar . Elementary Quantum Chemistry. Mc-Graw Hill ,
N.York (1968), Cap. 13.
- (40) J.C. Slater . Quantum Theory of Atomic Structure, Vol. I
e II. Mc-Graw Hill, N. York (1960).

- (41) T.A. Koopmans a) Über Die Zuordnung von Wellenfunktionen und eigen werten Zie den einzelnen elektronen eines atoms. Physica 1 (1933) 104-113; b) Ref. 40, Vol: II-Cap.17.
- (42) R.E. Watson e A.J. Freeman . Hartree-Fock Theory of Electric and Magnetic Hyperfine Interactions in Atoms and Magnetic Compounds em Hyperfine Interactions, edit. A.J. Freeman e R.B. Frankel. Academic Press, N.York (1967) . pag.54-94.
- (43) C.C.J. Roothaan . Self-Consistent Field Theory for Open Shells of Electronic Systems . Rev. Mod. Phys. 32 (1960) 179-193.
- (44) J.M. Fridt e J. Danon . Mössbauer Spectroscopy: Principles and Examples of Chemical Applications em Modern Physics in Chemistry . Academic Press, Edit. E. Fluck e V.I. Goldanskii (1978) pag. 115.
- (45) J.C. Slater, J.B. Mann, T.M. Wilson e J.H. Wood . Nointegral Occupation Numbers in Transition Atoms in Crystals, Phys. Rev. 184 (1969) . 672-694.
- (46) J.C. Slater . Statistical Exchange in Self-Consistent Field em Advances in Quantum Chemistry 6 (1972) 1-92.
- (47) R. Latter . Atomic Energy Levels for the Thomas-Fermi and Thomas-Fermi-Dirac Potencial . Phys. Rev. 99 (1955) 510-519.
- (48) R. Gaspar . Acta Phys. Acad. Sci. Hungr. 3 (1954) 263 em

- ref. 8, pag. 23, W. Kohn e L.J. Sham, Self-Consistent Equations including exchange and correlation effects, Phys. Rev. 140 (1965) 1133-1138.
- (49) N.V. Vugman, A.M. Rossi e J. Danon. EPR of Electron Irradiated $K_4 O_5^{II} (CN)_6$ in KCl Single Crystals. J. Chem. Phys. 68 (1978), 3152-3161.
- (50) K. Schwarz. Optimization of the Statistical Exchange Parameter α for the free atoms H through Nb. Phys. Rev. B5 (1972), 2466-2468.
- (51) J. Danon. Physics Methods in Advanced Inorganic Chemistry, Ed. H.A.O. Hill e P. Day. Interscience, London (1968), pag. 380.
- (52) V.S. Shpinel e S.E. Gukasian. Proceedings of the Conference on the Applications of the Mössbauer Effect I, Dezzi Edit., Akademiai Kiads, Budapest (1965), pag. 41.
- (53) L. Pauling. The Nature of the Chemical Bond, Cornell University Press, Ithaca, N.York (1960).
- (54) H. Bethe. Ann. Physik 3 (1929), 133, conforme ref. 2, Cap. 1.
- (55) H.B. Gray. Collected Readings in Inorganic Chemistry Gordon, Galloway, Chemical Educ. Publis. Co., Easton (1972).
- (56) H.L. Schläfer e G. Gliemann. Basic Principles of Ligand

Field Theory, Wiley-Interscience, London (1969),
pag. 76.

- (57) J.P. Dahal e C.J. Ballhausen : Molecular Orbital Theories
of Inorganic Complexes, Advances in Quantum Chem-
istry, Ed. Per-Orlov Lowdin, Academic Press ,
N.York (1968), 170-226.
- (58) T.L. Loucks : Augmented Plane Wave Method . W. A. Benjamin,
N.York (1967).
- (59) K.H. Johnson, Multiple-Scattering Model for Polyatomic Mo-
lecules. J.Chem.Phys. 45 (1966), 3085-3095.
- (60) J.W.D. Connolly e K.H. Johnson . Calculation of the Ioni-
zation Energies of the Sulfur Hexafluoride Mole-
cule by the Multiple Scattering Method. Chem.Phys.
Letters 10 (1971), 616-622.
- (61) K.H. Johnson e F.C. Smith Jr. . Chemical Bonding of a
Molecular Transition Metal ion in a Crystalline
Environment. Phys. Rev. B5 (1972), 831-843.
- (62) J.C. Slater e K.H. Johnson . Self-Consistent Field X α Clus-
ter Method for Polyatomic Molecules and Solids .
Phys. Rev. B5 (1972), 844-853.
- (63) N.V. Vugman, A.O. Caride e J. Danon . ESR Studies of Elec-
tron Irradiated $K_3Ir^{III}(CN)_6$ in KCl Single Crys-
tals. II - Strong Quadrupole Effects on The Hyper-
fine Structure in $Ir^{II}(CN)_5$ Species. J.Chem.Phys.
59 (1973), 4418-4422.

- (64) A. Vasquez, F.E. Wagner, U. Klein, J. Moser, G. Wortmann, H.J. Keller e A. Bolz . Pressure Dependence and Sign of the Electric Field Gradient at Ir in the Linear Chain Structure of $\text{Ir}(\text{CO})_2\text{acac}$. J.Phys.C₆ (1976), 519-522.
- (65) J. Korringa . On the Calculation of the Energy of a Block Wave in the Metal. Physica 13(1947), 392-400.
- (66) W. Kohn e N. Rostoker . Solution of the Schrödinger Equation in Periodic Lattices with an Application to Metallic Lithium, Phys. Rev. 94 (1954), 1111-1120.
- (67) Shi.K.Lie, Darci M.S. Esquivel e Diana Guenzburger . On the Effect of the Local Exchange in Calculations of the Hyperfine Interactions Parameters $\rho(0)$ and $\langle r^{-3} \rangle$. Chem. Phys. Let. 57 (1978), 3, 458-461.
- (68) Diana Guenzburger, Darci M.S. Esquivel e J. Danon . Electronic Structure and Hyperfine Interactions in the FeO_4^{2-} Ion. Phys. Rev.B18,9(1978) 4561-4568.
- (69) Darci M.S. Esquivel, Diana Guenzburger e J. Danon . Electronic Configuration and Nuclear Quadrupole Interaction in Higher Transition Elements. Phys. Rev. B19, 3 (1979), 1357-1361.
- (70) G.M. Kalvius e G.K. Shenoy . Changes in Mean-Square Nuclear Charge Radii from Mössbauer Isomer Shifts. At. Data and Nuclear Data Tables 14 (1974) 639-653.
- (71) B.D. Dunlap e G.M. Kalvius . Mössbauer Isomer Shifts, Edit.

- G.K. Shenoy e F.E. Wagner. North Holland, Amsterdam (1977), conforme ref. 44.
- (72) D. Guenzburger, B. Maffeo e S. Larsson, Electronic Structure Calculation of $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3}$ by the SCF-MSX α Method, Study of Optical Transitions, X-Ray Photoelectron Spectrum and Mössbauer Isomer Shifts. Intern J. Quantum Chem. 12(1977), 383-391.
- (73) D.E. Ellis e F.W. Averill. Electronic Structure of FeCl_4^- anions in the Hartree-Fock-Slater Model. J. Chem. Phys. 60 (1974), 2856-2864.
- (74) N. Bessis, J. Picart e J.P. Desclaux. Hyperfine Structure Calculations for Atoms with the $(4p)^N$ Ground State Configuration. Phys. Rev. 187 (1969), 88-96.
- (75) J. Danon. Applications of Mössbauer Effect in Chemistry and Solid State Physics. Tecn-Rep. Series n° 50. IAEA, Viena (1966), pag. 89.
- (76) C. Froese-Fischer. A Multi-Configuration Hartree-Fock Program. Comp. Phys. Comm. 1 (1969), 151-166.
- (77) L.W. Panek e G.J. Perlow. Hartree-Fock Self-Consistent Field Calculation for Iridium. ANL-7631 (1969).
- (78) R.W.G. Wyckoff. Crystal Structures, 2^a ed. Interscience, N.York (1965), pag. 47.
- (79) G.J. Palenick. Crystal Structure of Potassium Manganate. Inorg. Chem. 6 (1967), 507-511.

- (80) G.K. Wertheim e R.H. Herber , Resonant Gamma-Ray Absorption in Potassium ferrate. J. Chem. Phys. 36 (1962), 2497-2499.
- (81) a) A. Carrington, D.J.E. Ingram, K.A.K. Lott, D.S. Schonland e M.C.R. Symons . Electron Resonance Studies of Transition Metal Oxyions . I . Experimental Results for the Manganate, Hypomanganate and Ferrate Ions . Proc. Roy. Soc. A254 (1960), 101-110; b) o mesmo título - II . Theory of Electron Resonance in Manganate. Proc. Roy. Soc. A254 , (1960), 111-116.
- (82) A. Carrington e D.S. Schonland . The Absorption Spectra of Permanganate, Manganate and Related Oxyions. Mol. Phys. 3 (1960), 331-338.
- (83) W.T. Oosterhuis e F. de S. Barros. Paramagnetic Hyperfine Interactions in an e_g^2 Configuration of ^{57}Fe J. Chem. Phys. 57 (1972), 4304-4306.
- (84) A. Ito e K. Ono . Mössbauer Study of Fe^{+6} in Potassium Ferrate K_3FeO_4 . J. Phys. Soc. Japan 26 (1969) 1548.
- (85) A. Calabrese e R.G. Hayes . Studies of the Valence Electron Levels of CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, MnO_4^- , VO_4^{3-} , and FeO_4^{2-} by X-Ray Photoelectron Spectroscopy. J. Am. Chem. Soc. 95 (1973), 2819-2822.
- (86) V.A. Gubanov, J. Weber e J.W.D. Connolly , The Electronic Structure of the Vanadate and Chromate Ions as

Calculated by the MSX α Method. J.Chem.Phys.63 ,
(1975) 1455-1461.

- (87) M.O. Faltens e D.A. Shirley. J. Chem. Phys. 53 (1970) ,
4249, conforme ref. 10.
- (88) A. Viste e H.B. Gray . Inorg. Chem. 3(1964)113 em ref.86.
- (89) G. de Michelis, L. Oleari, L. DiSipio e E. Tondello . Open
Shell Tetroxoanions: electronic structure and
spectra. Coord. Chem. Rev. 2 (1967), 53-63.
- (90) A. Rauk, T. Ziegler e D. E.Ellis . The Electronic Struc-
ture of FeO_4^{2-} , RuO_4^- , RuO_4^{2-} and Os_2O_4 by the HFS-
DVM Method.Theor. Chim. Acta 34 (1974), 49-59.
- (91) D. Guenzburger, B. Maffeo e M.L. de Siqueira . Electronic
Structure and Related Properties of Ferrocyanide
Ion Calculated by the SCFX α -Scattered Wave Method.
J. Phys. Chem. Solids 38 (1977) 35-39.
- (92) M.L. Siqueira, S. Larsson e J.W.D. Connolly . Mössbauer
Isomer Shifts and the Multiple-Scattering Method,
J. Phys. Chem. Solids 36 (1975) 1419-1422.
- (93) R.E. Watson e A.J. Freeman . Origin of Effective Fields in
Magnetic Materials. Phys. Rev. 123 (1961) 2027-
2047.
- (94) T.M. Wilson, J.H. Wood e J.C. Slater . Studies of the Sta-
tistical Exchange Approximation in First-Transi-
tion-Row Atoms and Ions: Mn^{2+} Ion. Phys. Rev. A2

(1970), 620-634.

- (95) S. Larsson . Atomic Charges in the Multiple-Scattering Molecular Orbital Method. *Theor. Chim. Acta* 49, (1978), 45-53.
- (96) P.S. Bagus, A.J. Freeman e F. Sasaki . Correlation and Multiplet Hole Theory of Core-Electron Energy Splittings in Transition-Metal Ions. *Int.J.Quant. Chem.* 57 (1973), 83-92.
- (97) E.K. Viinikka e S. Larsson . On the Splitting of the 3s Core Levels in X-Ray Photoelectron Spectra of Transition Metal Compounds. *J. Elec. Spect. Relat. Phenom.* 7 (1975), 163-174.
- (98) E.K. Viinikka e Y. Öhrn . Configuration Mixing in the 3s-Hole State of Transition Metal Ions. *Phys. Rev.* B11 (1975) 4168-4175.
- (99) J.R. Leite, J.C. Rodrigues, A.C. Feirraz e A.C. Pavão. Free Electron Gas Exchange Correlation in the Calculated Multiplets Splittings of s-Core Levels in 3d Transition Metals and Rare-Earth Elements *Phys. Rev.* B16 (1977) 978-984.
- (100) W.R. Mason . Metal to Ligand Charge-Transfer Spectra in Tetra-n-butylammonium Dicyanoaurate (I). *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 5182-5187.
- (101) W.R. Mason . Electronic Structure and Spectra of Linear Dicyano Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 3573-

3581.

- (102) J. Danon . Interactions Hyperfines et Liaisons Chimiques dans les éléments de transition. J.Phys. Cl (1974) 91-94.
- (103) L. H. Jones . Inorganic Vibrational Spectroscopy . Marcel Dekker, N.York (1971) vol. 1, pag. 117.
- (104) J.P. Desclaux . Relativistic Dirac-Fock Expectation Values for Atoms with Z=1 to Z=120 . Atom.Data and Nucl. Data Tables 12 (1973), 312-405.
- (105) K.D. Sen e P.T. Narasimham . Sternheimer Valence Shielding and Antishielding Factors for some Ions of interest in Mössbauer Spectroscopy . Phys. Rev. B16, (1977) 107.
- (106) Ref. 44 pag. 56.
- (107) Diana Guenzburger e D.E. Ellis . Electronic Structure and Mössbauer Hyperfine Interactions of Au(I) Compounds. (a ser publicado no Phys. Rev. B) .
- (108) C.J. Ballhausen e H.B. Gray . On the Optical Spectra of some Transition Metal Pentacyanonitrosyl Complexes . J. Chem. Phys. 36 (1962) 1151-1153.
- (109) F. Block . Z. Physik 57 (1929) 545, conforme ref. 8 pag. 169.
- (110) P.A.M. Dirac . Proc. Cambridge Phil. Soc. 26 (1930) 376, conforme ref. 8, pag. 170 e 379.

- (111) C.P. Livi . Ressonância Paramagnética Eletrônica do Complexo $K_4Ru(CN)_6$ em rede de KCl irradiado com elétrons. Tese de Mestrado apresentada ao CBPF em 1977.
- (112) J. Danon, R.P.A. Muniz, A. O. Caride e J. Wolfson . Cyano de Linkage Isomers in the ESR Spectrum of Electron-Irradiated $K_3Co(CN)_6$. J. Mol. Struct. 1 , (1968) 127.
- (113) R.P.A. Muniz, N.V. Vugman e J. Danon . Electron Paramagnetic Resonance of Electron-Irradiated $K_3Rh(CN)_6$ in a KCl Lattice. J. Chem. Phys. 54 (1971) 1284.

Tese apresentada ao Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, fazendo parte da Banca Examinadora os seguintes professores:

JACQUES DANON (Orientador)

DIANA GUENZBURGER

MARIO GIAMBIAGI

RICARDO FERREIRA

BRUNO MAFFEO

Rio de Janeiro
março / 1980