

SIH KWAT LIE

ESTUDO DA ESTRUTURA ELETRÔNICA, INTERAÇÕES HIPERFINAS E  
DENSIDADES RADIAIS NOS SULFETOS DE FERRO TETRAEDRAIS  
E OCTAEDRAIS PELO MÉTODO DE ESPALHAMENTO MÚLTIPLO  $X\alpha$

Tese de

DOUTORADO

CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FÍSICAS-CBPF

Rio de Janeiro, Março de 1990

- À memória de meus pais e do meu irmão Harry;
- A André.

LISTA DE FIGURAS

<u>FIG.</u>		<u>PÁG.</u>
1.2.1	- Divisão do "cluster" molecular em regiões I (atômica) , II (interatômica) e III (extramolecular) .....	12
1.2.2	- Posição dos centros do "cluster" .....	13
4.1	- Energias dos orbitais para o aglomerado $\text{FeS}_4^{5-}$ .....	87
4.2	- Densidades radiais dos orbitais para o aglomerado $\text{FeS}_4^{5-}$ . a) Fe 4s HFX $\alpha$ ; b) Fe 4s $\uparrow$ ( $8a_{1\uparrow}$ ); c) Fe 4s $\downarrow$ ( $8a_{1\downarrow}$ ) .....	88
4.3	- Densidades radiais dos orbitais para o aglomerado $\text{FeS}_4^{5-}$ . a) Fe 3s $\uparrow$ ( $6a_{1\uparrow}$ ); b) S 3s $\uparrow$ ( $7a_{1\uparrow}$ ); c) S 3s $\uparrow$ ( $7t_{2\uparrow}$ ) .....	89
4.4	- Densidades radiais dos orbitais para o aglomerado $\text{FeS}_4^{5-}$ . a) Fe $^{3+}$ 3d $\uparrow$ HFX $\alpha$ ; b) Fe 3d $\uparrow$ ( $2e_{\uparrow}$ ); c) Fe 3d $\downarrow$ ( $3e_{\downarrow}$ ); d) Fe 3d $\uparrow$ ( $3e_{\uparrow}$ ); e) Fe 3d $\downarrow$ ( $2e_{\downarrow}$ ) .....	90
4.5	- Densidades radiais dos orbitais para o aglomerado $\text{FeS}_4^{5-}$ . a) Fe $^{3+}$ 3d $\uparrow$ HFX $\alpha$ ; b) Fe 3d $\uparrow$ ( $8t_{2\uparrow}$ ); c) Fe 3d $\downarrow$ ( $10t_{2\downarrow}$ ) ; d) Fe 3d $\uparrow$ ( $10t_{2\uparrow}$ ); e) Fe 3d $\downarrow$ ( $9t_{2\downarrow}$ ).....	91
4.6	- Funções radiais dos orbitais para o aglomerado $\text{FeS}_4^{5-}$ . a) Fe 3d $\downarrow$ ( $3e_{\downarrow}$ ); b) Fe 3d $\downarrow$ ( $10t_{2\downarrow}$ ); c) Fe 3d $\downarrow$ ( $10t_{2\downarrow}$ ); d) Fe 3d $\uparrow$ ( $3e_{\uparrow}$ ); e) Fe 3d $\downarrow$ ( $2e_{\downarrow}$ ); f) Fe 3d $\downarrow$ ( $8t_{2\downarrow}$ ); g) S3p ( $2t_{1\downarrow}$ ) .....	92
4.7	- Densidades radiais dos orbitais para o aglomerado $\text{FeS}_4^{6-}$ . a) Fe $^{2+}$ 4s HFX $\alpha$ (escala 1/2); b) Fe 4s $\uparrow$ ( $8a_{1\uparrow}$ ); c) Fe 4s $\downarrow$ ( $8a_{1\downarrow}$ ) .....	93
4.8	- Densidades radiais dos orbitais para o aglomerado $\text{FeS}_4^{6-}$ . a) Fe $^{2+}$ 3d HFX $\alpha$ ; b) Fe 3d $\downarrow$ ( $10t_{2\downarrow}$ ); c) Fe 3d $\uparrow$ ( $8t_{2\uparrow}$ ); d) Fe 3d $\uparrow$ ( $10t_{2\uparrow}$ ); e) Fe 3d $\downarrow$ ( $9t_{2\downarrow}$ ) .....	94
4.9	- Densidades radiais dos orbitais para o aglomerado $\text{FeS}_4^{6-}$ . a) Fe $^{2+}$ 3d HFX $\alpha$ ; b) Fe 3d $\downarrow$ ( $3e_{\downarrow}$ ); c) Fe 3d $\uparrow$ ( $2e_{\uparrow}$ ); d) Fe 3d $\uparrow$ ( $3e_{\uparrow}$ ); e) Fe 3d $\downarrow$ ( $2e_{\downarrow}$ ) .....	95
4.10	- Densidades radiais dos orbitais para o aglomerado $\text{FeS}_4^{4-}$ . a) Fe $^{4+}$ 3d HFX $\alpha$ ; b) Fe 3d $\uparrow$ ( $8t_{2\uparrow}$ ); c) Fe 3d $\downarrow$ ( $10t_{2\downarrow}$ ) ; d) Fe 3d $\uparrow$ ( $10t_{2\uparrow}$ ); e) Fe 3d $\downarrow$ ( $9t_{2\downarrow}$ ); f) Fe 3d $\downarrow$ ( $8t_{2\downarrow}$ )....	96
4.11	- Densidades radiais dos orbitais para o aglomerado $\text{FeS}_4^{4-}$ . a) Fe $^{4+}$ 4s HFX $\alpha$ (escala 1/2); b) Fe 4s $\uparrow$ ( $8a_{1\uparrow}$ ); c) Fe 4s $\downarrow$ ( $8a_{1\downarrow}$ ) .....	97
4.12	- Densidades radiais dos orbitais para o aglomerado $\text{FeS}_4^{4-}$ . a) Fe $^{4+}$ 3d HFX $\alpha$ ; b) Fe 3d $\uparrow$ ( $2e_{\uparrow}$ ); c) Fe 3d $\downarrow$ ( $3e_{\downarrow}$ ); d) Fe 3d $\uparrow$ ( $3e_{\uparrow}$ ); e) Fe 3d $\downarrow$ ( $2e_{\downarrow}$ ) .....	98

4.13	- Densidades radiais dos orbitais para o aglomerado $\text{FeS}_4^{7-}$ . a) $\text{Fe}^{1+}$ 3d HFX $\alpha$ ; b) Fe 3d $\uparrow$ (3e $\uparrow$ ); c) Fe 3d $\uparrow$ (3e $\uparrow$ ); d) Fe 3d $\uparrow$ (2e $\uparrow$ ); e) Fe 3d $\uparrow$ (2e $\uparrow$ ) .....	99
4.14	- Densidades radiais dos orbitais para o aglomerado $\text{FeS}_4^{7-}$ . a) $\text{Fe}^{1+}$ 3d HFX $\alpha$ ; b) Fe 3d $\uparrow$ (10t $_2\uparrow$ ); c) Fe 3d $\uparrow$ (9t $_2\uparrow$ ); d) Fe 3d $\uparrow$ (9t $_2\uparrow$ ) .....	100
4.15	- Densidades radiais dos orbitais para o aglomerado $\text{FeS}_4^{7-}$ . a) Fe 4s HFX $\alpha$ (escala 1/2); b) Fe 4s $\uparrow$ (8a $_1\uparrow$ ); c) Fe 4s $\uparrow$ (8a $_1\uparrow$ ) .....	101
5.1	- Energias dos orbitais para o aglomerado $\text{FeS}_6^{10-}$ (quintupletto) .....	139
5.2	- Energias dos orbitais para os aglomerados $\text{FeS}_6^{9-}$ (dubleto e sextupletto) .....	140
5.3	- Energias dos orbitais para os aglomerados $\text{FeS}_6^{8-}$ (tripletto e quintupletto) .....	141
5.4	- Densidades radiais dos orbitais $t_{2g}$ do aglomerado $\text{FeS}_6^{10-}$ (singleto). A densidade do $\text{Fe}^{2+}$ (singleto) HFX $\alpha$ é dada por comparação .....	142
5.5	- Densidades radiais dos orbitais $e_g$ para aglomerado $\text{FeS}_6^{10-}$ (quintupletto). A densidade do $\text{Fe}^{2+}$ (quintupletto) HFX $\alpha$ é dada por comparação .....	143
5.6	- Densidades radiais dos orbitais $e_g$ para aglomerado $\text{FeS}_6^{9-}$ (sextupletto). A densidade do $\text{Fe}^{3+}$ (sextupletto) HFX $\alpha$ é dada por comparação .....	144
5.7	- Densidades radiais dos orbitais $e_g$ para aglomerado $\text{FeS}_6^{8-}$ (quintupletto). A densidade do $\text{Fe}^{4+}$ (quintupletto) HFX $\alpha$ é dada por comparação .....	145

## AGRADECIMENTOS

- Ao Professor C.A. Taft pela orientação e assistência direta neste trabalho;

- Ao Professor Manuel Braga pelo interesse e discussões proveitosas;

- Ao Professor H. Brandi pelas excelentes sugestões apresentadas;

- Ao Wagner pelo trabalho gráfico;

- À Helena de Souza Ferreira pela eficiência e excelente apresentação datilográfica;

- Ao Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas pelas facilidades que proporcionou à minha formação científica durante a permanência na Instituição;

- Ao Departamento de Física da Universidade Federal Fluminense pelo apoio recebido que permitiu a conclusão deste trabalho;

- À CAPES através do Programa Institucional de Capacitação de Docentes (PICD) pela bolsa de deslocamento recebida;

- A todos aqueles que me incentivaram e auxiliaram no decorrer deste trabalho.

## RESUMO

Foram investigadas a estrutura eletrônica e os efeitos de ligação química em diversos parâmetros experimentais óticos, elétricos e magnéticos nos aglomerados tetraedrais e octaedrais de Fe(I), Fe(II), Fe(III) e Fe(IV) de spin baixo e alto usando o Modelo de Espalhamento Múltiplo X $\alpha$  com polarização de spin. Foram calculadas as densidades de carga e de spin no núcleo do Fe para interpretar os parâmetros hiperfinos Mössbauer. As populações 3d e 4s do Fe foram usadas para explicar a grande redução do termo de contato de Fermi. O número de elétrons 3d não emparelhados foi usado para interpretar as medidas de susceptibilidade magnética. Os níveis de energia calculados foram usados para analisar as transições eletrônicas no espectro ótico. A densidade eletrônica total no núcleo do Fe foi usada para determinar a constante de calibração do deslocamento isomérico. As populações 3d foram usadas para determinar a contribuição de valência no desdobramento quadrupolar. Efeitos de transferência de carga e doação de volta ("back-donation") de carga foram investigados. Foi apresentada também uma discussão das complexas interações hiperfinas e propriedades magnéticas no spinel "greigite".

# SUMÁRIO

	<u>Pág.</u>
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO.....	iv
LISTA DE FIGURAS.....	vii
LISTA DE TABELAS.....	ix
INTRODUÇÃO-.....	1
<u>CAPÍTULO I</u> - O MODELO DE ESPALHAMENTO MÚLTIPLO $X\alpha$	8
1.1 - Introdução.....	8
1.2 - Método de Cálculo.....	12
<u>CAPÍTULO II</u> - INTERAÇÕES HIPERFINAS.....	20
2.1 - Interação Eletrostática.....	21
2.2 - Deslocamento Isomérico.....	23
2.3 - Interação Quadrupolar.....	25
2.4 - Gradiente de Campo Elétrico (GCE).....	28
2.5 - Interação Magnética.....	31
<u>CAPÍTULO III</u> - DETALHES COMPUTACIONAIS NA APLICAÇÃO DO MÉTODO ESPALHAMENTO MÚLTIPLO $X\alpha$ AOS SUL FETOS TETRAEDRAIS E OCTAEDRAIS.....	34
3.1 - Cargas Atômicas usando a Técnica de Larsson.....	34
3.2 - O Uso de Simetria para Estudar os Sulfe tos de Ferro Tetraedrais e Octaedrais..	37
3.3 - Doação de Volta ("Back Donation") nos Sulfetos de Ferro.....	41

3.4	- O Uso do Parâmetro de Troca $\alpha$ nos Aglomerados de Sulfetos de Ferro.....	41
3.5	- Autoconsistência nos Cálculos M.E.- $X\alpha$ nos Sulfetos de Ferro.....	42
3.6	- Distâncias Interatômicas, Raios do Muffin-Tin e Carga da Esfera de Watson.....	43
<u>CAPÍTULO IV</u>	- INVESTIGAÇÃO DA ESTRUTURA ELETRÔNICA, INTERAÇÕES HIPERFINAS, MOMENTOS MAGNÉTICOS E DENSIDADES RADIAIS NOS SULFETOS DE FERRO TETRAEDRAIS USANDO O MÉTODO DO ESPALHAMENTO $X\alpha$ .....	46
4.1	- Introdução.....	46
4.2	- Método de Cálculo.....	48
4.3	- Orbitais, Energias dos Orbitais e População Eletrônica.....	49
4.4	- Interações Hiperfinas, Momentos Magnéticos e Densidades Radiais.....	54
<u>CAPÍTULO V</u>	- INVESTIGAÇÃO DA ESTRUTURA ELETRÔNICA, INTERAÇÕES HIPERFINAS, MOMENTOS MAGNÉTICOS E DENSIDADES RADIAIS NOS SULFETOS DE FERRO OCTAEDRAIS.....	102
5.1	- Detalhes Computacionais.....	105
5.2	- Orbitais, Energias e População Eletrônica.....	106
5.3	- Interações Hiperfinas, Momentos Magnéticos e Densidades Radiais.....	111
CONCLUSÕES.....		146
BIBLIOGRAFIA.....		153



LISTA DE TABELAS

<u>TAB.</u>	<u>PÁG.</u>
4.1 - Energias e caráter orbital para $\text{FeS}_4^{5-}$ .....	69
4.2 - Energias e caráter orbital para $\text{FeS}_4^{6-}$ .....	71
4.3 - Energias e caráter orbital para $\text{FeS}_4^{4-}$ .....	73
4.4 - Energias e caráter orbital para $\text{FeS}_4^{7-}$ .....	75
4.5 - População eletrônica no Fe para orbitais moleculares não simétricos $a_1$ , e, e $t_2$ para $\text{FeS}_4^{5-}$ .....	77
4.6 - População eletrônica no Fe para orbitais moleculares nas simetrias $a_1$ , e, $t_2$ no $\text{FeS}_4^{6-}$ .....	78
4.7 - População eletrônica no Fe para orbitais moleculares não simétricos $a_1$ , e, $t_2$ no $\text{FeS}_4^{4-}$ .....	79
4.8 - População eletrônica no Fe para orbitais moleculares nas simetrias $a_1$ , e, e $t_2$ para $\text{FeS}_4^{7-}$ .....	80
4.9 - Energias de transição eletrônica experimentais e calculadas no aglomerado $\text{FeS}_4^{5-}$ (em kK) .....	81
4.10 - Densidades de spin $\chi$ no núcleo de Fe e termo de contato $H_c$ para $\text{FeS}_4^{5-}$ e íon livre $\text{Fe}^{3+}$ .....	81
4.11 - Densidades de spin $\chi$ no núcleo do Fe e termo de contato de Fermi $H_c$ para $\text{FeS}_4^{6-}$ e o íon livre $\text{Fe}^{2+}$ . $\chi = 4\pi \sum_i  u_{\uparrow}^i(0) ^2 -  u_{\downarrow}^i(0) ^2$ onde $u^i$ é um orbital ocupado de simetria $a_1$ ou um orbital atômico S.....	82
4.12 - Densidade de spin $\chi$ no núcleo de Fe e termo de contato de Fermi $H_c$ para $\text{FeS}_4^{4-}$ e o íon livre $\text{Fe}^{4+}$ . $\chi = 4\pi \sum_i  u_{\uparrow}^i(0) ^2 -  u_{\downarrow}^i(0) ^2$ onde $u^i$ é um orbital ocupado de simetria $a_1$ , ou um orbital atômico S.....	82
4.13 - Densidades de spin $\chi$ no núcleo de Fe e o termo de contato de Fermi $H_c$ para $\text{FeS}_4^{7-}$ e o íon livre $\text{Fe}^{1+}$ .....	83
4.14 - Densidades eletrônicas $ \psi(0) ^2$ no núcleo de Fe para $\text{FeS}_4^{5-}$ e o íon livre $\text{Fe}^{3+}$ .....	83

4.15 - Densidades eletrônicas $ \psi(0) ^2$ no núcleo de Fe para $\text{FeS}_4^{6-}$ e no íon livre $\text{Fe}^{2+}$ .....	84.
4.16 - Densidades eletrônicas $ \psi(0) ^2$ no núcleo de Fe do $\text{FeS}_4^{4-}$ e no íon livre $\text{Fe}^{4+}$ .....	84
4.17 - Densidades eletrônicas $ \psi(0) ^2$ no núcleo de Fe e no $\text{FeS}_4^{7-}$ e no íon livre $\text{Fe}^{1+}$ .....	85
4.18 - Carga neta e populações 3d e 4s para os aglomerados $\text{FeS}_4^5$ , $\text{FeS}_4^{5-}$ , $\text{FeS}_4^{6-}$ e $\text{FeS}_4^{7-}$ .....	85
4.19 - Contribuições a $ \psi(0) ^2$ dos orbitais 3s e 4s no núcleo de Fe (a.u.) em vários aglomerados e diferentes configurações atômicas. A distância Fe-S é de 2.19Å no aglomerado $\text{FeS}_4^{4-}$ , 2.37Å no $\text{FeS}_4^{5-}$ e 2.233 no $\text{FeS}_4^{6-}$ .....	86
5.1 - Energias e caráter orbital para $\text{FeS}_6^{10-}$ para aglomerado baixo spin ( $d_{\text{FeS}} = 2.26 \text{ \AA}$ ) .....	120
5.2 - Energias e caráter orbital para $\text{FeS}_6^{10-}$ para aglomerado alto - spin ( $d_{\text{Fe-S}} = 2.46 \text{ \AA}$ ) .....	121
5.3 - Energias e caráter orbital para aglomerado $\text{FeS}_6^{9-}$ .....	123
5.4 - Energias e caráter orbital para o aglomerado $\text{FeS}_6^{8-}$ .....	125
5.5 - População eletrônica no Fe para orbitais moleculares de simetrias $a_{1g}$ , $e_g$ e $t_{2g}$ para o aglomerado de spin baixo $\text{FeS}_6^{10-}$ ( $d = 2.26 \text{ \AA}$ ) .....	127
5.6 - População eletrônica no Fe para orbitais moleculares de simetrias $a_{1g}$ , $e_g$ e $t_{2g}$ para o aglomerado de spin alto $\text{FeS}_6^{10-}$ ( $d_{\text{Fe-S}} = 2.46 \text{ \AA}$ ) .....	128
5.7 - População eletrônica no Fe para orbitais moleculares de simetrias $a_{1g}$ , $e_g$ e $t_{2g}$ para $\text{FeS}_6^{9-}$ .....	129
5.8 - População eletrônica no Fe para orbitais moleculares de simetrias $a_{1g}$ , $e_g$ e $t_{2g}$ para $\text{FeS}_6^{8-}$ .....	130
5.9 - Carga neta e população 3d e 4s para os aglomerados $\text{FeS}_6^{8-}$ , $\text{FeS}_6^{9-}$ e $\text{FeS}_6^{10-}$ .....	131
5.10 - Densidades de spin no núcleo de Fe e termo de contato de Fermi $H_c$ para o aglomerado de spin alto $\text{FeS}_6^{10-}$ e o íon livre $\text{Fe}^{2+}$ .....	132

5.11 - Densidade de spin $\chi$ no núcleo de Fe e termo de contato $H_C$ para o aglomerado $FeS_6^{9-}$ e o íon livre $Fe^{3+}$ .....	133
5.12 - Densidades de spin $\chi$ no núcleo de Fe e termo de contato $H_C$ para o aglomerado $FeS_6^{8-}$ e o íon livre $Fe^{4+}$ .....	134
5.13 - Densidades eletrônicas $ \psi(0) ^2$ no núcleo do Fe para aglomerados $FeS_6^{10-}$ de alto e baixo spin e o íon livre $Fe^{2+}$ .....	135
5.14 - Densidades eletrônicas $ \psi(0) ^2$ no núcleo Fe para o aglomerado $FeS_6^{9-}$ e o íon livre $Fe^{3+}$ .....	136
5.15 - Densidades eletrônicas $ \psi(0) ^2$ no núcleo do Fe para o aglomerado $FeS_6^{6-}$ e o íon livre $Fe^{4+}$ .....	137
5.16 - Contribuições 3s e 4s à densidade eletrônica $ \psi(0) ^2$ para aglomerados e configurações de spin selecionados .....	138

## INTRODUÇÃO

Nas duas últimas décadas, nosso grupo de pesquisa implantou e desenvolveu no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas - CBPF, uma linha tradicional de pesquisa sobre sulfetos de ferro resultando em numerosos trabalhos (1-29) experimentais e teóricos, publicados em revistas internacionais de bom nível científico. Alguns destes trabalhos, incluem colaborações com grupos nacionais da UFRJ (RJ), UFF (RJ), IME (RJ), UNICAMP (SP), UFES (ES), UFPE (PE) e internacionais do CNRS (França), LBL (USA), Universidade de Liverpool (Inglaterra), Universitat Technische Munchen (Alemanha).

No início das pesquisas descobriu-se a falta de modelos teóricos para interpretar os trabalhos experimentais nos sulfetos de ferro estudados pelo nosso grupo e interpretações conflitantes nas pesquisas desenvolvidas por outros laboratórios. Verificou-se que não havia nenhum cálculo quantitativo para explicar os mecanismos que afetavam significativamente os resultados experimentais. A literatura científica informava apenas que as interações hiperfinas e outros parâmetros experimentais apresentariam valores mais reduzidos nos materiais mais covalentes. Resolveu-se então, desenvolver no CBPF uma linha de pesquisa usando o Modelo de Espalhamento Múltiplo  $X\alpha$  com o objetivo de esclarecer uma série de perguntas sem respostas sobre os trabalhos experimentais dos sulfetos de ferro.

Gostaríamos de enfatizar que até agora nossos cálculos quantitativos para explicar diversos efeitos e mecanismos nos sulfetos de ferro, são, a nosso conhecimento, os primeiros

e ainda únicos. Nossas pesquisas servem para esclarecer uma série de perguntas importantes relacionadas a toda uma área de pesquisa sobre materiais covalentes, sulfetos de ferro, com potencial de aplicação tecnológica.

Consideramos esta contribuição científica importante, ao nível exigido pelo programa de Doutorado do CBPF, particularmente se considerarmos o importante crescimento da área de ciência dos materiais. Os melhores cientistas internacionais estão tentando resolver os problemas de fusão, supercondutividade e outros desafios desta área de investigação. Estas pesquisas constituem áreas de prioridade a nível nacional e internacional e na próxima década o prêmio Nobel poderá ser outorgado aos cientistas que venham propor os modelos teóricos para compreensão das importantes propriedades de determinadas classes de materiais.

A aproximação muffin-tin do Método de Espalhamento Múltiplo  $X\alpha$  deverá ser menos séria nos sistemas pequenos e compactos como nos sulfetos de ferro estudados neste trabalho. Os métodos alternativos semi-empíricos (Indo, Mindo, etc) têm muitos problemas de natureza técnica parametrizando e negligenciando diversas integrais. No outro extremo, os modelos ab-initio estão limitados pelo tempo de computação requerido para os cálculos.

Uma vantagem do método de  $EMX\alpha$  entre os diversos modelos a se considerar é de que tem sido aplicado com êxito (30-36) para estudar processos de transferência de carga e interações hiperfinas das espectroscopias Mössbauer e EPR. Isto é mais importante ainda se levarmos em conta as dificuldades

em fazer cálculos mais rigorosos.

Também foram implantados pelo nosso grupo de pesquisa no CBPF modelos teóricos computacionais que incluem métodos de interações de configuração e multiconfiguração auto consistente, com o intuito de tentar aplicar estes modelos ab-initio às pesquisas sobre os sulfetos de ferro. Nosso grupo publicou diversos trabalhos <sup>(37-46)</sup> usando estes métodos. Entretanto gostaríamos de frisar, que, apesar de mais de uma década do Modelo EM- $X\alpha$ , o crescimento de nossa capacidade computacional ainda não nos permite fazer no País cálculos mais exatos de Hartree-Fock e configuração de interação usando bases de tamanho adequado com funções de polarização e otimização de geometria. Constatamos através de convênios e intercâmbios científicos com grupos de ponto nesta área da química quântica, que, mesmo a nível internacional, os melhores grupos trabalham com sistemas relativamente menores. Em sistemas grandes, o Prêmio Nobel R. Hoffman <sup>(47)</sup>, por exemplo, tem desenvolvido trabalhos muito importantes em sistemas de metais de transição usando apenas o Método Huckel.

Resumindo, consideramos que este trabalho apresenta os primeiros, e ainda únicos e melhores cálculos teóricos possíveis hoje no País, que permitem analisar importantes mecanismos nesta série de sulfetos de ferro com variadas estruturas e estados de carga e spin.

Antes de discutirmos estas contribuições, faremos uma sucinta trajetória do Método EM $X\alpha$  no Brasil. Este método foi implantado na PUC(RJ) através dos professores B. Maffeo, H. Brandi e M. Siqueira, os quais testaram extensamente

o método original e o usaram para desenvolver importantes teses de Mestrado e Doutorado.

O Prof. J. Danon também usou, no CBPF (RJ), o método original sem modificações para desenvolver duas excelentes teses de Doutorado.

O Grupo da USP, liderado pelo Dr. J.R. Leite seguiu outro caminho. Eles fizeram importantes modificações no programa original e desenvolveram inúmeras publicações internacionais e excelentes teses de Doutorado.

O Grupo do CBPF, liderado pelo Dr. C.A. Taft, também seguiu outro caminho. Não tentou modificar os programas; considerou que esta linha de pesquisa já estava sendo bem desenvolvida pelo grupo do Dr. J.R. Leite. Apesar de nosso grupo ter experiência com desenvolvimento de programas e contar com apoio técnico computacional no CBPF, LNCC e com colaboradores de outros Institutos, consideramos mais oportuno aproveitar o conhecimento e experiência do grupo nos estudos dos sulfetos de ferro e concentrarmos na aplicação do método para explicar e analisar importantes mecanismos nos sulfetos de ferro.

Também nos preocupamos um pouco com os novos parâmetros e incertezas que às vezes são introduzidas nas modificações dos métodos semi-empíricos. Em vez de modificar o Método EM- $X\alpha$ , preferimos implantar diretamente o Modelo Ab-Initio Hartree-Fock para moléculas o qual não pode ainda ser aplicado aos sulfetos de ferro devido às nossas limitações computacionais.

Encontramos neste trabalho, um acordo numérico bom entre teoria e experimento, positivo para apoiar os modelos propostos. Gostaríamos, no entanto, de enfatizar que este acordo é secundário e a nossa meta principal é desenvolver um estudo sistemático com o melhor modelo disponível no momento nas séries de sulfetos tetraedrais e octaedrais com diferentes estados de carga, estrutura de spin, com a esperança de que os efeitos principais poderão ser deduzidos numa análise extensiva de todos os resultados.

Alguns dos problemas que analisaremos neste trabalho são:

- 1) Como acontece uma redução tão grande no campo magnético hiperfino Mössbauer (215 KG) nos alcali-ditioferratos que vem a ser menos da metade do valor de 630 KG obtido por Watson e Freeman para o íon livre usando cálculos Hartree-Fock não restrito?
- 2) Como acontecem as transições óticas nos alcali-ditioferratos tendo, em princípio, a camada do  $Fe^{3+} 3d^5$  cheia?
- 3) Qual é a origem do desdobramento quadrupolar na pirita?
- 4) Esclarecer as dúvidas se os experimentos Mössbauer conseguem mesmo detectar o  $Fe^{1+}$  no ZnS?
- 5) Explicar os valores reduzidos do momento magnético no  $KFeS_2$  e  $FeCr_2S_4$ .
- 6) Quais são os mecanismos dominantes que causam as grandes reduções do deslocamento isomérico Mössbauer nos sulfetos com diferentes estados de valência e configuração de spin?



- 7) Explicar porque na greigita tendo um sítio de  $\text{Fe}^{3+}$  e outro de  $\text{Fe}^{2+}$  o espectro Mössbauer indica a presença de um só sítio.
- 8) Esclarecer as controvérsias sobre o fato da piritita ter ou não "back donation".
- 9) Esclarecer as controvérsias sobre o fato das funções radiais do Fe 3d nos sulfetos de ferro serem ou não localizadas.
- 10) Explicar porque, se os cálculos de momento magnético com spin somente na greigita sugerem um momento magnético  $\geq 4 \mu_B$ , o valor experimental observado é de  $2.2 \mu_B$ ?
- 11) Discutir a estabilidade e as dificuldades do efeito Mössbauer em detectar a presença de  $\text{Fe}^{4+}$ .
- 12) Existe transferência de carga nos sulfetos de ferro? Quais são os mecanismos para que isto ocorra?
- 13) Determinar se os orbitais 4s desocupados nos íons de  $\text{Fe}^{+1}$ ,  $\text{Fe}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$ ,  $\text{Fe}^{+4}$  passam a ser ocupados nos aglomerados tetraedrais e octaedrais.
- 14) Estudar os efeitos de blindagem dos elétrons 3d nas densidades de carga no núcleo e subsequentes efeitos no deslocamento isomérico.
- 15) Determinar como os elétrons 4s contribuem ao termo de contato de Fermi e ao deslocamento isomérico.
- 16) Determinar se houve deslocamento ou transferência de carga para os orbitais 3d.
- 17) Verificar se o modelo reproduz o valor do campo crista-

lino 10Dq experimental.

- 18) Determinar de que forma as mudanças nas populações 3d via transferência ou deslocamento de elétrons, afetam através da polarização de troca o termo de contato de Fermi.
- 19) Verificar se as cargas efetivas do Fe no  $KFeS_2$  deduzidas da correlação de parâmetros de interação quadrupolar Mössbauer com cálculos de modelo de cargas pontuais estão certas.
- 20) Verificar as relações semi-empíricas que relacionam o deslocamento isomérico e a valência eletrostática.
- 21) Determinar se o valor  $\alpha$  da constante de calibração do deslocamento isomérico nos sulfetos de ferro concordam com o valor sugerido há tempos pelo Prof. J. Danon.
- 22) Estudar as variações das cargas netas no Fe nos diferentes aglomerados para diferentes estados de valência e configuração de spin.
- 23) Determinar quantitativamente a relação entre a população eletrônica 3d e 4s transferidas e as interações hiperfinas.

O desenvolvimento desta tese se processa da seguinte forma: no primeiro capítulo, aborda-se, de forma sucinta, o modelo de Espalhamento  $X\alpha$ . O segundo capítulo traz um resumo da teoria de interações hiperfinas (deslocamento isomérico, desdobramento quadrupolar e interações magnéticas). No terceiro, quarto e quinto capítulos, apresenta-se detalhes computacionais, cálculos, resultados e

discussão sobre a investigação da estrutura eletrônica, ligações químicas, transições óticas, interações hiperfinas, momentos magnéticos e densidades radiais nos sulfetos tetraédricos e octaédricos de Fe(I), Fe(II), Fe(III) e Fe(IV), usando o método de Espalhamento Múltiplo  $X\alpha$ , e encerrando o trabalho com uma discussão dos resultados principais.

## CAPÍTULO I

### O MODELO DE ESPALHAMENTO MÚLTIPLO $X\alpha$

#### 1.1 - INTRODUÇÃO

O uso da técnica teórica tradicional na aproximação da combinação linear de orbitais-atômicos do método autoconsistente Hartree-Fock (método SCF-LCAO-MO), na descrição da estrutura eletrônica de complexos, além de complicado, ele é custoso em termos computacionais, quando aplicado a sistemas poliatômicos com muitos elétrons, devido à necessidade de se adotar um grande conjunto de funções de base e de ter que calcular integrais multicentros ou elementos de matriz Hartree-Fock equivalentes.

K.H. Johnson, J.C. Slater e F.C. Smith, desenvolveram através de diversos trabalhos o Método Autoconsistente de Onda Espalhada  $X\alpha$  (Método SCF- $X\alpha$ -SW) <sup>(48-56)</sup> que tem sido aplicada com sucesso nas moléculas poliatômicas e sólidos complexos.

Foram feitas numerosas aproximações para simplificar e solucionar problemas de muitos corpos (estrutura eletrônica de átomos) de forma a torná-los tratáveis. Na primeira aproximação feita (teoria de Hartree) a função de onda representativa do sistema multieletrônico é dada pelo produto de funções de

onda monoelétrônicas. Neste modelo, cada elétron se move em um potencial médio gerado pelo núcleo e pelas cargas dos elétrons restantes. Obviamente, o potencial de Hartree negligencia o princípio de exclusão de Pauli. A inclusão da antissimetria na função de onda leva às equações de Hartree-Fock (HF) que contém um termo adicional à energia total, ou seja, a energia de "troca" entre os elétrons. Usando a função de onda determinantal introduzida por Slater e a partir do princípio variacional, obtém-se o melhor conjunto de funções monoelétrônicas.

O potencial de troca na equação Hartree-Fock é uma expressão matemática que é difícil de manusear. Slater<sup>(54)</sup> substitue o potencial de troca não local por um potencial local médio, gerando o chamado método Hartree-Fock-Slater (método HFS). Adotando-se a opção de usar um parâmetro ajustável  $\alpha$  no potencial de troca de Slater, tal que o parâmetro  $\alpha$  pode ser determinado de modo que a energia total seja o mais próximo possível da energia obtida com o método Hartree-Fock no caso de átomos livres, gera-se o método conhecido como método  $X\alpha$ <sup>(54)</sup>.

A solução do problema de muitos centros consiste em fazer um conjunto de aproximações que constitui o modelo denominado Método do Espalhamento Múltiplo na aproximação  $X\alpha$  (Método EM- $X\alpha$ ) que tem duas características principais:

- 1 - A aproximação  $X\alpha$  consiste em usar a correção de correlação de troca estatístico  $X\alpha$ , aliada a uma aproximação "muffin-tin" para o potencial molecular. Na aproximação "muffin-tin" nas regiões atômica e extramolecular, o po -

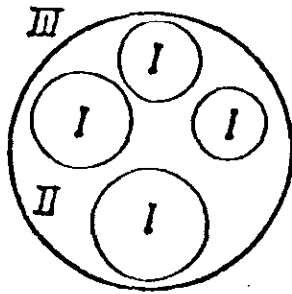
tencial é considerado esfericamente simétrico. Na região interatômica ele é considerado constante e igual à média volumétrica dos potenciais gerados nesta região.

2 - Esta aproximação combinada ao formalismo da onda espalhada de Korringa <sup>(57)</sup>, Kohn e Rostoker <sup>(58)</sup> (método KKR), permite resolver numericamente as equações de Hartree-Fock dentro de cada região do "muffin-tin", sujeita a condições de contorno nas superfícies das esferas. Este procedimento gera funções de onda monoelétrônicas com as quais se obtém um novo potencial "muffin-tin", até que repetidas iterações forneçam orbitais moleculares autoconsistentes.

## 1.2 - MÉTODO DE CÁLCULO

O Método de Espalhamento Múltiplo  $X\alpha$  (EM- $X\alpha$ ) <sup>(30-37, 28,29)</sup> para moléculas ou um aglomerado de átomos na aproximação "muffin-tin" consiste em dividir o espaço molecular em três regiões (conforme Figura 1.2.1) :

- i) A região atômica (região I), ou seja a região contida dentro de esferas centradas nos diversos átomos que formam o aglomerado.
- ii) A região interatômica (região II), ou seja, a região localizada entre as esferas que envolvem os átomos e a esfera que envolve o aglomerado todo (esfera de fora).
- iii) A região extramolecular (região III), que corresponde à região externa à esfera de fora.



*divisão do "cluster" molecular em regiões I (atômica), II (interatômica) e III (extramolecular)*

FIGURA 1.2.1

A superfície esférica que delimita a região III pode ser usada como "esfera de Watson", na qual está distribuída uma carga para neutralizar a carga do aglomerado, simulando o efeito do resto do cristal sobre o aglomerado.

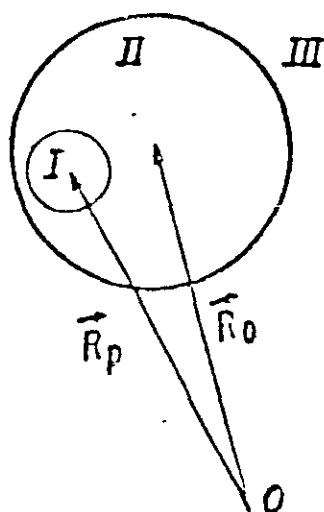
Os potenciais atômicos e extramoleculares são considerados esfericamente simétricos, e o potencial interatômico é considerado constante, e é igual à média volumétrica dos potenciais gerados nesta região. Procura-se minimizar tanto quanto possível, o volume da região II, portanto, as esferas da região I são escolhidas tangentes às outras.

Para permitir resolver numericamente as equações de Hartree-Fock dentro de cada região "muffin-tin", sujeita a condições de contorno nas superfícies das esferas, impõe-se que a função de onda total e sua primeira derivada sejam contínuas nas superfícies das esferas que definem as regiões I, II e III.

O problema para uma molécula consiste na obtenção das soluções monoelétrônicas autoconsistentes da equação

$$[-\nabla^2 + V_c(\vec{r}) + Vx\alpha(\vec{r})]\psi(\vec{r}) = \epsilon\psi(\vec{r}) \quad , \quad (1.2.1)$$

onde  $\psi(\vec{r})$  é spin-orbital molecular,  $V_c(\vec{r})$  é o potencial Coulombiano e  $V_x(\vec{r})$  o potencial de troca na aproximação  $X\alpha$ .



$\vec{R}_0$  = posição do centro da esfera de fora

$\vec{R}_p$  = posição do centro da p-ésima esfera

FIGURA 1.2.2

Para iniciar o cálculo de onda espalhada autoconsistente (SCF), expandimos a energia potencial num ponto arbitrário  $\vec{r}$  de uma molécula com uma superposição de potências dos átomos ou íons livres centrados nas posições  $\vec{R}_p$  (Fig. 1.2.2).

$$v(\vec{r}) = \sum_p v^p(|\vec{r}-\vec{R}_p|) \quad (1.2.2)$$

Como os potenciais são esfericamente simétricos nas regiões I e III, teremos como soluções das funções de onda uma combinação linear de funções esféricas.

Região I: Dentro de cada região atômica I de raio  $b_p$ , em virtude da simetria esférica, expressamos a solução como

$$\psi_I^p(\vec{r}) = \sum_{\ell, m} c_{\ell m}^p U_{\ell}^p(r_p, \epsilon) Y_{\ell m}(\hat{r}_p) \quad , \quad 0 < r \leq b_p \quad (1.2.3)$$



onde

$$\vec{r}_p = \vec{r} - \vec{R}_p \quad ,$$

$$U_{\ell}^p(r_p, \epsilon)$$

é a solução da parte radial da equação de Schrödinger convergente na origem, e  $C_{\ell m}^p$  são os coeficientes a serem determinados.

Região III: Na região extramolecular os orbitais são escritos analogamente como

$$\psi_{III}^0(\vec{r}) = \sum_{\ell, m} C_{\ell m}^0 U_{\ell}^0(r_0, \epsilon) Y_{\ell m}(\hat{r}_0) \quad , \quad b_0 \leq r < \infty \quad , \quad (1.2.4)$$

onde  $b_0$  é o raio da esfera de fora,  $\vec{r}_0 = \vec{r} - \vec{R}_0$  e  $U_{\ell}^0(r_0, \epsilon)$  é a solução da parte radial da equação de Schrödinger anulando-se no infinito, e  $C_{\ell m}^0$  são os coeficientes a serem determinados.

Região II: Na região interatômica, a equação de Schrödinger se reduz a:

$$(\nabla^2 + \epsilon - \bar{V}_{II})\psi_{II}(\vec{r}) = 0 \quad , \quad (1.2.5)$$

onde  $\bar{V}_{II}$  = potencial constante

Existem duas possibilidades nesta região: orbitais em que  $\epsilon > \bar{V}_{II}$  e orbitais em que  $\epsilon < \bar{V}_{II}$ .

Para o caso  $\epsilon > \bar{V}_{II}$ , definindo  $k^2 = \epsilon - \bar{V}_{II} > 0$ , a equação fica:

$$[\nabla^2 + k^2]\psi_{II}(\vec{r}) = 0 \quad . \quad (1.2.6)$$

A solução pode ser resolvida através da função de Green definida por

$$[\nabla^2 + k^2]G(\vec{r}, \vec{r}') = -\delta(\vec{r} - \vec{r}') \quad . \quad (1.2.7)$$

Usando a 2ª identidade de Green, a função de Green apropriada e tomando-se em conta a continuidade da função de onda nas regiões II e III, obtém-se a contribuição da esfera externa <sup>(55,56)</sup>.

$$\psi_{II}^{(0)}(\vec{r}) = \sum_{\ell m} A_{\ell m}^0 j_{\ell}(kr_0) Y_{\ell m}(\vec{r}_0) \quad ,$$

onde  $j_{\ell}(kr_0)$  é a função esférica de Bessel

$$A_{\ell m}^0 = kb_0^2 [U_{\ell}^0(b_0, \epsilon), n_{\ell}(kb_0)] C_{\ell m}^0 \quad (\text{para } p = 0)$$

e

$$[U_{\ell}^0(b_0, \epsilon), n_{\ell}(kb_0)] = U_{\ell}^0(b_0, \epsilon) \frac{\partial}{\partial b_0} n_{\ell}(kb_0) - n_{\ell}(kb_0) \frac{\partial}{\partial b_0} U_{\ell}^0(b_0, \epsilon)$$

é o Wronskiano.

Analogamente a contribuição das esferas internas  $p$ 's pode ser escrita como:

$$\psi_{II}^P(\vec{r}) = \sum_{\ell m} A_{\ell m}^P n_{\ell}(kr_p) Y_{\ell m}(\vec{r}_p) \quad , \quad (1.2.8)$$

onde  $n_{\ell}(kr_p)$  é a função esférica de Neumann.

$$A_{\ell m}^P = kb_p^2 [j_{\ell}(kb_p), U^P(b_p, \epsilon)] C_{\ell m}^P \quad (\text{para } p \neq 0) \quad .$$

Assim, concluímos que a função de onda na região II é dada por:

$$\psi_{II}(\mathbf{r}) = \sum_{p=0}^N \sum_{\ell m} A_{\ell m}^p f_{\ell}^p(kr_p) Y_{\ell m}(\hat{\mathbf{r}}_p) \quad , \quad (1.2.9)$$

onde

$$f^p(kr_p) = \begin{cases} j_{\ell}(kr_0) & \text{se } p = 0 \\ n_{\ell}(kr_p) & \text{se } p \neq 0 \end{cases}$$

Isto é, as soluções da eq. (1.2.6) para energia  $\epsilon > \bar{V}_{II}$  podem ser escritas como uma representação de onda parcial multicentro:

$$\begin{aligned} \psi_{II}(\vec{\mathbf{r}}) &= \sum_p \sum_{\ell m} A_{\ell m}^p n_{\ell}(kr_p) Y_{\ell m}(\hat{\mathbf{r}}_p) \\ &+ \sum_{\ell m} A_{\ell m}^0 j_{\ell}(kr_0) Y_{\ell m}(\hat{\mathbf{r}}_p) \quad , \quad (1.2.10) \end{aligned}$$

para o caso  $\epsilon < \bar{V}_{II}$  as funções de onda nas regiões I, II e III são:

$$\psi_I^p(\vec{\mathbf{r}}) = \sum_{\ell m} C_{\ell m}^p U_{\ell}^p(r_p, \epsilon) Y_{\ell m}(\hat{\mathbf{r}}_p)$$

$$\psi_{III}(\vec{\mathbf{r}}) = \sum_{\ell m} C_{\ell m}^0 U_{\ell}^0(r_0, \epsilon) Y_{\ell m}(\hat{\mathbf{r}}_0)$$

$$\psi_{II}(\vec{\mathbf{r}}) = \sum_{p=0}^N \sum_{\ell m} B_{\ell m}^p f_{\ell}^p(kr_p) Y_{\ell m}(\hat{\mathbf{r}}_p) \quad , \quad (1.2.11)$$

onde

$$f^p(kr_p) = \begin{cases} i_{\ell}(kr_0) & \text{para } p = 0 \\ k_{\ell}^{(1)}(kr_p) & \text{para } p \neq 0 \end{cases} .$$

$i_\ell(x)$  é a função de Bessel modificada e  $k_\ell^{(1)}$  é a função de Hankel modificada do primeiro tipo. As soluções na região II para energia  $\varepsilon < \bar{V}_{II}$  na representação de onda parcial multi-centro::

$$\psi_{II}(\vec{r}) = \sum_p \sum_{\ell m} B_{\ell m}^p k_\ell^{(1)}(kr_p) Y_{\ell m}(\hat{r}_p) + \sum_m B_{\ell m}^0 i_\ell(kr_p) T_{\ell m}(\hat{r}_p) \quad (1.2.12)$$

A expansão da função de onda na região II como está expressa em (1.2.9) é feita em termos de coordenadas medidas em relação às diversas esferas onde  $\vec{r}_p = \vec{r} - \vec{R}_p$ , e p varia de 0 a N. Devemos agora garantir a continuidade da função de onda e de sua primeira derivada entre pontos imediatamente dentro de uma esfera q genérica e imediatamente fora desta esfera. Torna-se necessário então, transformar a eq. (1.2.9) numa expansão <sup>(55,56)</sup> em relação à esfera q, usando alguns teoremas de expansão. Este procedimento nos fornece equações seculares do problema.

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

$$\sum_{\ell', m', p} [t_{q\ell m}^{-1} \delta_{pq} \delta_{\ell\ell'} \delta_{mm'} - (1 - \delta_{pq}) G_{\ell m \ell' m'}^{qp}] A_{\ell' m'}^p = 0 \quad , \quad (1.2.13)$$

onde

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

$I_L(\ell' m' | \ell m)$  são as integrais de Gaunt

para  $p$  ou  $q \neq 0$  (esferas atômicas), e

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

para  $p$  ou  $q = 0$  (esferas externas)

$$t_{0 \ell m} = \frac{[U_{\ell}^0(b_0, \epsilon), n_{\ell}(kb_0)]}{[j_{\ell}(kb_0), u_{\ell}^0(b_0, \epsilon)]} \quad \begin{matrix} q = 0 \\ \epsilon > \bar{V}_{II} \end{matrix}$$

$$t_{q \ell m} = \frac{[U_{\ell}^0(b_q, \epsilon), j_{\ell}(kb_q)]}{[n_{\ell}(kb_q), U_{\ell}^q(b_q, \epsilon)]} \quad \begin{matrix} q \neq 0 \\ \epsilon > \bar{V}_{II} \end{matrix}$$

Para  $\epsilon < \bar{V}_{II}$

$$\sum_{\ell' m', p} [\delta_{q \ell m}^{-1} \delta_{pq} \delta_{\ell \ell'} \delta_{m m'} - (1 - \delta_{pq}) F_{\ell m \ell' m'}^{qp}] B_{\ell' m'}^p = 0 \quad (1.2.14)$$

onde

$$F_{\ell m \ell' m'}^{pq} = 4\pi \sum_L I_L(\ell' m' | \ell m) Y_{L, m'-m}(\hat{R}_{pq}) k_L^{(1)}(kR_{pq})$$

para  $p$  ou  $q = 0$  (esfera externa)

e

$$F_{\ell m \ell' m'}^{pq} = 4\pi \sum_L I_L(\ell' m' | \ell m) Y_{L, m'-m}^*(\hat{R}_{pq}) i_L(kR_{pq})$$

para  $p$  ou  $q \neq 0$  (esferas atômicas)

$$t_{0\ell m} = \frac{[U_{\ell}^0(b_0, \epsilon), k_{\ell}^{(1)}(kb_0)]}{[i_{\ell}(kb_0), U_{\ell}^0(b_0, \epsilon)]} \quad \begin{array}{l} q = 0 \\ \epsilon < \bar{V}_{II} \end{array}$$

$$t_{q\ell m} = \frac{[U_{\ell}^q(b_p, \epsilon), i_{\ell}(kb_q)]}{[k_{\ell}^{(1)}(kb_q), U_{\ell}^q(b_q, \epsilon)]} \quad \begin{array}{l} q \neq 0 \\ \epsilon < \bar{V}_{II} \end{array}$$

As equações seculares (1.2.13) e (1.2.14) têm solução não trivial quando o determinante secular for nulo, ou seja:

$$\det \left[ \begin{array}{ccc} -1 & & \\ t_{q\ell m}^{-1} \delta_{pq} & \delta_{\ell\ell'} & \delta_{mm'} \\ & & - (1 - \delta_{pq}) G_{\ell m \ell' m'}^{qp} \end{array} \right] = 0 \quad \text{para } \epsilon > \bar{V}_{II} \quad (1.2.15)$$

e

$$\det \left[ \begin{array}{ccc} -1 & & \\ t_{q\ell m}^{-1} \delta_{pq} & \delta_{\ell\ell'} & \delta_{mm'} \\ & & - (1 - \delta_{pq}) G_{\ell m \ell' m'}^{pq} \end{array} \right] = 0 \quad \text{para } \epsilon < \bar{V}_{II} \quad (1.2.16)$$

As equações (1.2.15) e (1.2.16) constituem as equações fundamentais do Método de Espalhamento Múltiplo. O procedimento usado para resolver os determinantes seculares (1.2.15 e 1.2.16) consistem em atribuir-se um valor para a energia  $\epsilon$ , com o qual se integra numericamente a equação radial nas regiões I e III. Obtém-se assim as funções radiais nestas regiões, com as quais se calculam  $t_{q\ell m}$  e  $t_{q\ell m}$ . Os valores de  $\epsilon$  que anulam os determinantes seculares são os níveis de energia do problema.

Os fatores  $t_{q\ell m}$  e  $\&_{q\ell m}$ ,  $G_{\ell m \ell', m'}^{pq}$  e  $F_{\ell m \ell', m'}^{qp}$ , correspondentes são inseridos nas equações seculares, encontrando-se assim as funções de onda.

Obtidos os conjuntos de spin-orbitais, estes são usados para calcular um novo  $V(\vec{r})$ . Feitas as médias necessárias para obtenção do potencial nas diferentes regiões do "muffin-tin", todo o processo é repetido até que o potencial seja autoconsistente.

## CAPÍTULO II

### INTERAÇÕES HIPERFINAS

Os núcleos geralmente estão situados em campos elétricos e magnéticos que podem ser criados por elétrons das camadas e cargas nas vizinhanças próximas. Os núcleos são positivamente carregados e possuem momentos. Estes momentos interagem com os campos elétrico e magnético na região nuclear e perturbam os níveis de energia nuclear. Esta perturbação é chamada interação hiperfina nuclear <sup>(59-69)</sup>. A natureza destas interações envolve parâmetros atômicos e nucleares formando uma ponte entre a física do estado sólido e a física nuclear já que a medida das interações hiperfinas provêem a base para a determinação de configuração eletrônica, distribuição de carga e spin, magnetização e parâmetros do campo cristalino.

#### 2.1 - INTERAÇÃO ELETROSTÁTICA

A energia de interação eletrostática entre a carga nuclear e a carga dos elétrons envolventes dá origem ao deslocamento isomérico e ao desdobramento quadrupolar das linhas espectrais. Esta energia <sup>(59)</sup> pode ser escrita na forma

$$W = \int \rho(x_1, x_2, x_3) U(x_1, x_2, x_3) dV , \quad (2.1)$$



onde  $\rho(x_1, x_2, x_3)$  é a densidade de carga nuclear para o ponto de coordenadas  $x_1, x_2, x_3$  (o centro das coordenadas é colocado no centro de simetria da carga nuclear) e  $U(x_1, x_2, x_3)$  é o potencial no ponto  $x_1, x_2, x_3$  devido à carga elétrica que contorna o núcleo.

Como o tamanho do núcleo é muito menor que as distâncias entre o núcleo e os elétrons ou íons nos sólidos, pode-se escrever  $U(x_1, x_2, x_3)$  como uma soma de vários termos de uma série de potências em  $x_1, x_2$  e  $x_3$  próximo do ponto  $x_1 = x_2 = x_3 = 0$ . Então,

$$W = \int \rho(x_1, x_2, x_3) \left\{ U(0, 0, 0) + \sum_{\alpha=1}^3 \left( \frac{\partial U}{\partial x_\alpha} \right)_0 x_\alpha + \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^3 \left( \frac{\partial^2 U}{\partial x_\alpha^2} \right)_0 x_\alpha^2 + \dots \right\} dV . \quad (2.2)$$

É de interesse a transição entre dois estados nucleares durante a emissão ou absorção ressonante do raio- $\gamma$ , isto é,  $W_e - W_f$ , onde  $W_e$  refere-se ao estado nuclear excitado e  $W_f$  ao estado nuclear fundamental.

Nesta diferença o primeiro termo para o estado fundamental o excitado é igual, logo, desaparece. No segundo termo tem-se o momento de dipolo elétrico do núcleo que é igual a zero <sup>(70)</sup>, logo, o segundo termo desaparece.

Introduzindo a notação  $(\partial^2 U / \partial x_\alpha^2)_0 = U_{\alpha\alpha}$  e  $r^2 = x_1^2 + x_2^2 + x_3^2$ , e a equação eletrostática  $\sum_{\alpha} U_{\alpha\alpha} = 4\pi e |\psi_0|^2$ , obtem-se

$$W' = \frac{2}{3} \pi e |\psi(0)|^2 \int \rho(x_1, x_2, x_3) r^2 dV + \frac{1}{2} \sum_{\alpha} U_{\alpha\alpha} \int \rho(x_1, x_2, x_3) (x_{\alpha}^2 - \frac{1}{3} r^2) dV \quad . \quad (2.3)$$

## 2.2 - DESLOCAMENTO ISOMÉRICO

A energia de interação da carga elétrica de um núcleo de dimensões finitas com a nuvem eletrônica que o envolve, dá lugar ao deslocamento do nível de energia nuclear relativamente ao nível de energia de um núcleo pontual num ambiente eletrônico similar pela quantidade

$$W'_d = \frac{2}{3} \pi e |\psi(0)|^2 \int \rho(x_1, x_2, x_3) r^2 dV \quad . \quad (2.4)$$

As energias dos raios- $\gamma$  emitidos, isto é, as energias de transição entre dois níveis do núcleo na fonte é

$$\epsilon_{\gamma f} = \epsilon_0 + \frac{1}{3} (2\pi e^2 Z) |\psi(0)|_f^2 \left[ \langle r^2 \rangle_e - \langle r^2 \rangle_g \right] \quad (2.5)$$

onde os subíndices e, g referem-se aos estados excitado e fundamental, respectivamente e, analogamente, para o absorvedor

$$\epsilon_{\gamma a} = \epsilon_0 + \frac{1}{3} (2\pi e^2 Z) |\psi(0)|_a^2 \left[ \langle r^2 \rangle_e - \langle r^2 \rangle_g \right] \quad , \quad (2.6)$$

onde

$$\int \rho(x_1, x_2, x_3) r^2 dV = \langle r^2 \rangle eZ \quad (2.7)$$

$\epsilon_0 = (E_e - E_g)$  é a energia de transição entre o estado excitado ( $E_e$ ) e o estado fundamental ( $E_g$ ) num núcleo livre na ausência de interação com o campo da vizinhança e  $|\psi(0)|_f^2$  e  $|\psi(0)|_a^2$  são as densidades de elétrons para o núcleo na fonte e no absorvedor, respectivamente.

$$\delta = \epsilon_{\gamma a} - \epsilon_{\gamma f} = \frac{1}{3} (2\pi e^2 Z) \left[ \langle r^2 \rangle_e - \langle r^2 \rangle_g \right] \left[ |\psi(0)|_a^2 - |\psi(0)|_f^2 \right]. \quad (2.8)$$

Considerando  $\rho(x_1, x_2, x_3)$  constante no limite do raio  $R$  da carga nuclear, tem-se  $\langle r^2 \rangle = \frac{3}{5} R^2$ ,  $\Delta R^2 = R_e^2 - R_g^2$ , e se  $\Delta R^2 \cong 2R\Delta R$ , então,

$$\delta = (4\pi/5) e^2 Z R^2 \left( \frac{\Delta R}{R} \right) \left[ |\psi(0)|_a^2 - |\psi(0)|_f^2 \right]. \quad (2.9)$$

Esta equação é produto de um termo químico e um termo nuclear e se as densidades eletrônicas são conhecidas o último pode ser calculado ou vice-versa. Na prática, o termo nuclear é constante para uma dada transição e para aplicações químicas a equação importante é

$$\delta = \alpha \left[ |\psi(0)|_a^2 - |\psi(0)|_f^2 \right] \quad (2.10)$$

$\delta$  é conhecido como deslocamento isomérico na espectroscopia Mössbauer e mede o deslocamento isomérico da linha espectral do absorvedor relativo a uma dada fonte e  $\alpha$  é a constante de

calibração do deslocamento isomérico.  $|\psi(0)|_a^2$  e  $|\psi(0)|_f^2$  são as densidades eletrônicas  $s$  no núcleo e serão, portanto, afetadas não somente pela população de elétrons  $s$  como também pelo efeito de blindagem dos elétrons  $p$ ,  $d$  e  $f$  e pela covalência de ligação química. Se  $\Delta R/R$  é positivo, um deslocamento isomérico positivo implica no crescimento da densidade eletrônica  $s$  no núcleo do absorvedor em relação à fonte. Se  $\Delta R/R$  é negativo, o mesmo deslocamento significa uma diminuição na densidade eletrônica  $s$ . Elétrons nas camadas  $1s$ ,  $2s$ ,  $3s$ , contribuem para  $|\psi(0)|^2$  em valores que diminuem à medida que aumenta o número quântico principal. No entanto, as camadas internas não são muito afetadas pela ligação química em contraste com as camadas  $s$  mais externas ocupadas. A blindagem pelos outros elétrons efetivamente aumenta a função radial  $s$  e diminui a densidade no núcleo. Usando o deslocamento isomérico ( $\delta$ ), é possível obter informações sobre o estado de valência dos átomos Mössbauer em diferentes compostos.

### 2.3 - INTERAÇÃO QUADRUPOLAR

Surge da interação do momento de quadrupolo do núcleo com um campo elétrico não cúbico no ponto  $x_1 = x_2 = x_3 = 0$ . Na equação (2.3) o 2º termo descreve o desdobramento da energia do nível nuclear devido à interação quadrupolar

$$W'_q = \frac{1}{6} \sum_{\alpha} U_{\alpha\alpha} Q_{\alpha\alpha} \quad (2.11)$$

$$Q_{\alpha\alpha} = \int \left[ 3x_{\alpha}^2 - r^2 \right] \rho dV \quad (2.12)$$

Vê-se que  $W'_q$  é resultado de dois fatores independentes,  $U_{\alpha\alpha}$  que é determinado pelas propriedades do campo elétrico das cargas que contornam o núcleo, e  $Q_{\alpha\alpha}$  determinado pela natureza da distribuição da carga nuclear num dado estado de energia do núcleo.

Para obter uma expressão na mecânica quântica para o acoplamento quadrupolar, substitui-se a expressão clássica  $Q_{\alpha\alpha}$  pelo operador quadrupolar  $Q_{\alpha\alpha}^{(op)}$ . Tem-se então um termo quadrupolar para a hamiltoniana  $H_Q$  dado por (70).

$$H_Q = \frac{e^2 Q}{4j(2j-1)} \left[ V_{zz} (2j_z^2 - j^2) + (V_{xx} - V_{yy}) (j_x^2 - j_y^2) \right] \quad (2.13)$$

É costume definir um símbolo  $\eta$  chamado de parâmetro de assimetria pela equação

$$\eta = V_{xx} - V_{yy} / V_{zz} \quad (2.14)$$

Os autovalores  $W'_q$  correspondentes a esta hamiltoniana no caso de simetria axial ( $V_{xx} = V_{yy} \neq V_{zz}$ ,  $\eta = 0$ ) são

$$W'_q = \frac{1}{4} e^2 V_{zz} Q \frac{3m^2 - j(j+1)}{3j^2 - j(j+1)} \quad (2.15)$$

Para o  $Fe^{57}$ , o estado excitado tem  $j = 3/2$ , há quatro possíveis valores de  $m$ , contudo,  $W'_q$  toma só dois valores, já que  $W'_q(3/2) = W'_q(-3/2)$  e  $W'_q(1/2) = W'_q(-1/2)$ .

Se há um campo elétrico de simetria cúbica atuando sobre o núcleo do absorvedor ressonante, haverá uma única linha de absorção que corresponde à transição  $1/2 \rightarrow 3/2$  com ener

gia  $\epsilon_0$ . Se, por outro lado, o gradiente do campo elétrico é diferente de zero, a degenerescência do estado mais alto é removida. Em tal caso, duas linhas devem ser observadas no espectro de absorção da velocidade, elas correspondem às transições  $(\pm 3/2) \rightarrow (1/2)$  chamada de transição  $\pi$  e  $(\pm 1/2) \rightarrow (1/2)$  chamada de transição  $\sigma$ . A distância energética ( $\Delta = \Delta E_Q$ ) entre as linhas do dubleto é

$$\Delta E_Q = \frac{1}{2} e^2 V_{zz} Q \quad . \quad (2.16)$$

O produto  $e^2 V_{zz} Q$  é chamado de constante de acoplamento quadrupolar. A expressão (2.16) foi obtida para o caso de um campo elétrico com simetria axial. Para um caso mais geral, quando  $V_{xx} \neq V_{yy} \neq V_{zz}$  a equação (2.13) do hamiltoniano da interação pode ser escrita na forma

$$H_Q = \frac{e^2 V_{zz} Q}{4j(2j-1)} \left[ (3j_z^2 - j^2) + \eta(j_+^2 + j_-^2)/2 \right] \quad . \quad (2.17)$$

Calculando-se os elementos de matriz para  $j = 3/2$ , entre os estados  $|3/2, m\rangle$ , obtém-se a matriz hamiltoniana, cujos autovalores são

$$\begin{aligned} E_1 &= \frac{e^2 V_{zz} Q}{4} (1 + \eta^2/3)^{1/2} \quad , \\ E_2 &= - \frac{e^2 V_{zz} Q}{4} (1 + \eta^2/3)^{1/2} \quad , \end{aligned} \quad (2.18)$$

correspondendo a um desdobramento quadrupolar do estado com  $j = 3/2$  de

$$\Delta E = E_1 - E_2 = \frac{e^2 V_{zz} Q}{2} (1 + \eta^2/3)^{1/2}, \quad (2.19)$$

onde  $0 \leq \eta \leq 1$  e  $\eta = (V_{yy} - V_{xx})/V_{zz}$  e o sistema de coordenadas é escolhido tal que o eixo  $z$  é escolhido na direção de máximo  $V_{\alpha\alpha}$ :  $|V_{zz}| > |V_{yy}| \geq |V_{xx}|$ ;  $eV_{zz} = q$ .

Considerando que  $Q$  é conhecido para muitos núcleos, concentraremos nossa atenção sobre o gradiente de campo elétrico que depende da estrutura eletrônica da molécula. Com  $\eta = (V_{yy} - V_{xx})/V_{zz}$  e  $-1 \leq \eta \leq 1$  e o eixo  $z$  escolhido na direção de máximo  $V_{\alpha\alpha}$ :  $|V_{zz}| > |V_{xx}|, |V_{yy}|$ .

#### 2.4 - 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  $e$ , na direção do eixo  $z$ , é

$$V_{zz} = \frac{\partial^2 U}{\partial z^2} = \frac{\partial^2}{\partial z^2} \left( \frac{e}{r} \right) = e \frac{\partial^2}{\partial z^2} (x^2 + y^2 + z^2)^{-1/2} = \frac{e(3\cos^2\theta - 1)}{r^3}, \quad (2.20)$$

onde  $\theta$  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:

$$q_{n\ell m_\ell} = e \int \psi_{n\ell m_\ell}^* \left( \frac{3\cos^2\theta - 1}{r^3} \right) \psi_{n\ell m_\ell} dV \quad (2.21)$$

onde  $n$ ,  $\ell$  e  $m_\ell$  são respectivamente o número quântico principal, momento angular orbital e número quântico magnético, sendo que a parte radial só depende de  $n$  e  $\ell$ , e a parte angular depende de  $\ell$  e  $m_\ell$ . Portanto,

$$\begin{aligned} q_{n\ell m_\ell} &= e (\ell, m_\ell | 3\cos^2\theta - 1 | \ell, m_\ell) (n, \ell | \frac{1}{r^3} | n, \ell) = \\ &= - \frac{2e[3m_\ell^2 - \ell(\ell+1)]}{(2\ell-1)(2\ell+3)} \langle r^{-3} \rangle \end{aligned} \quad (2.22)$$

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

$$q_{n\ell\ell} = \frac{2e\ell}{2\ell+3} \langle \frac{1}{r^3} \rangle \quad (2.23)$$

Para o caso de elétrons em orbitais  $s$  fica evidente que o gradiente de campo, conforme expressão (2.23) 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,  $\langle \frac{1}{r^3} \rangle = (n, \ell | 1/r^3 | n, \ell)$ . É que a incerteza nas funções de onda faz com que este valor não possa ser calculado com muita precisão.

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 <sup>(71)</sup>. Como a distorção é proporcional a este GCE externo, existe um fator de blindagem (Sternheimer) para a contribuição que vem dos elétrons de valência e outro fator para a contribuição dos elétrons da rede cristalina

$$q = (1-R) q_{\text{valência}} + (1-\gamma_{\infty}) q_{\text{rede}} \quad (2.24)$$

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 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:

$$q_{zz} = \sum_j n_j \langle \phi_j | \bar{q}_{zz} | \phi_j \rangle (1-R) \quad , \quad (2.25)$$

onde  $\phi_j$  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 para os orbitais atômicos p e d.

A aplicação destas aproximações em íons de elementos de transição, onde o GCE aparece principalmente devido à distribuição assimétrica de cargas no orbital d de valência, leva à expressão:

$$q_{zz}^d = -(1-R) \langle r^{-3} \rangle \left[ N_{z^2} + \frac{(N_{xz} + N_{yz})}{2} - (N_{x^2-y^2} + N_{xy}) \right] \quad (2.26)$$

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 (2.26) é muito usada em interpretações semi-empíricas de comportamentos das ligações em compostos covalentes de elementos de transição.

## 2.5 - INTERAÇÃO MAGNÉTICA

O campo magnético aplicado ao núcleo, de origem externa ou interna, é capaz de dar aos níveis nucleares um desdobramento suficiente para ser detectado pelo efeito Mössbauer. Se um núcleo de momento magnético  $\vec{\mu}$  e estado de energia E se encontra num campo magnético  $\vec{H}$ , a Hamiltoniana da interação será dada por

$$H = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} = -g\mu_n \hat{I} \cdot \vec{H} \quad , \quad (2.27)$$

onde  $\mu_n$  é o magneton nuclear ( $\mu_n = e\hbar/2mc$ ), g é a razão gi-

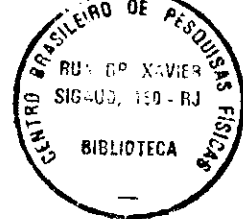
romagnética e  $\hat{I}$  é o operador de spin do núcleo. Os autovalores desta Hamiltoniana são:

$$E_m = -g\mu_n Hm \quad (m = I, I-1, \dots, -I) \quad (2.28)$$

Assim, a degenerescência dos níveis nucleares de spin  $I$  é totalmente levantada em  $(2I+1)$  subníveis igualmente espaçados com separação  $g\mu_n H$ . O número de linhas no espectro de emissão será determinado pelo número total de sub-níveis  $(2I_f+1)$  do estado fundamental e pelo número total de sub-níveis  $(2I_e+1)$  do estado excitado, e também pelas regras de seleção para o número quântico magnético  $m$ . Para transições dipolares a regra de seleção para  $m$  é  $m = 0, \pm 1$ . Para o núcleo de  $Fe^{57}$  ( $I_f = 1/2, m = \pm 1/2, I_e = 3/2, m = \pm 3/2, \pm 1/2$ ) observamos seis transições quando o núcleo está colocado em um campo magnético.

Para amostras policristalinas as linhas terão intensidades na razão 3:2:1:1:2:3. Para um campo magnético perpendicular  $H$  ( $\theta = 90^\circ$ ) as razões são 3:4:1:1:4:3. Para campo axial ( $\theta = 0$ ) a radiação tem  $m = 0$  ausentes e os quatro restantes com intensidades 3:1:1:3.

O aparecimento do campo magnético no núcleo pode ser explicado pela distribuição angular e radial da densidade eletrônica no átomo e pelo spin. A contribuição mais importante provém da interação de contato de Fermi, que consiste no acoplamento direto entre o núcleo e os elétrons  $s\uparrow$ , spin para cima ("spin-up") e elétrons  $s\downarrow$ , spin para baixo ("spin-down"), se a carga eletrônica contiver uma camada magnética parcial-



mente cheia, por exemplo, a camada 3d do átomo ferro. A interação entre um elétron da camada d e um elétron s com spin paralelo é diferente da interação de um elétron d com um elétron s com spin oposto. As partes radiais das funções de onda dos elétrons s serão diferentes, sendo uma impelida na direção do núcleo, ao passo que a outra se afasta do núcleo. Consequentemente, a interação de contato de Fermi provoca um campo magnético local no núcleo, o qual pode ser da ordem de algumas centenas de kilogauss.

A interação de contato de Fermi pode ser escrita

$$H_S = - \frac{16}{\pi} \mu_B \sum_{ns} |\psi(0)|_{\uparrow}^2 - |\psi(0)|_{\downarrow}^2 \quad (2.29)$$

$|\psi(0)|_{\uparrow}^2$  e  $|\psi(0)|_{\downarrow}^2$  são as densidades de spin (elétrons s) no núcleo e  $\mu_B$  é o magneton de Bohr. Em alguns dos compostos com forte covalência de ferro trivalente, spin alto ("high spin") o campo magnético observado é pequeno. Já que  $Fe^{+3}$  está no estado fundamental esféricamente simétrico  $(3d^5) 6s$ , as estruturas hiperfinas não têm contribuições orbitais ou dipolares e o campo magnético é uma medida do não emparelhamento da densidade de spin no núcleo. Aumentando a covalência aparecem contribuições transferidas dos ligantes que tendem a diminuir o campo magnético de seu valor iônico. Desde modo, os campos hiperfinos são mais sensitivos para indicar a proporção de covalência que o deslocamento isomérico que varia unicamente com a densidade de carga no núcleo.

## CAPÍTULO III

### DETALHES COMPUTACIONAIS NA APLICAÇÃO DO MÉTODO

### ESPALHAMENTO MÚLTIPLO $X\alpha$ AOS SULFETOS TETRAEDRAIS E OCTAEDRAIS

#### 3.1 - CARGAS ATÔMICAS USANDO A TÉCNICA DE LARSSON

A distribuição de cargas e de spins é de importância fundamental para o entendimento das propriedades físicas de uma molécula, seus centros ativos e a estabilidade de suas ligações. Desde que a densidade de carga na mecânica quântica não é facilmente visualizada em três dimensões, geralmente tentamos dividir e contar as cargas nos diferentes centros atômicos e nas ligações. No método do Espalhamento Múltiplo a densidade de carga é rotineiramente integrada nas esferas atômicas "muffin-tin". A carga integrada não pode ser diretamente usada como uma medida de carga eletrônica no átomo em questão, já que depende do tamanho da esfera.

Nesta seção discutiremos uma definição alternativa de cargas atômicas numa molécula proposta por Larsson <sup>(30)</sup> que é particularmente muito conveniente para o método E.M.- $X\alpha$ . Neste modelo as cargas são vistas do ponto de vista do núcleo.

O número de ocupação do orbital  $f_i$  foi definido por Davidson <sup>(72)</sup> como

$$n_{ii} = \int f_i^*(l) \gamma(l, l') f_i(l') d\tau d\tau' \quad , \quad (3.1.1)$$

onde  $\gamma$  é a densidade da matriz monoelétrica reduzida:

$$\gamma(1,1') = \int \psi(1,2,\dots,N) \psi^*(1,2,\dots,N) d\tau_2 \dots d\tau_N \quad (3.1.2)$$

Pode-se mostrar que <sup>(73)</sup>

$$0 < n_{ii} < 1 \quad (3.1.3)$$

No caso de função da onda (determinantes) com orbitais  $\phi_\mu$ ,

$$n_{ii} = \sum_{\mu} \langle f_i | \phi_{\mu} \rangle^2 \quad (3.1.4)$$

Nas determinações experimentais de cargas atômicas, usualmente mede-se propriedades associadas com o comportamento da função de onda perto do núcleo. Desdobramentos hiperfinos EPR e Mössbauer medem  $\langle 1/r^3 \rangle$  e  $\phi_{\uparrow}^2(0) - \phi_{\downarrow}^2(0)$ , enquanto os deslocamentos fotoelétricos de raio-X medem essencialmente  $\langle 1/r \rangle$ . Deslocamentos isoméricos Mössbauer medem  $\phi^2(0)$ , enquanto as constantes de acoplamentos quadrupolares medem também  $\langle 1/r^3 \rangle$ . Na definição teórica de uma carga eletrônica num átomo, pode-se enfatizar as quantidades que dependem do comportamento de orbitais próximos do núcleo. Podemos portanto escolher para fazer a integração na eq. (3.1.4) somente dentro de uma esfera  $\Omega_R$  com raio R em torno do centro atômico de interesse <sup>(74)</sup>:

$$\int_{\Omega_R} \phi_{\mu}^* f_i d\tau \quad (3.1.5)$$

O componente atômico do orbital molecular  $\phi_{\mu}$  seria então definido como

$$q_R(f_i) = \left( \frac{\int_{\Omega_R} \phi_\mu^* f_i d\tau}{\int_{\Omega_R} f_i^* f_i d\tau} \right)^2 \quad (3.1.6)$$

Como  $q_R$  de acordo com a experiência é quase independente de  $R$  desde que  $R$  seja pequeno, podemos eliminar a dependência de  $R$  e usar

$$q(r_i) = \lim_{R \rightarrow 0} q_R(f_i) \quad (3.1.7)$$

como uma definição de componente de carga atômica ou como população de  $\phi_\mu$ .

No Método de Espalhamento Múltiplo  $X\alpha$  é apropriado que  $f_i$  seja um orbital atômico calculado com a mesma aproximação de troca, e  $q$  será a razão do quadrado entre o coeficiente de expansão  $C_{\ell m}^{(\alpha)}$  e o coeficiente para o orbital atômico. Toda a informação relevante é imprimida nas saídas dos programas de Espalhamento Múltiplo  $X\alpha$  e Hartree-Fock-Slater.

Podemos melhorar o nosso modelo usando o orbital atômico para comparação, de tal maneira que o número de elétrons numa sub-camada particular seja automaticamente  $2(2\ell+1)$  quando contamos ambos orbitais ocupados e orbitais mais baixos não ocupados. Podemos alternativamente escolher somente uma representação particular de simetria onde requeremos que a soma seja igual à degenerescência.

Na aplicação prática da técnica de Larsson para calcular as cargas efetivas nos sulfetos tetraedrais e octaedrais de Fe, usamos a equação:

$$P_{\ell} = \sum_i n_i \frac{C_{i\ell}^2}{K_{\ell}^2} \quad (3.1.8)$$

onde  $P_{\ell}$  são populações atômicas,  $n_i$  é a ocupação do orbital  $i$ ,  $K_{\ell}$  é a amplitude de um orbital atômico usado como orbital referencial e  $C_{i\ell}$  são as amplitudes de orbitais moleculares. Desta forma podemos obter cargas parciais correspondente a qualquer orbital do tipo  $s$ ,  $p$  e  $d$  do Fe ou do S para qualquer simetria  $a_1$ ,  $\epsilon$ ,  $t_2$  e  $t_1$ . Através das somatórias podemos obter a contribuição total por orbital e por simetria ou por cada íon. Para calcular a carga efetiva líquida considere-se os elétrons de valência a partir de  $3s$  do Fe. No Fe neutro teremos 16 elétrons nos orbitais  $3s$ ,  $3p$ ,  $3d$  e  $4s$ . Tomando o total de elétrons no aglomerado desde Fe  $3s$  até Fe  $4s$  e subtraindo este total dos 16 elétrons correspondentes ao Fe neutro determina-se a carga líquida do Fe. Observa-se em todos os aglomerados que os níveis mais fundos, Fe  $1s$ , Fe  $2s$ , Fe  $2p$ , aparentemente manter a mesma ocupação como no Fe neutro.

O coeficiente  $K_{\ell}$  usado na eq. (3.1.8), foi obtido no cálculo atômico Hartree-Fock-Slater usando o mesmo valor de  $\alpha$  usado no aglomerado. Usamos a configuração  $3d^6 4s^1$  para os cálculos atômicos usados para aplicar a técnica de Larsson aos aglomerados de  $FeS_4^{5-}$  e  $FeS_4^{4-}$ . A configuração atômica  $3d^6 4s^2$  foi usada para aglomerados  $FeS_4^{6-}$  e  $FeS_4^{7-}$ .

### 3.2 - O USO DE SIMETRIA PARA ESTUDAR OS SULFETOS DE FERRO TETRAEDRAIS E OCTAEDRAIS

A equação secular do método do Espalhamento Múltiplo



$\chi_\alpha$  para moléculas pode ser obtida na forma simetrizada. O efeito da operação de simetria  $R$  numa função  $f(\mathbf{r})$  é descrito por um operador  $P_R$ , com  $P_R f(\vec{r}) \equiv f(R^{-1}\vec{r})$ . As funções de bases  $f_\lambda^{(j)}$  para representações irreduzíveis  $\Gamma^{(j)}$  do grupo de simetria tem as propriedades de transformação<sup>(75,76)</sup>.

$$P_R f_\lambda^{(j)} = \sum_{\lambda'} \Gamma_{\lambda'\lambda}^{(j)}(R) f_{\lambda'}^{(j)} \quad (3.2.1)$$

As autofunções correspondentes a um dado autovalor do Hamiltoniano autoconsistente  $\chi_\alpha$  forma uma base para algumas representações irreduzíveis do grupo de simetria. Introduzindo a simetria, as expressões para equações seculares no método do Espalhamento Múltiplo  $\chi_\alpha$  tem exatamente as mesmas formas que as expansões no caso não simetrizado. Portanto, pode-se derivar um conjunto similar de equações lineares homogêneas como foi discutido no Capítulo I deste trabalho. Se nós trabalhamos, no entanto, com a forma simetrizada nos sistemas tetraedrais e octaédrais podemos encontrar os mesmos autovalores que no caso não simetrizado avaliando os determinantes seculares correspondentes às representações irreduzíveis dos grupos  $T_d$  e  $O_h$ . As dimensões destas determinantes serão da ordem de 3 por 3, 2 por 2 e 1 por 1. O tamanho deste determinante será portanto muito menor que no caso não simetrizado.

Se a molécula tem um grupo de simetria, então as funções de onda eletrônicas devem pertencer às representações irreduzíveis deste grupo. O programa Harmony serve para formar grupos de projeções de harmônicos esféricos reais situados em diferentes centros e calcula os blocos de simetria compatíveis

com o programa principal do método de Espalhamento Múltiplo X $\alpha$ . A informação é dada ao programa principal na forma de blocos separados de simetria para cada representação. A informação no bloco de simetria inclui os coeficientes de projeção de harmônicos esféricos reais. Em geral a projeção de um harmônico esférico centrada no átomo será uma combinação linear de harmônicos esféricos e tem o mesmo valor de  $\ell$ , centrados em todos os átomos equivalentes a este átomo. O bloco da simetria consiste na descrição desta combinação linear para várias projeções pertencentes a uma representação, sendo cada um destes referidos como funções de bases. Um bloco simetria separado é lido para cada representação que ocorre na estrutura eletrônica da molécula. Os dados de entrada para o programa Harmony consistem basicamente de:

- (a) as posições de átomos,
- (b) as especificações de cada elemento de grupo,
- (c) os elementos de matrizes nas representações irreduzíveis.

Em particular, é necessário dar de entrada ao programa Harmony o máximo valor de  $m$  para a projeção de harmônicos esféricos, ordem do grupo, número de centros, número de rotações próprias, valor mínimo de  $\ell$ , posições de centros em coordenadas cartesianas, sequência dos átomos que devem aparecer no programa principal, especificações das operações do grupo em termos de rotação, o ângulo de rotação que é expresso em unidades de  $\pi$ , direções dos eixos de rotação, dimensões das representações.

De acordo com a teoria de grupos <sup>(37)</sup> e o programa Harmony obtém-se nos sistemas tetraedrais e octaedrais:

### Simetria $T_d$

Átomo central (Fe)

$$\begin{aligned} \lambda = 0 & \rightarrow A_1 \\ \lambda = 1 & \rightarrow T_2 \\ \lambda = 2 & \rightarrow E + T_2 \\ \lambda = 3 & \rightarrow A_1 + T_1 + T_2 \end{aligned} \tag{3.2.2}$$

Ligantes (S)

$$\begin{aligned} \lambda = 0 & \rightarrow A_1 + T_2 \\ \lambda = 1 & \rightarrow A_1 + E + T_1 + 2T_2 \end{aligned}$$

### Simetria $O_h$

Átomo central (Fe)

$$\begin{aligned} \lambda = 0 & \rightarrow A_{1g} \\ \lambda = 1 & \rightarrow T_{1u} \\ \lambda = 2 & \rightarrow E_g + T_{2g} \\ \lambda = 3 & \rightarrow A_{2u} + T_{1u} + T_{2u} \end{aligned} \tag{3.2.3}$$

Ligantes (S)

$$\begin{aligned} \lambda = 0 & \rightarrow A_{1g} + E_g + T_{1u} \\ \lambda = 1 & \rightarrow A_{1g} + E_g + 2T_{1u} + T_{2u} + T_{1g} + T_{2g} \end{aligned}$$

Pode-se verificar usando (3.2.2) e (3.2.3) que podemos preencher todos os elétrons correspondentes aos aglomerados tetraedrais e octaedrais. Pode-se ver das equações (3.2.2) e (3.2.3) que  $\lambda = 0$  para a simetria  $A_1$  e  $A_{1g}$ . Portanto para calcular a densidade de carga no núcleo do Fe precisamos considerar a simetria  $A_1$  e  $A_{1g}$ . Vemos também para o Fe que teremos

$l = 2$  para as representações E e  $E_g$ . Tem-se, da mesma forma, para  $l = 3$  para a representação  $T_1$  e  $T_{1u}$ . No entanto, para a simetria  $T_d$  temos  $l = 1$ ,  $l = 2$  para  $T_2$  e para a simetria  $O_h$  temos  $l = 1$  para  $T_{1u}$  e  $l = 2$  para  $T_{2g}$ . Normalmente usamos até  $l = 1$  nas esferas do S com exceção dos cálculos da "back donation" nos quais usamos até  $l = 2$ .

### 3.3 - DOAÇÃO DE VOLTA ("BACK DONATION") NOS SULFETOS DE FERRO

O mecanismo do "back-donation" acontece para um número de complexos de metais de transição onde os ligantes têm orbitais  $\pi$  desocupados baixos. Os elétrons dos ligantes doam elétrons ao íon do metal nos orbitais  $\sigma$  e o íon metal doa elétron de volta aos ligantes nos orbitais vazios. Para calcular um possível "back donation" nos sulfetos tetraedrais incluímos na simetria até  $l = 2$  nos átomos de S, isto é comparamos o resultado incluindo até  $l = 1$  com resultados incluindo até  $l = 2$ . Calcula-se as cargas atômicas líquidas no Fe usando a técnica de Larsson para verificar se quando usamos até  $l = 2$  no átomo de S diminui a carga líquida no átomo do Fe.

### 3.4 - O USO DO PARÂMETRO DE TROCA $\alpha$ NOS AGLOMERADOS DE SULFETOS DE FERRO

Geralmente o parâmetro  $\alpha$  determinado em cálculos atômicos é o mesmo valor usado em cálculos moleculares ou do estado sólido. Schwartz determinou o parâmetro de troca para

átomos livres entre H e Nb. Neste trabalho o valor de  $\alpha$  é determinado ajustando a energia total estatística à energia total de Hartree-Fock. O valor  $\alpha$  neste trabalho para o Fe é 0,711 e para o S é 0,724. Estes valores são usados nas esferas de Fe e S em nossos cálculos dos aglomerados tetraedrais e octaedrais com diferentes configurações de carga e spin. O valor  $\alpha$  que usamos na região interesfera e extramolecular é calculado da seguinte forma para os aglomerados tetraedrais e octaedrais:

$$\alpha_{\text{interesfera tetraedrais}} = \frac{0,711 + 4 \times 0,724}{5} = 0,721 \quad (3.4.1)$$

$$\alpha_{\text{interesfera octaedrais}} = \frac{0,711 + 6 \times 0,724}{7} = 0,722 \quad (3.4.2)$$

### 3.5 - AUTOCONSISTÊNCIA NOS CÁLCULOS M.E.-X $\alpha$ NOS SULFETOS DE FERRO

Como vimos no Capítulo I, a continuidade da função de onda e de sua primeira derivada imposto pelo espalhamento múltiplo nos leva a um conjunto de equações seculares que são resolvidas numericamente para funções de onda, energias dos orbitais moleculares e o potencial esférico. Este procedimento numérico é repetido através de numerosas interações usando a função da onda obtida em cada interação para gerar novas densidades de cargas e novos potenciais até que a autoconsistência seja atingida. Esta autoconsistência é determinada da seguinte forma: comparamos a energia de uma interação com a energia da interação anterior, também comparamos o potencial radial pon-

to a ponto com o potencial da interação anterior. Consideramos ter obtido a convergência quando a diferença entre energias e potenciais de duas interações consecutivas não exceda ao valor  $\sim 1,0 \times 10^{-4}$  Ry. É importante notar que a medida que aumentamos o número de termos correspondentes a cada  $l$  adicional na expansão da função de onda numa dada esfera a convergência se torna mais difícil. Por esta razão foi mais difícil a convergência dos cálculos para estudar o "back-donation" nos sulfetos octaédrais devido à necessidade de incluir até  $l = 2$  nas esferas de enxofre.

### 3.6 - DISTÂNCIAS INTERATÔMICAS, RAIOS DO MUFFIN-TIN E CARGA DA ESFERA DE WATSON

Hoggins e Steinfink<sup>(77)</sup> estudaram relações empíricas de ligações nos compostos de sulfetos de ferro. Estes autores obtiveram uma relação entre o comprimento da ligação e a valência da ligação para ligações entre Fe e S. A equação resultante para compostos de Fe e S é:

$$V = \frac{1}{3} \sum_i (R_i / 2,515)^{-6,81} \quad (3.6.1)$$

onde  $V$  é a valência,  $R_i$  é a distância da ligação e a somatória  $i$  é sobre o número de coordenação. A distância média Fe-S é 2,37 Å em compostos que contêm  $Fe^{2+}$  em coordenação tetraedral e a distância média Fe-S é 2,233 Å em compostos que contêm  $Fe^{3+}$  em coordenação tetraedral. A distância experimental Fe-S nos alcaliditioferratos ( $KFeS_2$ ) é 2,21 Å. O valor

do raio atômico covalente tetraedral de Pauling para S é de  $\bar{A}$ . Trabalhando em unidades atômicas (u.a = 0,529177  $\bar{A}$ ) obtém-se um raio para a esfera do ferro de 2,21 u.a para o  $Fe^{3+}$  em coordenação tetraedral.

$$R_{Fe-S} = R_{Fe} + R_S \quad (3.6.2)$$

onde  $R_{Fe-S}$  é a distância do ferro ao enxofre,  $R_{Fe}$  é o raio do Fe e  $R_S$  é o raio do S. Conhecendo o raio da esfera de Fe e o raio da esfera de S pode-se determinar o raio da esfera de Watson através da relação

$$(1R_{Fe} + 2R_S) = R_W \quad (3.6.3)$$

onde  $R_W$  é o raio da esfera de Watson.

O potencial necessário para obter-se um aglomerado estável introduzido através da idéia inicialmente utilizada por Watson é adicionar ao potencial do aglomerado um potencial de uma esfera uniformemente carregada chamada esfera de Watson. Usando este procedimento com a esfera de Watson possuindo carga igual e oposta à carga  $Q$  do aglomerado, temos para o potencial  $V_W$  a seguinte expressão:

$$V_W(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{2Q}{R_W} \text{ Ryd} & \text{para } r < R \\ \frac{2Q}{r} \text{ Ryd} & \text{para } r > R \end{cases} \quad (3.6.4)$$

onde  $R_W$  é o raio da esfera de Watson normalmente coincidindo com a esfera de fora.

Calculemos agora como exemplo a carga da esfera de Watson para os aglomerados do  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  nos aglomerados tetraedrais e octaedrais.

a) Aglomerado tetraedral do  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ . Para o aglomerado tetraedral do  $\text{Fe}^{2+}$  temos Fe com carga +2 e quatro S com carga -2 de cada um, portanto o aglomerado total tem uma carga resultante -6. Portanto, a carga de Watson necessária para neutralizar esta carga é de +6.

Usando a mesma análise obtém-se uma carga de Watson de +5 para o aglomerado tetraedral de  $\text{Fe}^{3+}$ .

b) Aglomerado octaedral de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ . Usamos o mesmo raciocínio como no caso anterior, a única diferença é que temos agora 6 átomos de S, portanto a carga de Watson para o  $\text{Fe}^{2+}$  no aglomerado octaedral é de +10. Da mesma forma a carga de Watson para neutralizar o aglomerado do  $\text{Fe}^{3+}$  é de +9.



## CAPÍTULO IV

### INVESTIGAÇÃO DA ESTRUTURA ELETRÔNICA, INTERAÇÕES HIPERFINAS, MOMENTOS MAGNÉTICOS E DENSIDADES RADIAIS NOS SULFETOS DE FERRO TETRAEDRAIS USANDO O MÉTODO DO ESPALHAMENTO $X\alpha$

#### 4.1 - INTRODUÇÃO

O ferro é o elemento de transição mais abundante na crosta terrestre e ocorre frequentemente em diferentes estados de oxidação com diversos elementos dos quais o enxofre é o mais importante. As unidades tetraedrais ferro (II), ferro (III) e ferro (IV) investigadas neste trabalho, são as unidades poliedrais básicas em minerais como "sphalerite", "stannite", semicondutores calcopirita, cubanita, alkali-ditioferratos monocristalinos de cadeia linear unidimensional, spinel normal  $FeCr_2S_4$ , isolantes, e sistemas ferro-barrô-enxofre de valência mista, células de bateria nos sistemas  $KLi_xFeS_2$ , plantas ferredoxinas, animais mais adrenoxina, proteína putidaredozina, e proteínas ferro-enxofre reduzida e oxidada (respiração e fotossíntese).

Os sulfetos de ferro com aglomerados tetraedrais  $FeS_4^{5-}$  com os encontrados nos alkali-ditioferratos ( $KFeS_2$ ,  $RbFeS_2$ ,  $CsFeS_2$ ) tem sido objeto de muita pesquisa teórica e experimental já que a ligação de enxofre aos íons de metal são de grande interesse em áreas tão diversificadas como bio

química e a mineralogia. No entanto seja esperado que o Fe esteja formalmente no estado de oxidação +3 com a configuração  $3d^5$  de alto spin existem dados conflitantes de efeito Mössbauer e suscetibilidade magnética quanto ao estado atual de carga e spin do Fe nestes sistemas. Os trabalhos de efeito Mössbauer mostram uma grande redução do campo magnético hiperfino em comparação com os valores esperados para o  $Fe^{3+}$  iônico. Medidas de suscetibilidade magnética também sugerem um número reduzido de elétrons não emparelhados 3d. Toda esta evidência experimental foi qualitativamente atribuída à forte covalência da ligação Fe-S.

A maioria dos estudos de Espectroscopia Mössbauer sobre o  $^{57}Fe$  em sulfetos de ferro foram relativos aos estados de carga  $Fe^{2+}$  e  $Fe^{3+}$ . No entanto, Garcin e outros (78) publicaram um estudo de fonte Mössbauer ZnS,  $^{57}Co$  na qual uma linha atribuída ao  $Fe^{1+}$  foi observada. Algumas linhas Mössbauer detectadas em sistemas ferro-barro-enxofre foram atribuídas ao  $Fe^{4+}$ . Tanto o  $Fe^{1+}$  como o  $Fe^{4+}$  são pouco observados.

Uma melhor compreensão das estruturas eletrônicas e ligação química dos sistemas tetraedrais de ferro e enxofre com diferentes configurações de carga e spin é necessária para elucidar uma grande diversidade de propriedades ótica, elétrica, magnética e interações hiperfinas nestes sistemas.

Neste capítulo usamos o Método EM-X $\alpha$  para estudar aglomerados tetraedrais de sulfetos de Fe(I), Fe(II), Fe(III) e Fe(IV). Estamos interessados na função de onda do estado fundamental e o que ela revela sobre o mecanismo de ligação, para melhor esclarecimento dos resultados experimentais observa-

dos. Calculamos os parâmetros hiperfinos magnéticos e elétricos, os níveis de energia e as populações atômicas para interpretar os experimentos de espectroscopia Mössbauer, absorção ótica, suscetibilidade magnética e difração de neutrons. Consideramos também com interesse particular, as funções radiais externas e a importante informação que elas fornecem relativa à polarização do spin e ligação química, assim como a cargas efetivas e às densidades de carga e spin no núcleo do Fe.

#### 4.2 - MÉTODO DE CÁLCULOS

O método EM-X $\alpha$  aplicado neste trabalho aos aglomerados de  $\text{FeS}_5^{4-}$ ,  $\text{FeS}_4^{5-}$ ,  $\text{FeS}_4^{6-}$  e  $\text{FeS}_4^{7-}$  foi amplamente discutido no Capítulo I. As distâncias Fe-S usadas foram determinadas na Eq. (3.6.1) <sup>(77)</sup>. A distância média do Fe-S é 2,370 Å, 2,23 Å, 2,141 Å e 2,370 Å, nos compostos que contêm  $\text{Fe}^{2+}(\text{FeS}_4^{6-})$ ,  $\text{Fe}^{3+}(\text{FeS}_4^{5-})$ ,  $\text{Fe}^{4+}(\text{FeS}_4^{4-})$  e  $\text{Fe}^{1+}(\text{FeS}_4^{7-})$ , respectivamente, em coordenação tetraedral. Estes valores estão em acordo com os valores experimentais (raios-X) nos sulfetos tetraedrais (vide Capítulo III). Os valores de parâmetros de troca  $\alpha$  usados nestes cálculos foram os de Schwarz <sup>(79)</sup>;  $\alpha(\text{Fe}) = 0,7111$ ,  $\alpha(\text{S}) = 0,724$ , e  $\alpha = 0,721$ , nas regiões externa e interesfera determinada pela Eq. (3.4.1). O esquema muffin-tin usado considera que a esfera de ferro é tangente às esferas de enxofre. Para estabilizar os aglomerados de  $\text{FeS}_4^{4-}$ ,  $\text{FeS}_4^{5-}$ ,  $\text{FeS}_4^{6-}$  e  $\text{FeS}_4^{7-}$ , são usadas esferas de Watson com cargas +4, +5, +6 e +7, respectivamente, que são tangentes às esferas de enxofre e delimitam as regiões externas de aglomerados. Também investigamos a dependência dos

nossos cálculos no raio da esfera do Fe. Siqueira e outros <sup>(80)</sup> concluíram através de seus cálculos para vários aglomerados nos diferentes estados de oxidação, que faz sentido se comparamos os resultados usando o mesmo raio muffin-tin. Nos quatro aglomerados, nossos resultados foram comparados usando o mesmo raio de Fe (2,21 u.a.). Em cada ciclo de campo autoconsistente (SCF), temos incluídos todos os elétrons no aglomerado (caroço+valência) e o cálculo é levado à autoconsistência, conforme discutido no Capítulo III. Usamos para o Fe na região externa,  $\ell = 0$  para orbitais de simetria  $a_1$ ,  $\ell=1,2$ , para  $t_2$ ,  $\ell=2$  para  $e$ ,  $\ell=3$  para  $t_1$ , e nas esferas S usamos até  $\ell = 1$  (Capítulo III, Seção 2).

A técnica de Larson <sup>(74)</sup> é um procedimento para a obtenção das populações atômicas, para funções de onda calculadas pelo método EM-X $\alpha$ . As populações atômicas são definidas por:

$$P_\ell = \sum_i n_i \frac{C_{i\ell}^2}{K_\ell^2} \quad (4.1)$$

onde  $K_\ell$  é a amplitude de um orbital atômico usado como orbital referencial.  $C_{i\ell}$  são as amplitudes de orbitais moleculares (definidas na equação de Espalhamento Múltiplo X $\alpha$ , Eq. (1.8.4), e da técnica de Larsson discutida no Capítulo III).

#### 4.3 - ORBITAIS, ENERGIAS DOS ORBITAIS E POPULAÇÃO ELETRÔNICA

As energias dos orbitais, características orbitais e as distribuições de cargas dentro das regiões muffin-tin para os aglomerados  $\text{FeS}_4^{5-}$ ,  $\text{FeS}_4^{6-}$ ,  $\text{FeS}_4^{4-}$  e  $\text{FeS}_4^{7-}$  são dados nas Tabelas 4.1, 4.2, 4.3, 4.4, de acordo com a representação irredutível do grupo de simetria  $T_d$ . Os níveis de energia calculados pa

ra  $\text{FeS}_4^{5-}$  são dados na Figura 4.1. Todas estas energias dos orbitais são obtidas pelo cálculo do estado fundamental. As populações do Fe para os diferentes orbitais moleculares de ambos aglomerados são dadas nas Tabelas 4.5, 4.6. Para determinar os coeficientes  $K_\lambda$  na equação (4.1) temos usado as configurações  $3d^6 4s^1$  para o Fe atômico nos aglomerados  $\text{FeS}_4^{4-}$ ,  $\text{FeS}_4^{5-}$  e  $3d^6 4s^2$  nas configurações  $\text{FeS}_4^{6-}$  e  $\text{FeS}_4^{7-}$ . Desde que  $\text{FeS}_4^{6-}$ ,  $\text{FeS}_4^{4-}$ ,  $\text{FeS}_4^{5-}$  e  $\text{FeS}_4^{7-}$  são complexos de camadas abertas, tendo elétrons 3d não emparelhados, os cálculos  $X\alpha$  foram obtidos com o formalismo do spin não restrito. O resultado do spin polarizado desdobra os níveis de energia em grupos de spin para cima e para baixo, sendo a diferença de energia em alguns casos maior que 2 eV.

Para os quatro aglomerados os orbitais  $6a_1^\uparrow$  e  $6a_1^\downarrow$  correspondem ao ferro 3s enquanto os orbitais  $7a_1$  e  $7t_2$  correspondem ao enxofre 3s. Os orbitais  $2t_1$  são de tipo não ligante quase totalmente de caráter enxofre 3p. Ambos orbitais  $8a_1$  são ligantes 3p com componentes de ferro 4s. Para o aglomerado  $\text{FeS}_4^{6-}$  o orbital com energia mais alta contendo elétrons é o  $3e^\uparrow$  que é metade preenchido (isto é, contém um elétron), enquanto para  $\text{FeS}_4^{4-}$  o orbital com energia mais alta contendo elétrons é o  $10t_2^\uparrow$  que é parcialmente preenchido com dois elétrons.

Para ambos aglomerados os orbitais moleculares de baixas energias são completamente preenchidos com elétrons e os de alta energia estão vazios. Portanto, para  $\text{FeS}_4^{5-}$  temos orbitais não ocupados de simetria  $3e^\uparrow$ ,  $10t_2^\downarrow$  e para  $\text{FeS}_4^{4-}$  temos orbitais não ocupados de simetria  $3e^\uparrow$ ,  $10t_2^\downarrow$  e  $10t_2^\uparrow$ . Os orbitais de maior interesse para o nosso estudo são  $8t_2$ ,  $9t_2$ ,  $10t_2$ ,

2e e 3e. Os  $8t_2^\uparrow$  e  $2e^\uparrow$  para os aglomerados  $FeS_4^{4-}$  e  $FeS_4^{5-}$ , os  $3e^\uparrow$ ,  $8t_2^\uparrow$  e  $2e^\uparrow$  do aglomerado  $FeS_4^{6-}$  e os  $3e^\uparrow$ ,  $10t_2^\uparrow$ ,  $3e^\uparrow$  do  $FeS_4^{7-}$  são do tipo 3d do campo cristalino com uma pequena mistura de S 3p. Os outros orbitais ocupados são os ligantes S 3p com diferentes graus de mistura de Fe 3d. Algumas componentes Fe 4p podem estar também presentes nos orbitais  $9t_2$  e  $10t_2$ . Nos aglomerados  $FeS_4^{5-}$ ,  $FeS_4^{4-}$ ,  $FeS_4^{6-}$  temos que o topo, que chamaremos de banda de valência, pertence ao orbital vazio  $10t_2^\uparrow$ . Este orbital é quase 3d puro e é anti-ligante. Para  $FeS_4^{4-}$ , o  $10t_2^\uparrow$  correspondente é parcialmente cheio e também um orbital anti-ligante com energia mais baixa e composição diferente, sendo predominantemente S 3p, com alguma característica de Fe 3d. Os  $3e^\uparrow$  que é metade preenchido para  $FeS_4^{6-}$ , e é vazio para  $FeS_4^{4-}$  são quase puramente orbitais 3d anti-ligantes. O correspondente orbital  $3e^\uparrow$  tem menor energia e sua característica dominante é S 3p. No  $FeS_4^{7-}$  temos no topo do que seria a banda de valência o orbital  $3e^\uparrow$  cheio que é quase 3d puro. Os orbitais  $8a_1$  estão na base da banda de valência. Os orbitais moleculares abaixo da banda de valência mostram que estão sem ou com muito pequena mistura de orbitais atômicos do Fe e S.

A diferença principal nas composições de orbital molecular nos aglomerados  $FeS_4^{6-}$  e  $FeS_4^{4-}$  ocorre nos orbitais do tipo campo cristalino e outros orbitais vazios e parcialmente cheios do tipo e e  $t_2$  da banda de valência. Observamos uma ocupação e população eletrônica maior do orbital 3d do tipo campo cristalino nos orbitais  $8t_2^\uparrow$  e  $2e^\uparrow$  do  $FeS_4^{4-}$ . O orbital mais altamente ocupado é o  $10t_2^\uparrow$ , o vazio  $10t_2^\uparrow$ , e o parcialmente preenchido  $3e^\uparrow$  no  $FeS_4^{6-}$ , indicam uma ocupação e um caráter

orbital 3d maior. Os orbitais ligantes nestes dois sistemas têm composição muito semelhantes (Tabs. 4.2, 4.3). Comparando o aglomerado  $\text{FeS}_4^{5-}$  e o aglomerado  $\text{FeS}_4^{4-}$ , não encontramos mudanças substanciais nas composições dos orbitais moleculares, devido à redução do elétron vindo do  $\text{Fe}^{3+}$  para  $\text{Fe}^{4+}$ . A presença do ferro tetravalente num sulfeto não é muito provável e, portanto, o elétron parece efetivamente voltar ao íon de ferro, reduzindo assim sua carga. Em outras palavras, indo do  $\text{Fe}^{2+}$  para  $\text{Fe}^{3+}$ , isto é, do  $\text{FeS}_4^{6-}$  para  $\text{FeS}_4^{5-}$ , o elétron será removido do orbital principal do Fe. No entanto, com a próxima oxidação para  $\text{FeS}_4^{4-}$ , o elétron será transferido de volta do orbital S 3p do enxofre. Isto é confirmado pela análise da população eletrônica de orbitais moleculares do Fe com simetria  $e$  e  $t_2$  (Tab. 4.3) para aglomerados  $\text{FeS}_4^{4-}$  e  $\text{FeS}_4^{5-}$  que indica  $\text{Fe} \approx 1,2$  como carga efetiva em ambos aglomerados (Tabela 4.5). Isto explica porque a delocalização de um elétron dentro do tetraedro  $\text{FeS}_4^{4-}$  é observada no  $\text{Ba}_3\text{FeS}_5$ , e os deslocamentos isoméricos calculados e observados indicam <sup>(77,81)</sup> a presença do  $\text{Fe}^{3+}$ . Na redução de  $\text{Fe}^{2+}$  para  $\text{Fe}^{1+}$ , isto é, do  $\text{FeS}_4^{6-}$  para  $\text{FeS}_4^{7-}$  um elétron adicional poderá ser adicionado ao orbital Fe. No entanto, os orbitais tipo 3d estão parcialmente dentro da banda do enxofre 3p e o elétron adicional pode também ser doado a um orbital desocupado S 3p energeticamente favorável para poder recuperar o estado de carga mais estável  $\text{Fe}^{2+}$ .

Observamos na linguagem da teoria de banda que nos quatro aglomerados os níveis de ferro 3d do tipo campo cristalino são absorvidos pela banda p do enxofre. Nos sulfetos de metais de transição as estruturas eletrônicas e, conseqüentemente as propriedades elétricas e magnéticas são afetadas pela

presença dos elétrons d. Geralmente nestes sistemas os níveis de energia na banda de valência são compostos de orbitais do tipo 3p e 3s do enxofre e de orbitais s e p do metal na banda de condução com orbitais d adicionados, onde os níveis de energia relativa (Tabs. 4.1, 4.2, 4.3, 4.4) podem variar muito <sup>(82)</sup> e os orbitais d podem sobrepor com os orbitais de enxofre para formar bandas. Quando os níveis d são localizados mais abaixo do topo de energia da banda de valência (indicados pelos nossos cálculos), o material pode exibir semicondução <sup>(82)</sup> e paramagnetismo (desde que os elétrons d não estejam completamente emparelhados). Os resultados EM-X $\alpha$  conseqüentemente apoiam o comportamento paramagnético de semicondutividade observado experimentalmente para vários sulfetos <sup>(82)</sup> tetraedrais de ferro (II) e ferro (III).

O grande caráter ligante dos orbitais moleculares do tipo campo cristalino dos aglomerados  $\text{FeS}_4^{4-}$ ,  $\text{FeS}_4^{5-}$  e  $\text{FeS}_4^{6-}$  indicam uma grande superposição entre o metal d e os orbitais p do enxofre considerado. Esta superposição desestabiliza os orbitais anti-ligantes e e  $t_2$  do tipo campo cristalino, mas estabiliza os orbitais ligantes e e  $t_2$ . A diferença do nível de energia  $\epsilon(10t_2^+) - \epsilon(3e^+) = \Delta\epsilon$  para o aglomerado  $\text{Fe}^{2+}$  corresponde a quantidade  $\Delta t = \frac{4}{9} \times 10Dq$  e pode ser obtido do espectro de absorção. Os cálculos do estado de transição não mudam significativamente o valor de  $\Delta\epsilon$ . O valor calculado de  $\Delta\epsilon$  é  $3951\text{cm}^{-1}$  e está de acordo com o valor experimental  $4000\text{cm}^{-1}$ .

Os espectros óticos dos alkali-ditioferratos (III) foram estudados <sup>(7)</sup>. Na Tabela 4.9 fornecemos as energias calculadas e experimentais, estimadas da separação de energias



do estado fundamental para o aglomerado  $\text{FeS}_4^{5-}$  e  $\text{KFeS}_2$  respectivamente. Os complexos  $3d^5$  são especiais porque as linhas de absorção correspondem às transições proibidas do spin. Também a regra de não combinação de estados de igual paridade se tornam menos efetivos nos complexos de ferro tetraedrais trivalentes, desde que sob o campo de simetria  $T_d$ , isto é, hemiedral, não há centro de inversão e os estados eletrônicos não têm mais características definitivas g ou u.

No presente aglomerado, os orbitais  $3e_{\uparrow}$  e  $10t_{2\downarrow}$  são vazios e, portanto, as transições do tipo campo cristalino ou transições  $d-d$  não são possíveis. As transições observadas seriam, portanto, interpretadas como ligantes  $3p \rightarrow \text{metal } 3d$  com transições de  $2t_{1\downarrow}$ ,  $9t_{2\downarrow}$  e  $8t_{2\downarrow}$  para orbitais  $3e_{\uparrow}$  e  $10t_{2\downarrow}$  do tipo campo cristalino Fe  $3d$ .

Várias transições óticas de spin entre orbitais do campo cristalino com spin para cima e com spin para baixo, isto é,  $10t_{2\uparrow} - 3e_{\uparrow}$ ,  $10t_{2\uparrow} - 10t_{2\downarrow}$ , etc, são provavelmente fracas demais para serem observadas.

As energias calculadas para as transições dos ligantes  $3p$  do S para Fe  $3d$  ( $2t_{1\downarrow} - 3e_{\uparrow}$ ,  $2t_{1\downarrow} - 10t_{2\downarrow}$ ) concordam bem com as duas primeiras bandas no espectro ótico. Os níveis  $9t_{2\downarrow}$  e  $8t_{2\downarrow}$  estão muito próximos em energia e, portanto, as transições de ambos os níveis podem ser convocadas para explicar os picos observados em 23,95 kk e 30,50 kk.

#### 4.4 - INTERAÇÕES HIPERFINAS, MOMENTOS MAGNÉTICOS E DENSIDADES RADIAIS

O aglomerado tetraedral  $\text{FeS}_4^{6-}$  ocorre no  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$  que tem uma estrutura spinel normal, com íons de  $\text{Fe}^{2+}$  ocupando os sítios tetraedrais A. As medidas da espectroscopia Mössbauer <sup>(83)</sup> e difração de neutron <sup>(84)</sup> mostram que a matéria possui ordenamento magnético em torno de 180K com um momento magnético de  $4,2\mu_B$ . No sítio tetraedral com orbital no estado fundamental <sup>(83)</sup> de degenerescência de ordem cinco, o  $^5D$  do ion livre  $\text{Fe}^{2+}$  é desdobrado pelo campo cristalino em dubletos  $^5E$  para os orbitais mais baixos e em tripletos  $^5T_2$  para os orbitais acima separados por energia  $\Delta$ .

O campo hiperfino no núcleo de Fe no  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$  pode ser expressa como:

$$H_{\text{eff}} = H_c + H_{\text{orb}} + H_{\text{dip}} \quad (4.2)$$

O primeiro termo da equação (4.2) é o campo magnético efetivo devido à interação de contato de Fermi e é dado por <sup>(59)</sup>:

$$H_c = \frac{8}{3} \pi g \mu_\beta \sum_s \{ |\psi_\uparrow^s(0)|^2 - |\psi_\downarrow^s(0)|^2 \} \quad (4.3)$$

onde  $g$  é o fator de desdobramento espectroscópico eletrônico, e  $\mu_\beta$  é o magneton de Bohr. Este campo  $H_c$  pode ser interpretado no formalismo do tipo Hartree-Fock (H.F.) pelo mecanismo de polarização de troca das camadas s pelos elétrons d não emparelhados. Os outros dois termos na equação (4.2) são as contribuições orbital e dipolar ao campo hiperfino.

Através da espectroscopia Mössbauer no  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$ , o valor de  $|H_c| = 320 \text{ kG}$  foi determinado <sup>(83)</sup>. O campo hiperfino

neste composto é pequeno se considerarmos que o ferro tem estado de oxidação igual a +2. Os cálculos HF-X $\alpha$  para o íon livre Fe<sup>2+</sup> produz  $|H_C| = 577$  kG (Tabela 4.11). No entanto, o valor experimental pequeno, compara bem com os valores obtidos em alguns materiais covalentes, sugerindo efeitos covalentes fortes nas ligações Fe-S.

Do nosso cálculo spin-polarizado obtemos as densidades de cargas e de spin nos núcleos de orbitais  $a_1$  para  $\ell = 0$  na esfera de ferro. O termo de contato de Fermi que é proporcional à diferença das densidades do núcleo com spin para cima e com spin para baixo, pode, então, ser calculado. Nas Tabelas 4.11 e 4.12 fornecemos a densidade do spin total no núcleo do Fe como também as contribuições individuais de orbitais diferentes para aglomerados FeS<sub>4</sub><sup>6-</sup> e FeS<sub>4</sub><sup>4-</sup>. A comparação com a mesma informação para íons de Fe<sup>2+</sup> e Fe<sup>4+</sup> também foi incluída.

O campo hiperfino calculado no aglomerado FeS<sub>4</sub><sup>6-</sup> é igual a  $|H_C| = 273$  kG (Tabela 4.11) em concordância razoável com o valor experimental de  $|H_C| = 320$  kG no FeCr<sub>2</sub>S<sub>4</sub>.

Contribuições individuais ao  $H_C$  são bem sensíveis aos efeitos experimentais covalentes, isto é, o mecanismo de ligação que tende a doar carga de orbitais ligantes 3p aos orbitais 4s e aos orbitais 3d do Fe com efeitos de polarização de troca importantes. As populações de 3d e 4s do Fe no FeS<sub>4</sub><sup>6-</sup> são 3d $\uparrow$ <sup>4.83</sup>, 3d $\downarrow$ <sup>1.39</sup>, 4s $\uparrow$ <sup>0.40</sup>, e 4s $\downarrow$ <sup>0.41</sup> (Tabela 4.6). A principal diferença entre a contribuição atual do ferro no FeS<sub>4</sub><sup>6-</sup> e o íon livre do Fe<sup>2+</sup> é o aumento de 0,39 elétrons no nível 3d $\downarrow$  mencionado acima. Pelo mecanismo de polarização de troca adicional, os elétrons 3d com spin para baixo reduzirão

a magnitude de contribuições negativas e positivas do spin 2s e 3s respectivamente. Um pequeno aumento na população eletrônica 3d no  $\text{FeS}_4^{6-}$  resulta numa pequena mudança na contribuição de 3s (com respeito aos valores do íon-livre) ao  $H_C$ , em comparação com os aglomerados  $\text{FeS}_4^{4-}$  e  $\text{FeS}_4^{5-}$  (Tabelas 4.10 e 4.12).

Os alkali-ditioferratos são compostos modelos ideais para estudar efeitos de ligação nos parâmetros de interação hiperfina já que a espectroscopia Mössbauer indica que está na configuração do estado fundamental  ${}^6A_1$  na qual os termos orbitais e dipolares são zero e o termo de contato de Fermi dá uma medida direta da polarização de spin no núcleo.

O campo magnético hiperfino medido através da espectroscopia Mössbauer nos alkali-ditioferratos é de  $H_C = 215 \text{ KG}$ . Este valor de campo hiperfino neste sulfeto é muito pequeno se considerarmos que o átomo de ferro está no estado de oxidação +3. É comparável, no entanto, com valores encontrados para alguns materiais covalentes sugerindo fortes efeitos covalentes na ligação Fe-S.

Através de nossos cálculos com polarização de spin mostramos na Tabela 4.10 a densidade de spin total no núcleo de Fe para o aglomerado  $\text{FeS}_4^{5-}$ , assim como as contribuições individuais de diferentes orbitais. A comparação com a mesma informação para o íon  $\text{Fe}^{3+}$  foi incluída.

O campo hiperfino calculado é  $-250 \text{ kG}$  e está em boa concordância em relação à magnitude do valor experimental  $215\text{kG}$  no  $\text{KFeS}_2$ . O sinal do campo hiperfino não foi determinado experimentalmente.

Contribuições individuais ao  $H_C$  são bem sensíveis aos

efeitos dos meios covalentes, ou seja, ao mecanismo de ligação que tende a doar carga de orbitais ligantes 3p aos orbitais 3d e 4s do ferro. As populações 3d e 4s no  $\text{FeS}_4^{5-}$  são  $3d\uparrow^{4.94}$ ,  $3d\uparrow^{1.11}$ ,  $4s\uparrow^{0.43}$ ,  $4s\uparrow^{0.42}$  (Tabela 4.5). A principal diferença entre a configuração atual do ferro no  $\text{Fe}_4^{5-}$  e no íon livre  $\text{Fe}^{3+}$  são os níveis 3d ocupados agora por 1,1 elétrons e a ocupação parcial de camadas 4s. Os orbitais 3d permanecem quase inalterados e são altamente localizados no íon metal.

Da Tabela 4.10 observamos que a grande contribuição 4s de +213,4 kG foi obtida de orbitais  $7a_1$  e  $8a_1$ . Observamos também a modificação substancial de contribuições de 2s e 3s. Isto é principalmente devido à população parcial de 3d mencionada acima. O spin adicional do elétron 3d reduzirá a magnitude de contribuições negativa e positiva de spin 2s e spin 3s respectivamente, através do mecanismo de polarização de troca. O Pequeno aumento na ocupação total 3d refletirá também no aumento da blindagem dos elétrons 3s (e 4s). Este efeito será principalmente responsável pela redução marcante da contribuição de 3s à densidade de carga no núcleo, conforme será discutido a seguir.

Os orbitais 4s, devido à sua natureza mais difusa, podem também ser afetados pela aproximação muffin-tin. desde que temos 3,83 elétrons 3d não emparelhados (Tabela 4.5), este trabalho prevê o campo hiperfino de 77,16 kG para cada elétron não emparelhado na camada 3d, sugerindo um campo de ordem de grandeza de 400 kG para complexos ideais de  $3d^5$ . Os valores

experimentais para complexos  $\text{Fe}^{3+}$  quase iônicos (óxidos, fluoretos, etc) são da ordem de grandeza de 350-550 kG,

No  $\text{Fe}^{1+}$ , a configuração do estado fundamental é de  $3d^7, 4_F$  ( $L = 3, S = 3/2$ ). Na Tabela 4.13 damos a densidade de spin total no núcleo do ferro assim como as contribuições individuais dos diferentes orbitais do aglomerado  $\text{FeS}_4^{7-}$ . Os valores do íon livre  $\text{Fe}^{1+}$  são dados para comparação. Observamos que as contribuições 1s, 2s, 3s não são substancialmente modificadas. Isto é contrário aos resultados nos aglomerados de sulfetos de Fe(II), Fe(III) e Fe(IV) os quais indicaram uma forte modificação das contribuições 2s e 3s devido ao aumento da população de spin 3d para baixo, a qual via o mecanismo de polarização de troca deverá reduzir as contribuições negativas e positivas dos spins 2s e 3s. No aglomerado  $\text{FeS}_4^{7-}$  no entanto, somente houve pequenas mudanças na população 3d, e como consequência, as contribuições 2s e 3s ao campo hiperfino não são substancialmente modificadas. Observamos no entanto, como nos outros aglomerados de sulfetos, uma grande contribuição positiva de 124 kG dos níveis 4s. Já que o termo de contato do  $\text{Fe}^{1+}$  íon é de 1.53 vezes o campo hiperfino de contato do aglomerado podemos fazer uma estimativa de ordem de magnitude de 137 kG por elétron não emparelhado para  $\text{Fe}^{1+}$  em compostos mais iônicos. Chapert e outros <sup>(85)</sup> obtiveram no espectro Mössbauer do óxido de magnésio dopado com  $^{57}\text{Co}$  um campo do  $\text{Fe}^{1+}$  de -127 kG por spin não emparelhado em bom acordo com nossa estimativa.

As medidas de suscetibilidade magnética no  $\text{KFeS}_2$  in

dicaram 3.77 elétrons 3d não emparelhados, contrário aos 5 elétrons não emparelhados esperado para o ferro trivalente num modelo simples covalente com Fe(III) em coordenação tetraedral ( $sp^3$ ) e nenhum elétron  $d$  participando na ligação. O número reduzido de elétrons  $d$  não emparelhados foi qualitativamente explicado postulando participação adicional dos elétrons Fe 3d na ligação covalente. No entanto, medidas do desdobramento quadrupolar Mössbauer, sugerem que a configuração  $3d^5 \uparrow$  de spin alto é conservado no aglomerado. Esta aparente discrepância torna evidente que o esquema de ligação é muito mais complexo que os modelos simples covalentes sugerem.

Nossos cálculos no aglomerado  $FeS_4^{5-}$  indicam 3.83 elétron 3d não emparelhados em bom acordo com as medidas de suscetibilidade magnética. Este valor resulta de uma ocupação parcial dos orbitais Fe  $3d \uparrow$  com a ocupação  $3d \uparrow$  sem mudanças. Medidas de difração de neutrons no  $FeCr_2S_4$  indicam um momento magnético de ferro de  $\mu_{Fe} = 4.2 \mu_B$ , isto é, 3,39 elétrons 3d não emparelhados, o que está em bom acordo com o número de 3.44 elétrons não emparelhados 3d no aglomerado representativo  $FeS_4^{6-}$  (Tabela 4.6). O valor calculado resulta do aumento da ocupação parcial dos orbitais Fe  $3d \uparrow$ .

O deslocamento isomérico Mössbauer é definido por:

$$\delta = \frac{2}{3} \pi Z e^2 S(z) \Delta \langle r^2 \rangle [ |\psi(0)|_A^2 - |\psi(0)|_F^2 ]$$

$$\equiv \alpha [ |\psi(0)|_A^2 - |\psi(0)|_F^2 ] \equiv \alpha \Delta \rho(0) \quad , \quad (4.4)$$

onde  $\Delta \langle r^2 \rangle$  é a variação do raio nuclear médio quadrático na transição Mössbauer (negativo para Fe), e o termo entre parênteses é a diferença entre a intensidade da função de onda eletrônica

nica ao quadrado, no núcleo do absorvedor e da fonte.  $S(z)$  é o termo de correção para efeitos relativísticos e  $\alpha$  é a constante de calibração que contém todas as constantes nucleares.

A maior diferença entre parâmetros Mössbauer de ferro nos sulfetos comparados aos materiais mais iônicos é o menor valor do deslocamento isomérico que pode ser atribuído qualitativamente devido à covalência mais forte nos primeiros compostos. Nas Tabs. 4.13-4.16 fornecemos as densidades de carga total e as contribuições individuais de diferentes orbitais para  $\text{FeS}_4^{7-}$ ,  $\text{FeS}_4^{6-}$ ,  $\text{FeS}_4^{5-}$  e  $\text{FeS}_4^{4-}$ , os quatro valores para os íons livres  $\text{Fe}^{1+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{4+}$  são também dados para comparação. Observamos uma grande diminuição nas contribuições de 3s com respeito aos valores do íon-livre, devido a um aumento de blindagem de carga nuclear causado pelo aumento da população 3d. A diminuição na contribuição de 3s é maior no aglomerado  $\text{FeS}_4^{4-}$  devido a um aumento maior nas populações 3d, nesta configuração. A ocupação de 4s é de 40% no aglomerado  $\text{FeS}_4^{6-}$ , o que significa uma boa concordância com a densidade  $\sim 43\%$  no  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$  deduzido do deslocamento isomérico de Mössbauer com o uso da constante de calibração de Danon <sup>(86)</sup> que é igual a  $-0,2a_0^3$  mm/s. A ocupação 4s no aglomerado  $\text{FeS}_4^{5-}$  é de aproximadamente 42% em bom acordo com a densidade 4s de 35% no  $\text{KFeS}_2$  deduzido do deslocamento isomérico Mössbauer usando a constante de calibração de Danon de  $-0.2a_0^3$  mm/s. Dos valores de parâmetros hiperfinos experimentais da linha do  $\text{Fe}^{1+}$  em matriz de ZnS uma população 4s de 0.60 foi deduzida por Garcin e outros <sup>(78)</sup>. Na Tab.4.8 vemos que os cálculos no aglomerado  $\text{FeS}_4^{7-}$  indicam uma população de 0.61 em acordo com os resultados experimentais.

Temos nos quatro aglomerados uma importante contribuição 4s, que é maior nos aglomerados  $\text{FeS}_4^{5-}$  e  $\text{FeS}_4^{4-}$



devido aos efeitos maiores de blindagem da população  $3d$  nos aglomerados  $FeS_4^{6-}$  e  $FeS_4^{7-}$ . Investigamos a dependência do nosso cálculo sobre a carga da esfera de Watson e o raio da esfera de Fe. A variação no  $\rho(0)$  quando a carga +7 foi utilizada em lugar de +6 para  $FeS_4^{6-}$  foi somente no sexto algarismo significativo e, portanto, não é importante para os deslocamentos isoméricos. Também observamos que  $\rho(0)$  aumenta quando o raio da esfera de Fe é aumentado, e diminui quando a distância Fe-S é aumentada.

Dos valores calculados de densidades de carga ( $\rho_i, \rho_j$ ) e deslocamentos isoméricos medidos ( $\delta_i, \delta_j$ ) a constante de calibração do deslocamento isomérico é determinado por

$$\delta_i - \delta_j = \alpha [\rho_i(0) - \rho_j(0)] \quad (4.5)$$

onde os índices inferiores se referem a diferentes compostos químicos.

O deslocamento isomérico experimental<sup>(78)</sup> da linha do  $Fe^{1+}$  na matriz de  $ZnS$  é grande, isto é,  $(1.02 \pm 0.03)$  mm/s relativo a  $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$  extrapolado para 300 K. Em outro experimento<sup>(87)</sup> os átomos produzidos pela captura de decaimento do elétron do  $^{57}Co$  em Xenon dá um estado de  $Fe^{1+}$  com configuração atômica de  $3d^7$  e um deslocamento isomérico de  $(+ 1.77 \pm 0.08)$  mm/seg relativo ao ferro metálico a 300 K, o qual aproximaremos com nosso valor de deslocamento isomérico do íon  $Fe^{1+}$  livre. Usando estes valores experimentais as densidades eletrônicas para o íon livre  $Fe^{1+}$  e o aglomerado  $FeS_4^{7-}$  (Tabela 4.13) e a equação (4.5) obtém-se a constante de

calibração de deslocamento isomérico de  $\alpha = -0.22 \text{ a}_0^3 \text{ mm/seg}$ , que está em muito bom acordo com o valor correntemente assumido <sup>(86)</sup> de  $-0.21 \text{ a}_0^3 \text{ mm/seg}$ . Hoggins e Steinfink <sup>(77)</sup> derivaram a equação  $\delta = 1.4 - 0.4V$  que relaciona o deslocamento isomérico ( $\delta$ ) à valência eletrostática  $V$  em compostos tetraedricamente coordenados pelo enxofre. Usando esta equação e o valor de deslocamento isomérico à baixa temperatura para o estado de carga  $\text{Fe}^{1+}$  na fonte de ZnS:  $^{57}\text{Co}$  Mössbauer, obtém-se  $V = 0.63$ , que está em bom acordo com o valor de carga líquida atômica calculada de 0.59 (Tabela 4.8).

Os cálculos no aglomerado  $\text{FeS}_4^{5-}$  indicam uma carga efetiva de 1.2 (Tabela 4.5) o qual compara bem com as cargas efetivas do Fe de 1,5 no  $\text{KFeS}_2$  deduzidos da correlação de parâmetros de interação quadrupolar Mössbauer com cálculos da contribuição da rede do modelo de cargas pontuais.

O valor de desdobramento quadrupolar observado devido à linha  $\text{Fe}^{1+}$  na matriz de ZnS de  $(1.80 \pm 0.05) \text{ mm/seg}$ . A contribuição da camada de valência ao desdobramento quadrupolar Mössbauer pode ser expresso como

$$D.Q = \frac{1}{2} e^2 q_{\text{val}} (1-R) Q \quad (4.6)$$

$$q_{\text{val}} = \sum \langle 3\cos^2\theta - 1 \rangle \langle r^{-3} \rangle$$

$R$  é o fator de anti-blindagem de Sternheimer,  $Q$  é o momento de quadrupolo do núcleo. Considerando a simetria das funções de onda a contribuição dos elétrons  $d$  para  $q_{\text{val}}$  pode ser expressado como

$$q_{val} = K_d \left[ -N_{d_{z^2}} + N_{d_{x^2-y^2}} + N_{d_{xy}} - \frac{1}{2}(N_{d_{xz}} + N_{d_{yz}}) \right] \quad (4.7)$$

$$K_d = \frac{4}{7} \langle r^{-3} \rangle_d$$

Observamos da equação ( 4.7) que se os orbitais  $e$  e  $t_2$  estão igualmente populados  $q_{val} = 0$ . Se no entanto existe alguma delocalização dos elétrons do metal aos ligantes ou dos ligantes para o metal, um valor diferente de zero pode resultar e produzir um desdobramento quadrupolar.

Foi considerado portanto de interesse investigar se a população  $3d$  calculada pode dar uma estimativa grosseira do desdobramento quadrupolar observado. Notamos que Finklea e outros <sup>(88)</sup> observaram que na pirita

$$-N_{d_{z^2}} + N_{d_{x^2-y^2}} + N_{d_{xy}} - \frac{1}{2}(N_{d_{xz}} + N_{d_{yz}}) = -0.0336 \quad (4.8)$$

e a população  $3d$  necessaria para produzir o desdobramento quadrupolar observado de 0.64 mm/seg. Para produzir o desdobramento quadrupolar observado de 1.80 mm/seg atribuido à linha  $Fe^{1+}$  precisaríamos de um desbalanço de população de 0.0945. Observamos da Tabela 4.8 que a diferença entre o valor total médio dos elétrons  $\%e^{\uparrow}$  spin para cima e spin para baixo é 0.090 o qual está em bom acordo com o valor previamente estimado de 0.0945. Este acordo não deve ser tomado muito seriamente, no entanto, considerando as grandes aproximações envolvidas. A conclusão importante é que as populações  $3d$  calculadas podem explicar a ordem de grandeza do desdobramento quadrupolar.

Nas Figuras 4.3-4.15 fornecemos as densidades radi-

ais do Fe 3d ( $e$ ,  $t_2$ ), Fe 4s ( $a_1$ ) S 3s ( $a_1, t_2$ ), S 3p ( $t_1$ ) para os aglomerados  $FeS_4^{4-}$ ,  $FeS_4^{5-}$ ,  $FeS_4^{6-}$  e  $FeS_4^{7-}$ . As densidades atômicas HF são dadas para comparação. Na esfera de Fe tanto as funções radiais 3d,  $e$  e  $t_2$  (ocupados) tem uma forma quase atômica tipo 3d, seus valores máximos ficam na mesma região, e elas não são delocalizadas com respeito ao máximo do 3d ( $Fe^{1+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{4+}$ ). As densidades radiais correspondentes a orbitais Fe desocupados e parcialmente cheios  $3e$  e  $10t_2$  são também do tipo atômico e tem seu máximo na mesma região que as funções atômicas sugerindo significativa transferência de carga dos ligantes de enxofre aos íons de Fe. Esta transferência de carga via blindagem efetiva e polarização de troca, afetam significativamente os parâmetros de interações hiperfinas.

As Figs. 4.2 A.7, 4.11, 4.15 mostram as densidades radiais para os orbitais de  $4s^{\uparrow}$  e  $4s^{\downarrow}$  do Fe, dos aglomerados  $FeS_4^{5-}$ ,  $FeS_4^{6-}$ ,  $FeS_4^{4-}$  e  $FeS_4^{7-}$ . Estes são os orbitais ligantes 3p  $8a_1^{\uparrow}$  e  $8a_1^{\downarrow}$  com a componente do ferro 4s. A densidade radial 4s do Fe no HFX $\alpha$  com  $\alpha = 0,711$  é dada por comparação. A densidade  $4s^{\uparrow}$  no aglomerado é maior que a densidade  $4s^{\downarrow}$ , o qual resulta numa substancial contribuição positiva ao termo de contato de Fermi ( $H_c$ ) causando então uma grande redução covalente do campo hiperfino negativo. Os orbitais 4s também fornecem a maior variação entre as densidades eletrônicas do íon livre e do aglomerado do núcleo de Fe. A camada de valência s tem uma densidade de carga menor no núcleo do que a camada interna s, no entanto a camada de valência s produz maior variação na densidade quando a ionicidade aumenta já que estando mais próxima à camada de valência "d", elas sentem esta variação na

ionicidade (isto é, no número dos elétrons d) mais fortemente e, portanto, produz uma maior contribuição ao deslocamento isomérico. A adição do elétron "d" resulta na expansão da camada s mais externa devido ao aumento da blindagem externa do potencial nuclear.

Na Figura 4.3 mostramos as densidades radiais do Fe  $3s\uparrow$  e S  $3s\downarrow$  no aglomerado  $\text{FeS}_4^{5-}$ . Os orbitais  $7a_1\uparrow\downarrow$  e  $7t_2\uparrow\downarrow$  correspondem ao ligante 3s, enquanto os orbitais  $6a_1\uparrow\downarrow$  correspondem ao ferro 3s. Ambos orbitais Fe 3s e S 3s são localizados nas esferas de ferro e enxofre, respectivamente. Na Figura 4.6 temos o orbital  $2t_1$  do aglomerado  $\text{FeS}_4^{5-}$ , que é não ligante e quase totalmente S 3p em caráter.

Embora as densidades de cargas radiais para o Fe 2s e 3s sejam localizadas no sítio de Fe, como no caso do íon livre, existe no aglomerado uma mudança substancial nas contribuições de 2s e 3s para densidade do spin no núcleo de Fe, devido ao elétron adicional  $3d\downarrow$  que reduz a intensidade de contribuições negativa e positiva dos spins 2s e 3s, respectivamente, através do mecanismo de polarização de troca. O aumento na ocupação total 3d também se refletirá no aumento da blindagem dos elétrons 3s que reduz a densidade de carga no núcleo do Fe.

Nas Figuras 4.4, 4.5 e 4.6 fornecemos as funções e densidades radiais de  $e$  e  $t_2$  do Fe 3d, como também o  $t_1$  do S 3p do aglomerado  $\text{FeS}_4^{5-}$ . Os orbitais  $8t_2\uparrow$  e  $2e\uparrow$  são orbitais do tipo Fe 3d com pequena mistura do S3p. Os outros orbitais ocupados ( $3e\uparrow$ ,  $2e\downarrow$ ,  $9t_2\downarrow$ ,  $8t_2\downarrow$ ,  $10t_2\uparrow$ ) são orbitais ligantes 3p com grau de mistura diferente de Fe 3d e os orbitais

$10t_2\uparrow$  e  $3e\uparrow$  estão desocupados. As densidades radiais correspondentes aos orbitais não ocupados do Fe  $3e\uparrow$  e  $10t_2\uparrow$  são parecidas com a forma atômica e tem seu máximo na mesma região das funções atômicas, sugerindo então uma significativa transferência de carga do ligante enxofre aos íons de Fe. Esta grande transferência de carga de  $\approx 1,1$  elétrons  $3d\uparrow$  resulta na redução do momento magnético efetivo, observado por medidas de susceptibilidade magnética. Gostaríamos de acrescentar que a grande estabilidade dos orbitais do Fe do tipo  $3d$  é notável. A hipótese de Hazony <sup>(89)</sup> sugeriu a possibilidade de uma grande expansão da parte radial da função  $3d$  em complexos covalentes. Deve-se enfatizar que no método EM-X $\alpha$  estes orbitais são obtidos por integração numérica e, portanto, tem-se uma liberdade completa para adaptarem-se ao potencial autoconsistente. No aglomerado de  $FeS_4^{7-}$  os orbitais  $3e\uparrow$ ,  $3e\downarrow$  e  $10t_2\uparrow$  são do tipo Fe  $3d$  com muito pequena mistura S  $3p$ . Os orbitais  $8t_2$ ,  $9t_2$  e  $2e$  são ligantes S  $3p$  com pequenas misturas Fe  $3d$ . Ao contrário dos aglomerados tetraedrais de sulfetos de  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  e  $Fe^{4+}$ , no aglomerado de  $Fe^{1+}$  tem-se muito menos mistura entre os orbitais Fe  $3d$  e S  $3p$ .

Devemos notar que a estabilidade de orbitais tipo Fe  $3d$  nos aglomerados  $FeS_4^{4-}$ ,  $FeS_4^{5-}$ ,  $FeS_4^{6-}$  e  $FeS_4^{7-}$  é notável. Existem pontos de vista contraditórios, permitindo efeitos de covalência envolvendo os orbitais  $3d$ . No entanto, Hazony e outros <sup>(89)</sup> fizeram a hipótese da expansão radial de orbitais  $3d$  nos compostos mais covalentes, enquanto outros autores, apoiados pelas medidas de difração de neutron nos sulfetos de manganês, altamente covalentes, são contrários à expansão de orbi -

tais 3d; portanto são necessários cálculos para esclarecerem diferentes pontos de vista que têm sido muitas vezes enfatizados. Este trabalho sugere que as variações nos parâmetros hiperfinos dos sulfetos de ferro covalentes, causadas pelas expansões radiais de orbitais 3d são menores que aquelas causadas pelo aumento de ocupação da camada 3d. Nestes sulfetos a delocalização de elétrons do ligante para o metal pode explicar as dificuldades muitas vezes encontradas na pesquisa de propriedades físicas nestes compostos, supostamente em diferentes estados de oxidação.

$8t_2^\dagger$	0.390	7.30	9.35	48.85	6.43	S 3p, Fe 3d
$9t_2^\dagger$	0.370	28.00	10.15	25.51	5.87	S 3p, Fe 3d
$3e^\dagger$	0.341	17.17	9.72	36.21	7.74	S 3p, Fe 3d
$2t_1^\dagger$	0.318	0.17	13.60	39.10	6.34	S 3p
$2t_1^\dagger$	0.293	0.16	13.57	39.08	6.64	S 3p
$10t_2^{\dagger c}$	0.253	21.23	10.85	27.11	8.25	S 3p, Fe 3d
$3e^\dagger$	0.175	75.08	2.22	11.76	4.30	Fe 3d, S 3p
$10t_2^\dagger$	0.111	59.25	4.54	15.82	6.76	Fe 3d, S 3p

Carga Total: Esfera Fe: 24.67; Esfera S (cada uma): 14.17; região inter-esfera: 11.89; Esfera exterior: 1.76

---

<sup>a</sup> Em % de carga mono-eletrônica

<sup>b</sup> % de carga em cada esfera S

<sup>c</sup> Mais alto nível ocupado.



TABELA 4.2 - Energias e carater orbital para  $\text{FeS}_4^{6-}$ .

Orbital	Energia Orbital (-Ry)	Fe	Carga <sup>a</sup> na esfera muffin-tin			Carater orbital
			S <sup>b</sup>	inter atômica	Esfera Exterior	
1a <sub>1</sub> ↑	509.137	100				Fe 1s
1a <sub>1</sub> ↓	509.136	100				Fe 1s
2a <sub>1</sub> ↑	175.987		25			S 1s
2a <sub>1</sub> ↓	175.985		25			S 1s
1t <sub>2</sub> ↑	175.987		25			S 1s
1t <sub>2</sub> ↓	175.985		25			S 1s
3a <sub>1</sub> ↑	59.118	100				Fe 2s
3a <sub>1</sub> ↓	58.963	100				Fe 2s
2t <sub>2</sub> ↑	51.116	100				Fe 2p
2t <sub>2</sub> ↓	50.999	100				Fe 2p
4a <sub>1</sub> ↑	15.368		25			S 2s
4a <sub>1</sub> ↓	15.367		25			S 2s
3t <sub>2</sub> ↑	15.368		25			S 2s
3t <sub>2</sub> ↓	15.367		25			S 2s
5a <sub>1</sub> ↑, 1e↑, 1t <sub>1</sub> ↑	11.464		25			S 2p
4t <sub>2</sub> ↑, 5t <sub>2</sub> ↑						
5a <sub>1</sub> ↓, 1e↓, 1t <sub>1</sub> ↓	11.462		25			S 2p
4t <sub>2</sub> ↓, 5t <sub>2</sub> ↓						
6a <sub>1</sub> ↑	6.779	99.89	0.0	0.11	0.0	Fe 3s
6a <sub>1</sub> ↓	6.454	99.87	0.0	0.12	0.0	Fe 3s
6t <sub>2</sub> ↑	4.432	99.64	0.0	0.35	0.0	Fe 3p
6t <sub>2</sub> ↓	4.115	99.57	0.0	0.41	0.0	Fe 3p
7a <sub>1</sub> ↑	1.312	1.64	19.54	19.17	1.05	S 3s
7t <sub>2</sub> ↑	1.292	1.27	20.28	15.92	1.69	S 3s
7a <sub>1</sub> ↓	1.299	1.41	19.61	19.08	1.08	S 3s
7t <sub>2</sub> ↓	1.280	0.93	20.34	15.96	1.74	S 3s
8t <sub>2</sub> ↑	0.686	64.13	5.27	12.82	1.99	Fe 3d, S 3p
2e↑	0.676	59.29	4.81	20.06	1.42	Fe 3d, S 3p
8a <sub>1</sub> ↑	0.675	10.14	12.38	38.56	1.77	S 3p, Fe 4s
8a <sub>1</sub> ↓	0.652	8.42	12.63	39.26	1.79	S 3p, Fe 4s
9t <sub>2</sub> ↑	0.623	1.78	12.81	42.15	4.83	S 3p
8t <sub>2</sub> ↓	0.612	1.37	12.56	43.47	4.92	S 3p, Fe 3d
2e↓	0.604	5.77	12.81	37.89	5.09	S 3p, Fe 3d

9t <sub>2</sub> ↑	0.576	16.03	13.59	23.63	5.98	S 3p, Fe 3d
2t <sub>1</sub> ↑	0.552	0.09	15.82	31.90	4.73	S 3p, Fe 3d
3e↑	0.551	34.93	9.08	23.98	4.77	S 3p
2t <sub>1</sub> ↓	0.542	0.08	15.77	32.00	4.82	S 3p
10t <sub>2</sub> ↑	0.480	31.22	10.62	20.45	5.87	S 3p, Fe 3d
3e↓c	0.340	84.69	0.97	9.12	2.29	Fe 3d, S 3p
10t <sub>2</sub> ↓	0.304	73.71	2.68	13.07	2.48	Fe 3d, S 3p

<sup>a</sup>Em % de carga mono-eletrônica.

<sup>b</sup>% de carga em cada esfera S.

<sup>c</sup>Nível mais alto ocupado.

TABELA 4.3 - Energias e carater orbital para  $\text{FeS}_4^{4-}$ .

Orbital	Energia Orbital (-Ry)	Fe	Carga <sup>a</sup> na esfera muffin-tin			Carater orbital
			S <sup>b</sup>	inter atômica	esfera externa	
1a <sub>1</sub> ↑	509.193	100				Fe 1s
1a <sub>1</sub> ↓	509.192	100				Fe 1s
2a <sub>1</sub> ↑	176.072		25			S 1s
2a <sub>1</sub> ↓	176.068		25			S 1s
1t <sub>2</sub> ↑	176.072		25			S 1s
1t <sub>2</sub> ↓	176.068		25			S 1s
3a <sub>1</sub> ↑	59.183	100				Fe 2s
3a <sub>1</sub> ↓	59.038	100				Fe 2s
2t <sub>2</sub> ↑	51.181	100				Fe 2p
2t <sub>2</sub> ↓	51.071	100				Fe 2p
4a <sub>1</sub> ↑	15.475					S 2s
4a <sub>1</sub> ↓	15.471		25			S 2s
3t <sub>2</sub> ↑	15.475		25			S 2s
3t <sub>2</sub> ↓	15.471		25			S 2s
5a <sub>1</sub> ↑, 1e↑, 1t <sub>1</sub> ↑	11.568					S 2p
4t <sub>2</sub> ↑, 5t <sub>2</sub> ↑						
5a <sub>1</sub> ↓, 1e↓, 1t <sub>1</sub> ↓	11.563		25			S 2p
4t <sub>2</sub> ↓, 5t <sub>2</sub> ↓						
6a <sub>1</sub> ↑	6.826	99.89	0.0	0.11	0.0	Fe 3s
6a <sub>1</sub> ↓	6.527	99.87	0.0	0.12	0.0	Fe 3s
6t <sub>2</sub> ↑	4.479	99.62	0.0	0.36	0.0	Fe 3p
6t <sub>2</sub> ↓	4.188	99.55	0.0	0.42	0.0	Fe 3p
7a <sub>1</sub> ↑	1.321	3.77	15.64	31.79	1.84	S 3s
7a <sub>1</sub> ↓	1.299	3.39	15.71	31.86	1.91	S 3s
7t <sub>2</sub> ↑	1.284	3.38	16.71	26.85	2.90	S 3s
7t <sub>2</sub> ↓	1.262	2.50	16.84	27.11	3.02	S 3s
8t <sub>2</sub> ↑	0.728	71.92	3.09	13.98	1.73	Fe 3d, S 3p
2e↑	0.724	73.08	2.16	17.42	0.87	Fe 3d, S 3p
8a <sub>1</sub> ↑	0.672	12.22	8.92	50.70	1.35	S 3p, Fe 4s
8a <sub>1</sub> ↓	0.643	10.86	8.93	52.19	1.23	S 3p, Fe 4s
9t <sub>2</sub> ↑	0.600	3.66	9.56	52.64	5.42	S 3p
2e↓	0.593	22.83	7.71	41.91	4.41	S 3p, Fe 3d
8t <sub>2</sub> ↓	0.592	13.89	7.84	49.67	5.07	S 3p, Fe 3d

$9t_2 \downarrow$	0.564	28.38	9.33	29.74	4.57	S 3p, Fe 3d
$3e \uparrow$	0.505	21.91	8.58	37.25	6.51	S 3p, Fe 3d
$2t_1 \uparrow$	0.487	0.24	12.73	43.11	5.73	S 3p
$2t_1 \downarrow$	0.471	0.23	12.67	43.26	5.84	S 3p
$10t_2 \uparrow^c$	0.405	23.90	10.36	29.41	5.25	S 3p, Fe 3d
$3e \downarrow$	0.367	69.83	2.97	14.74	3.53	Fe 3d, S 3p
$10t_2 \downarrow$	0.291	53.21	5.94	20.28	2.74	Fe 3d, S 3p

<sup>a</sup> Em % de carga mono-eletrônica

<sup>b</sup> % de carga em cada esfera S

<sup>c</sup> Nível ocupado mais alto.

TABELA 4.4 - Energias e carater orbital para  $\text{FeS}_4^{7-}$ 

Orbital	Energia orbital (-Ry)	Carga <sup>a</sup> na esfera "muffin-tin"				Carater Orbital
		Fe	S <sup>b</sup>	Inter atômica	esfera externa	
1a <sub>1</sub> ↑	508.970	100				Fels
1a <sub>1</sub> ↓	508.969	100				Fels
2a <sub>1</sub> ↑	176.154		25			S1s
2a <sub>1</sub> ↓	176.154		25			S1s
1t <sub>2</sub> ↑	176.154		25			S1s
1t <sub>2</sub> ↓	176.154		25			S1s
3a <sub>1</sub> ↑	58.926	100				Fe2s
3a <sub>1</sub> ↓	58.801	100				Fe2s
2t <sub>2</sub> ↑	50.929	100				Fe2p
2t <sub>2</sub> ↓	50.834	100				Fe2p
4a <sub>1</sub> ↑	15.453		25			S2s
4a <sub>1</sub> ↓	15.494		25			S2s
3t <sub>2</sub> ↑	15.494		25			S2s
3t <sub>2</sub> ↓	15.494		25			S2s
5a <sub>1</sub> ↑, 1e↑, 1t↑						
4t <sub>2</sub> ↑, 5t <sub>2</sub> ↑	11.593		25			S2p
5a <sub>1</sub> ↓, 1e↓, 1t <sub>1</sub> ↓						
4t <sub>2</sub> ↓, 5t <sub>2</sub> ↓	11.593		25			S2p
6a <sub>1</sub> ↑	6.572	99.89	0.0	0.10	0.0	Fe3s
6a <sub>1</sub> ↓	6.307	99.89	0.0	0.10	0.0	Fe3s
6t <sub>2</sub> ↑	4.228	99.62	0.0	0.37	0.0	Fe3p
6t <sub>2</sub> ↓	3.969	99.57	0.0	0.41	0.0	Fe3p
7a <sub>1</sub> ↑	1.549	1.32	18.98	21.89	1.00	S3s
7a <sub>1</sub> ↓	1.549	1.17	18.98	21.89	1.00	S3s
7t <sub>2</sub> ↑	1.539	0.98	19.51	19.32	1.66	S3s
7t <sub>2</sub> ↓	1.538	0.85	19.56	19.20	1.66	S3s
8a <sub>1</sub> ↑	0.809	7.99	12.77	39.62	1.28	S3p, Fe4s
8a <sub>1</sub> ↓	0.801	6.82	13.14	39.28	1.33	S3p, Fe4s
8t <sub>2</sub> ↑	0.783	1.22	13.42	42.15	2.93	S3p, Fe3d
8t <sub>2</sub> ↓	0.781	1.04	13.57	41.75	2.91	S3p, Fe3d
2e↑	0.777	3.81	13.76	38.36	3.81	S3p, Fe3d
2e↓	0.774	1.55	14.18	38.51	3.21	S3p, Fe3d
9t <sub>2</sub> ↑	0.758	11.84	14.59	25.60	4.18	S3p, Fe3d

$9t_2^\dagger$	0.749	5.90	15.77	26.43	4.56	S3p, Fe3d
$2t_1^\dagger$	0.745	0.09	16.00	32.91	2.94	S3p
$2t_1^\dagger$	0.745	0.09	16.05	32.72	2.95	S3p
$3e^\dagger$	0.452	90.11	0.34	8.31	0.19	Fe3d, S3p
$10t_2^\dagger$	0.433	80.54	0.75	15.85	0.61	Fe3d, S3p
$3e^\dagger^c$	0.240	81.11	0.43	15.88	1.27	Fe3d, S3p

Carga total: Esfera Fe: 24.75; Esfera S (cada uma):15.08; região inter esfera: 10.94; esfera exterior: 0.93.

<sup>a</sup> Em % de carga mono-eletrônica.

<sup>b</sup> Em % de carga em cada esfera S.

<sup>c</sup> Mais alto nível ocupado.

TABELA 4.5 <sup>a</sup>População eletrônica no Fe para orbitais moleculares nas simetrias  $a_1$ , e, e  $t_2$  para  $\text{FeS}_4^{5-}$ .

Simetria	Carater atômico	spin para cima	spin para baixo
6a <sub>1</sub>	3s	0.99	0.99
7a <sub>1</sub>	4s	0.08	0.08
8a <sub>1</sub>	4s	0.35	0.34
2e	3d	1.56	0.28
3e	3d	0.41	
6t <sub>2</sub>	3p	2.97	2.95
7t <sub>2</sub>	3d	0.03	0.01
8t <sub>2</sub>	3d	2.23	0.66
9t <sub>2</sub>	3d	0.00	0.16
10t <sub>2</sub>	3d	0.71	
Carga Total	3s	0.99	0.99
	3p	2.97	2.95
	3d	4.94	1.11
	4s	0.43	0.42
Carga neta no Fe (16 - Total) = +1.2			

a - Referidas a 1 elétron

TABELA 4.6 - <sup>a</sup>População eletrônica no Fe para orbitais moleculares nas simetrias  $a_1$ ,  $e$ ,  $t_2$  no  $FeS_4^{6-}$ .

Simetria	Carater atômico	spin para cima	spin para baixo
6a <sub>1</sub>	3s	0.99	0.99
7a <sub>1</sub>	4s	0.05	0.05
8a <sub>1</sub>	4s	0.35	0.36
2e	3d	1.16	0.09
3e	3d	0.77	0.91
6t <sub>2</sub>	3p	2.96	2.96
7t <sub>2</sub>	3d	0.01	0.01
8t <sub>2</sub>	3d	1.85	0.01
9t <sub>2</sub>	3d	0.00	0.37
10t <sub>2</sub>	3d	1.04	
Carga Total	3s	0.99	0.99
	3p	2.96	2.96
	3d	4.83	1.39
	4s	0.40	0.41
Carga neta no Fe (16 total) = 1.07			

a - Referidas a 1 elétron



TABELA 4.7 - <sup>a</sup>População eletrônica no Fe para orbitais moleculares nas simetrias a<sub>1</sub>, e, t<sub>2</sub> no FeS<sub>4</sub><sup>4-</sup>.

Simetria	População atômica	Spin para cima	Spin para baixo
6a <sub>1</sub>	3s	0.99	0.99
7a <sub>1</sub>	4s	0.09	0.10
8a <sub>1</sub>	4s	0.35	0.35
2e	3d	1.42	0.37
3e	3d	0.52	
6t <sub>2</sub>	3p	2.97	2.96
7t <sub>2</sub>	3d	0.04	0.01
8t <sub>2</sub>	3d	2.10	0.32
9t <sub>2</sub>	3d	0.02	0.65
10t <sub>2</sub>	3d	0.53	
Carga Total	3s	0.99	0.99
	3p	2.97	2.96
	3d	4.63	1.35
	4s	0.44	0.45

Carga Neta no Fe (16-total) = 1.22

a - Referidas a 1 elétron

**TABELA 4.8** -<sup>a</sup>População eletrônica no Fe para orbitais moleculares nas simetrias  $a_1$ , e, e  $t_2$  para  $FeS_4^{7-}$ .

Simetria	Carater atômico	Spin para cima	Spin para baixo
6a <sub>1</sub>	3s	0.99	0.99
7a <sub>1</sub>	4s	0.04	0.04
8a <sub>1</sub>	4s	0.29	0.24
2e	3d	0.03	0.02
3e	3d	1.97	1.80
6t <sub>2</sub>	3p	2.99	2.99
7t <sub>2</sub>	3d	0.01	0.00
8t <sub>2</sub>	3d	0.01	0.00
9t <sub>2</sub>	3d	0.25	0.08
10t <sub>2</sub>	3d	2.67	
Carga Total	3s	0.99	0.99
	3p	2.99	2.99
	3d	4.94	1.90
	4s	0.33	0.28

Carga neta no Fe (16-Total) = 0.59

a - Referidas a 1 elétron

**TABELA 4.9** - Energias de transição eletrônica experimentais e calculadas no aglomerado  $\text{FeS}_4^{5-}$  (em kK).

Transição	Energias de transição calculadas	Experimental $\text{KFeS}_2$
$2t_1 \uparrow \rightarrow 3e \downarrow$	12.95	12.14
$2t_1 \uparrow \rightarrow 10t_2 \downarrow$	19.97	19.00
$9t_2 \uparrow \rightarrow 3e \downarrow$	21.40	
$8t_2 \downarrow \rightarrow 3e \downarrow$	23.59	23.95
$9t_2 \downarrow \rightarrow 10t_2 \downarrow$	28.42	
$8t_2 \downarrow \rightarrow 10t_2 \downarrow$	30.61	30.50

**TABELA 4.10** - Densidades de spin  $\chi^a$  no núcleo de Fe e termo de contato  $H_C$  para  $\text{FeS}_4^{5-}$  e íon livre  $\text{Fe}^{3+}$ .

	$\text{FeS}_4^{5-}$	$\text{Fe}^{3+}$ ( $X\alpha$ , $\alpha = 0.71151$ )	
$1a_1$ (Fe 1s)	- 0.88	1s	- 1.14
$3a_1$ (Fe 2s)	-21.58	2s	-32.63
$6a_1$ (Fe 3s)	+11.47	3s	+15.17
$7a_1$	+ 0.80		
$8a_1$	+ 4.27		
Total	- 5.93	Total	-18.60
$H_C$ (kG)	- 250	$H_C$ (kG)	- 783

<sup>a</sup> $\chi = 4\pi \sum_i ||u_{\uparrow}^i(0)|_{\downarrow}^2 - |u^i(0)|^2|$ , onde  $u^i$  é um orbital ocupado de simetria  $a_1$  ou um orbital atômico s. (u.a.)

TABELA 4.11 - Densidades de spin  $\chi$  no núcleo do Fe e termo de contato de Fermi  $H_C$  para  $FeS_4^{6-}$  e o ion livre  $Fe^{2+}$ .  $\chi = 4\pi \sum_i ||u_{\uparrow}^i(0)|^2 - |u_{\downarrow}^i(0)|^2|$  onde  $u^i$  é um orbital ocupado de simetria  $a_1$  ou um orbital atômico S. (u.a.)

$FeS_4^{6-}$		$Fe^{2+}$ ( $X\alpha$ , $\alpha = 0,711$ )	
$1a_1$ (Fe 1s)	- 0.76	1s	- 0.81
$3a_1$ (Fe 2s)	-20.30	2s	-23.31
$6a_1$ (Fe 3s)	10.07	3s	10.41
$7a_1$	0.47		
$8a_1$	4.07		
Total			-13.71
	- 6.48		
$H_C$ (kG)	- 273		- 577

TABELA 4.12 - Densidades de spin  $\chi$  no núcleo de Fe e termo de contato de Fermi  $H_C$  para  $FeS_4^{4-}$  e o ion livre  $Fe^{4+}$ .  $\chi = 4\pi \sum_i ||u_{\uparrow}^i(0)|^2 - |u_{\downarrow}^i(0)|^2|$ , onde  $u^i$  é um orbital ocupado de simetria  $a_1$ , ou um orbital atômico S. (u.a.)

$FeS_4^{4-}$		$Fe^{4+}$ ( $X\alpha$ , $\alpha = 0.711$ )	
$1a_1$ (Fe 1s)	- 0.75	1s	- 1.04
$3a_1$ (Fe 2s)	-18.76	2s	-29.13
$6a_1$ (Fe 3s)	10.32	3s	14.76
$7a_1$	0.77		
$8a_1$	3.30		
Total	- 5.12		-15.41
$H_C$ (kG)	- 216		- 648

TABELA 4.13 - Densidades de spin  $\chi^a$  no núcleo de Fe e o termo de contato de Fermi  $H_c$  para  $FeS_4^{7-}$  e o íon livre  $Fe^{1+}$ .

$FeS_4^{7-}$		$Fe^{1+}$	
$1a_1$ (Fe 1s)	- 0.63	1s	- 0.63
$3a_1$ (Fe 2s)	-16.24	2s	-16.04
$6a_1$ (Fe 3s)	7.56	3s	+ 6.90
$7a_1$	0.29		
$8a_1$	2.65		
Total	- 6.37	Total	- 9.77
$H_c$ (kG)	- 268	$H_c$ (kG)	- 411

$\chi^a = 4\pi \sum_i ||u_{\uparrow}^i(0)|^2 - |u_{\downarrow}^i(0)|^2|$ , onde  $u^i$  é um orbital ocupado de simetria  $a_1$  ou um orbital atômico S. (u.a.)

TABELA 4.14 - Densidades eletrônicas<sup>a</sup>  $|\psi(0)|^2$  no núcleo de Fe para  $FeS_4^{5-}$  e o íon livre  $Fe^{3+}$ .

$FeS_4^{5-}$		$Fe^{3+}$ ( $X\alpha$ , $\alpha = 0.71151$ )	
$1a_1$ (Fe 3s)	10752.21	1s	10751.84
$3a_1$ (Fe 2s)	978.93	2s	978.98
$6a_1$ (Fe 3s)	140.44	3s	143.85
$7a_1$	0.87		
$8a_1$	3.92		
Total	11876.37	Total	11874.67

$|\psi(0)|^2 = \sum_i |u_{\uparrow}^i(0)|^2 + |u_{\downarrow}^i(0)|^2$ . (u.a.)

TABELA 4.15 - Densidades eletrônicas  $|\psi(0)|^2$  no núcleo de Fe para  $\text{FeS}_4^{6-}$  e no íon livre  $\text{Fe}^{2+}$ .  
 $[|\psi(0)|^2 = \sum_i |u_{\uparrow}^i(0)|^2 + |u_{\downarrow}^i(0)|^2]$  . (u.a.)

$\text{FeS}_4^{6-}$		$\text{Fe}^{2+}$ (X $\alpha$ )
1a <sub>1</sub> (Fe 1s)	10752.19	10752.46
3a <sub>1</sub> (Fe 2s)	979.41	979.06
6a <sub>1</sub> (Fe 3s)	140.74	141.41
7a <sub>1</sub>	0.47	
8a <sub>1</sub>	3.17	
Total	11875.98	11872.93

TABELA 4.16 - Densidades eletrônicas  $|\psi(0)|^2$  no núcleo de Fe do  $\text{FeS}_4^{4-}$  e no íon livre  $\text{Fe}^{4+}$ .  
 $[|\psi(0)|^2 = \sum_i |u_{\uparrow}^i(0)|^2 + |u_{\downarrow}^i(0)|^2]$  . (u.a.)

$\text{FeS}_4^{4-}$		$\text{Fe}^{4+}$ (X $\alpha$ )
1a <sub>1</sub> (Fe 1s)	10752.10	1s 10751.76
3a <sub>1</sub> (Fe 2s)	979.39	2s 978.99
6a <sub>1</sub> (Fe 3s)	141.19	3s 147.73
7a <sub>1</sub>	1.13	
8a <sub>1</sub>	3.99	
Total	11877.80	11878.48

TABELA 4.17 - Densidades eletrônicas<sup>a</sup>  $|\psi(0)|^2$  no núcleo de Fe e no  $\text{FeS}_4^{7-}$  e no íon livre  $\text{Fe}^{1+}$ .

$\text{FeS}_4^{7-}$		$\text{Fe}^{1+}$	
1a <sub>1</sub> (Fe 1s)	10752.29	1s	10752.71
3a <sub>1</sub> (Fe 2s)	979.51	2s	979.16
6a <sub>1</sub> (Fe 3s)	140.84	3s	140.14
7a <sub>1</sub>	0.38		
8a <sub>1</sub>	2.45		
Total	11875.47		11872.01

$$^a |\psi(0)|^2 = \sum_i |\psi_{\uparrow}^i(0)|^2 + |\psi_{\downarrow}^i(0)|^2. \text{ (u.a.)}$$

TABELA 4.18 - <sup>a</sup> Carga neta e populações 3d e 4s para os aglomerados  $\text{FeS}_4^5$ ,  $\text{FeS}_4^{5-}$ ,  $\text{FeS}_4^{6-}$  e  $\text{FeS}_4^{7-}$ .

	Carga neta Fe	População eletrônica 3d	População eletrônica 4s
$\text{Fe}^{4+} \text{ S}_4^{4-}$	1.22	3d <sup>↑</sup> 4.63 3d <sup>↓</sup> 1.35	4s <sup>↑</sup> 0.44 4s <sup>↓</sup> 0.45
$\text{Fe}^{3+} \text{ S}_4^{5-}$	1.20	3d <sup>↑</sup> 4.94 3d <sup>↓</sup> 1.11	4s <sup>↑</sup> 0.43 4s <sup>↓</sup> 0.42
$\text{Fe}^{2+} \text{ S}_4^{6-}$	1.07	3d <sup>↑</sup> 4.83 3d <sup>↓</sup> 1.39	4s <sup>↑</sup> 0.40 4s <sup>↓</sup> 0.41
$\text{Fe}^{1+} \text{ S}_4^{7-}$	0.59	3d <sup>↑</sup> 4.94 3d <sup>↓</sup> 1.90	4s <sup>↑</sup> 0.33 4s <sup>↓</sup> 0.28

a - Referidas a 1 elétron.

TABELA 4.19 - Contribuições a  $|\psi(0)|^2$  dos orbitais 3s e 4s no núcleo de Fe (u.a.) em vários aglomerados e diferentes configurações atômicas. A distância Fe-S é de 2.19 Å no aglomerado  $\text{FeS}_4^{4-}$ , 2.37 Å no  $\text{FeS}_4^{5-}$  e 2.233 no  $\text{FeS}_4^{6-}$ .

Configuração Fe		3s	4s
$3d^4$		147.73	
$3d^4 4s^2$		147.00	18.05
$3d^5$		143.85	
$3d^5 4s^2$		143.63	13.22
$3d^6$		141.41	
$3d^6 4s^2$		141.71	8.92
Aglomerado		3s	4s
$\text{FeS}_4^{4-}$	( $\text{Fe}^{4+}$ )	141.19	5.12
$\text{FeS}_4^{5-}$	( $\text{Fe}^{3+}$ )	140.98	4.22
$\text{FeS}_4^{6-}$	( $\text{Fe}^{2+}$ )	140.74	3.64



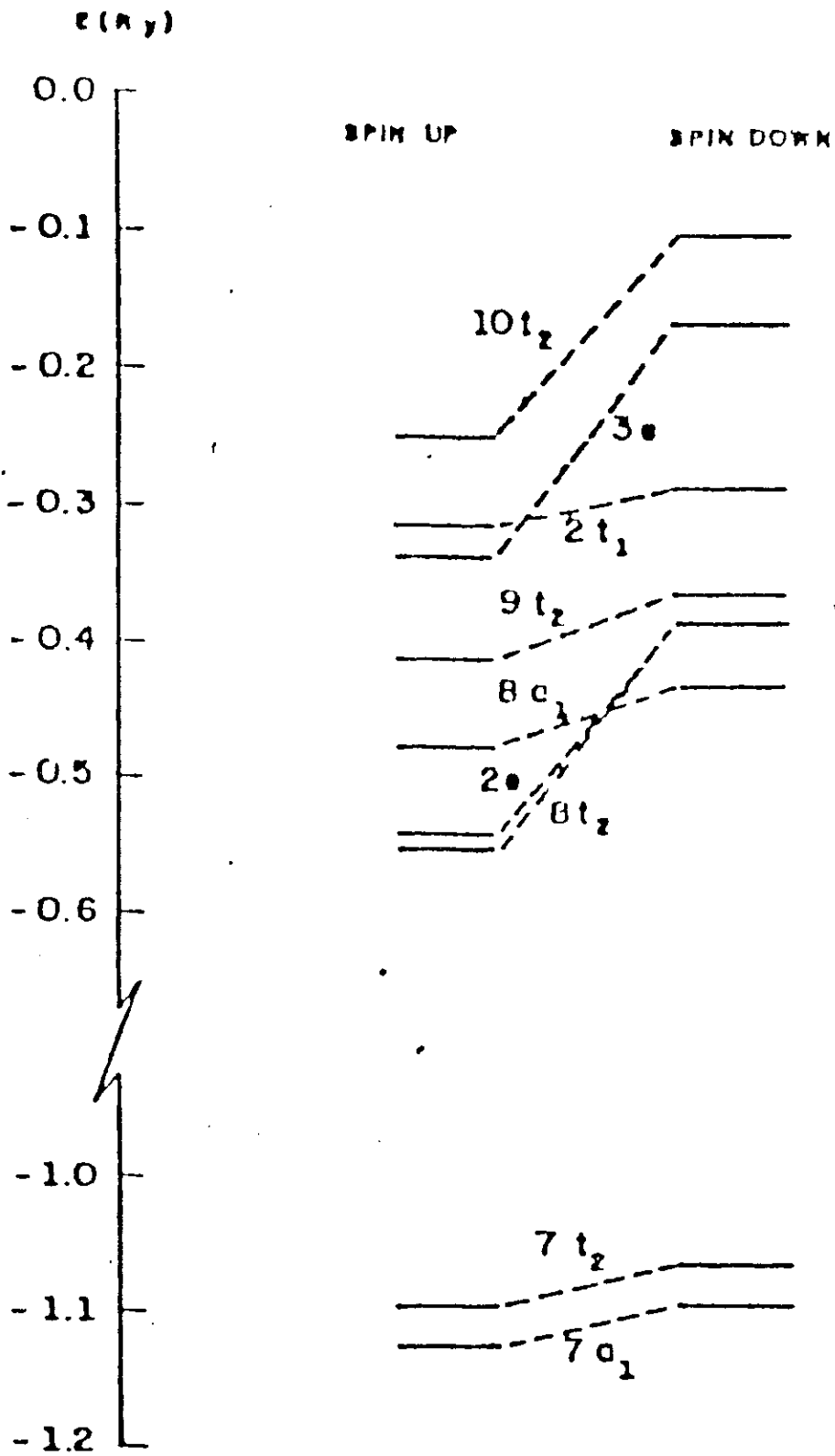


FIGURA 4.1 - Energias dos orbitais para o aglomerado  $\text{FeS}_4^{5-}$ .

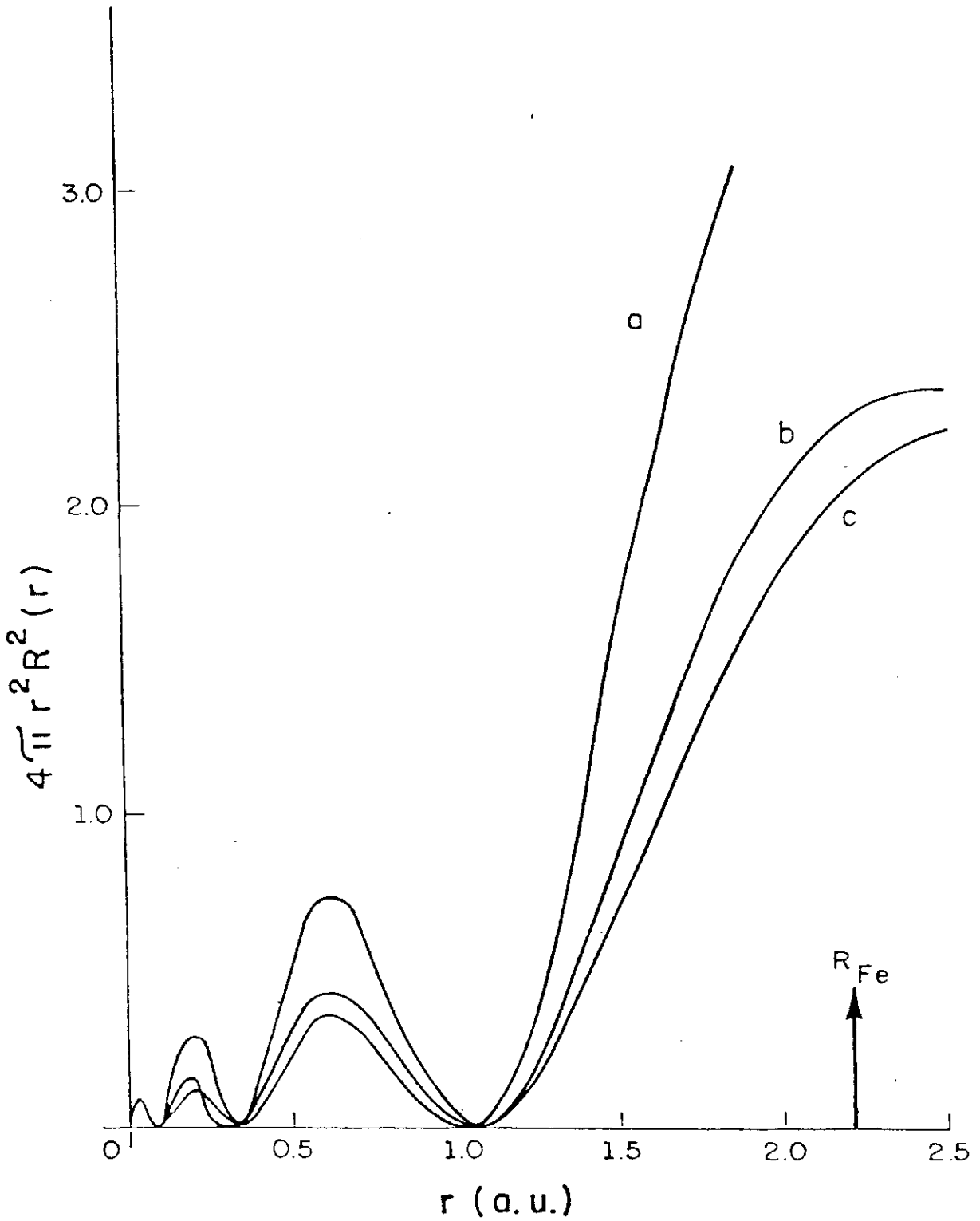


FIGURA 4.2 - Densidades radiais dos orbitais para a aglomerado  $FeS_4^{5-}$ . (a) Fe 4s HFX $\alpha$ ; b) Fe 4s $\uparrow$  ( $8a_1\uparrow$ ); c) Fe 4s $\downarrow$  ( $8a_1\downarrow$ ).

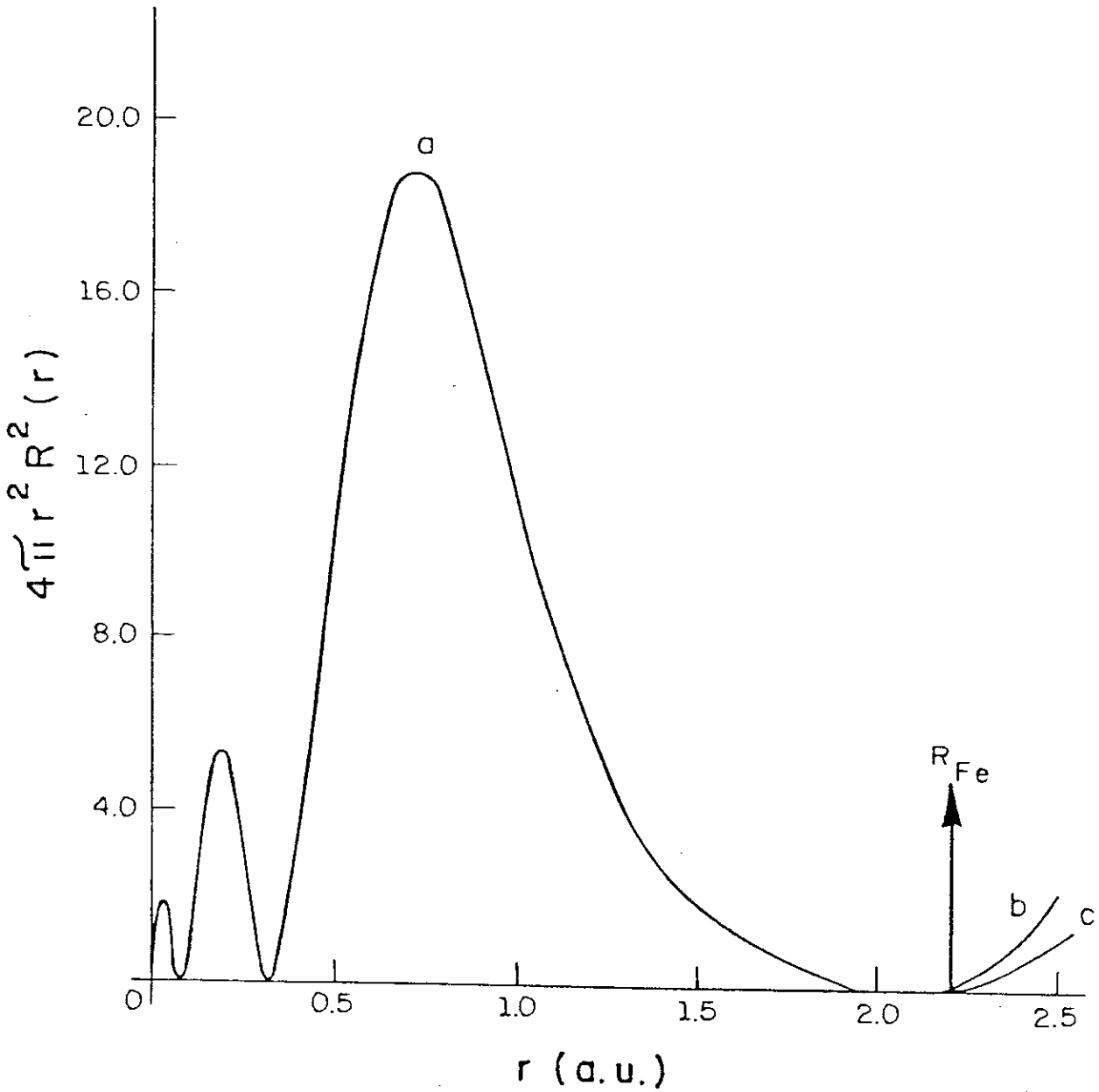


FIGURA 4.3 - Densidades radiais dos orbitais para o aglomerado  $FeS_4^{5-}$ . a) Fe  $3s\uparrow(6a_1\uparrow)$ ; b) S  $3s\uparrow(7a_1\uparrow)$ ; c) S  $3s\uparrow(7t_2\uparrow)$ .

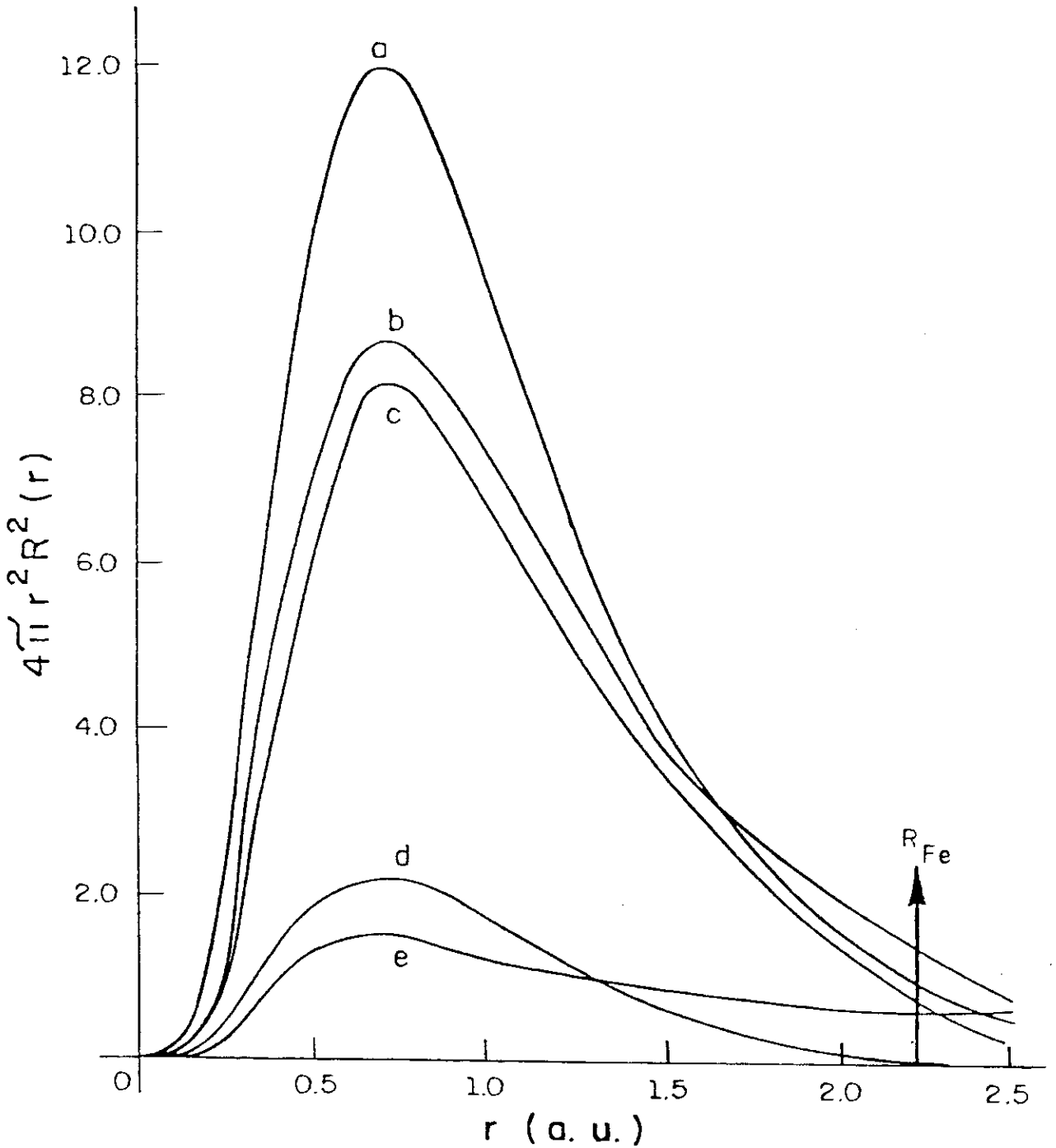


FIGURA 4.4 - Densidades radiais dos orbitais para o aglomerado  $\text{FeS}_4^{5-}$ . a)  $\text{Fe}^{3+} 3d\uparrow \text{HFX}\alpha$ ; b)  $\text{Fe } 3d\uparrow (2e\uparrow)$ ; c)  $\text{Fe } 3d\uparrow (3e\uparrow)$ ; d)  $\text{Fe } 3d\uparrow (3e\uparrow)$ ; e)  $\text{Fe } 3d\uparrow (2e\uparrow)$ .

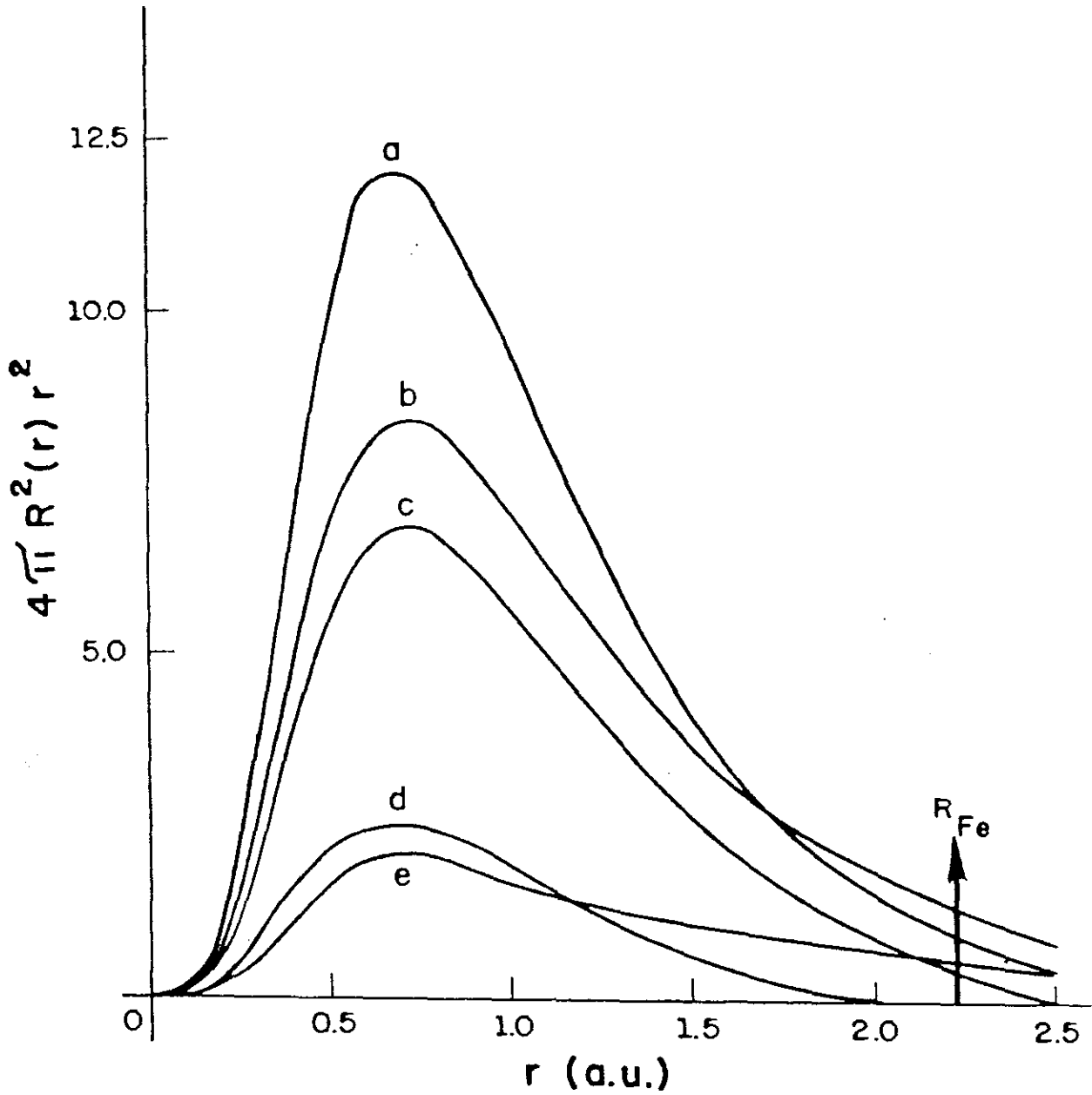


FIGURA 4.5 - Densidades radiais dos orbitais para o aglomerado  $\text{FeS}_4^{-5}$ . a)  $\text{Fe}^{3+}$   $3d\uparrow$  HFX $\alpha$ ; b)  $\text{Fe}$   $3d\uparrow(8t_2\uparrow)$ ; c)  $\text{Fe}$   $3d\downarrow(10t_2\downarrow)$ ; d)  $\text{Fe}$   $3d\uparrow(10t_2\uparrow)$ ; e)  $\text{Fe}$   $3d\downarrow(9t_2\downarrow)$ .

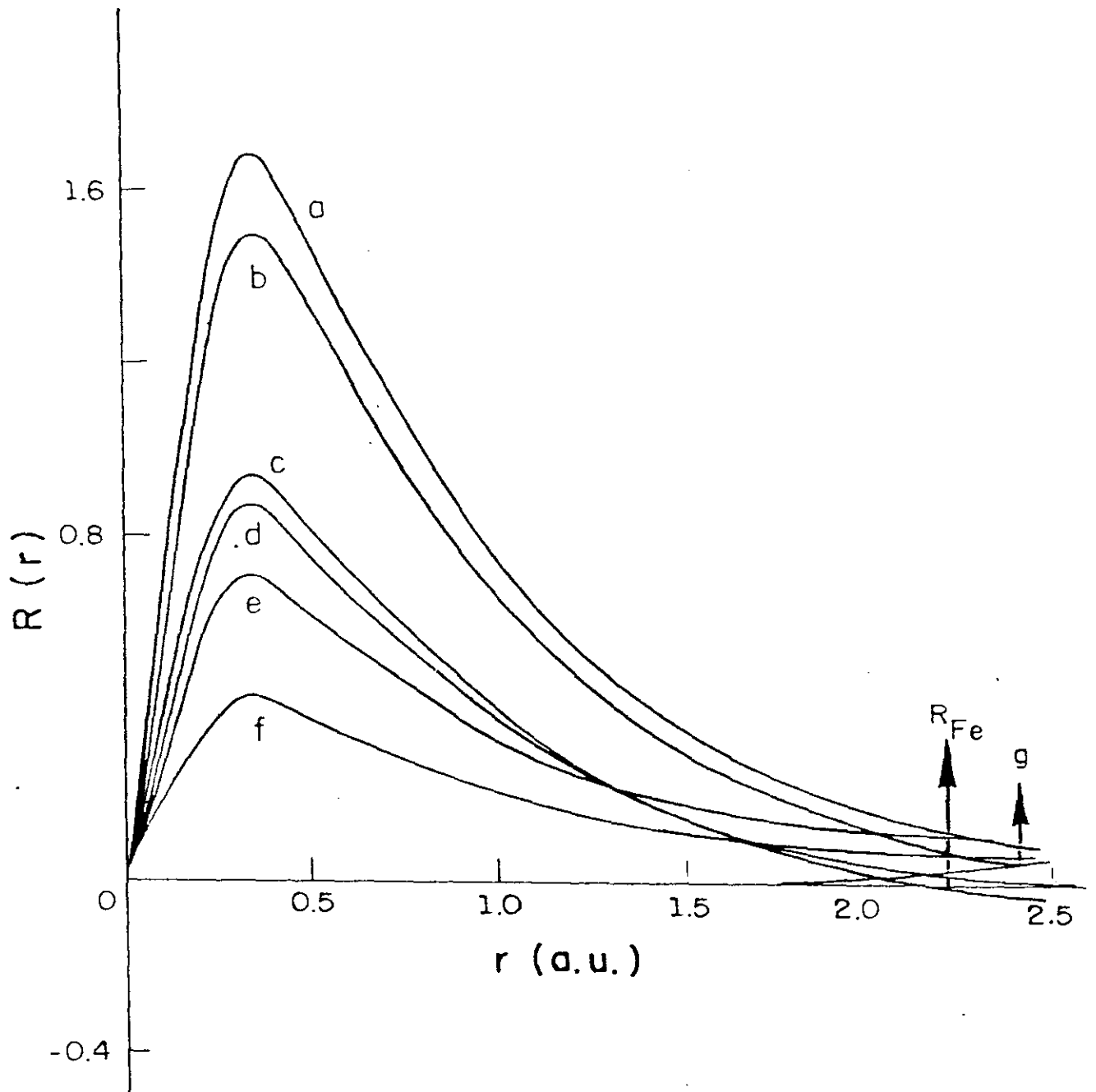


FIGURA 4.6 - Funções radiais dos orbitais para o aglomerado  $FeS_4^{-5}$ . a)  $Fe\ 3d\uparrow\ (3e\uparrow)$ ; b)  $Fe\ 3d\uparrow\ (10t_2\uparrow)$ ; c)  $Fe\ 3d\uparrow\ (10t_2\uparrow)$ ; d)  $Fe\ 3d\uparrow\ (3e\uparrow)$ ; e)  $Fe\ 3d\uparrow\ (2e\uparrow)$ ; f)  $Fe\ 3d\uparrow\ (8t_2\uparrow)$ ; g)  $S3p\ (2t_1\uparrow)$ .

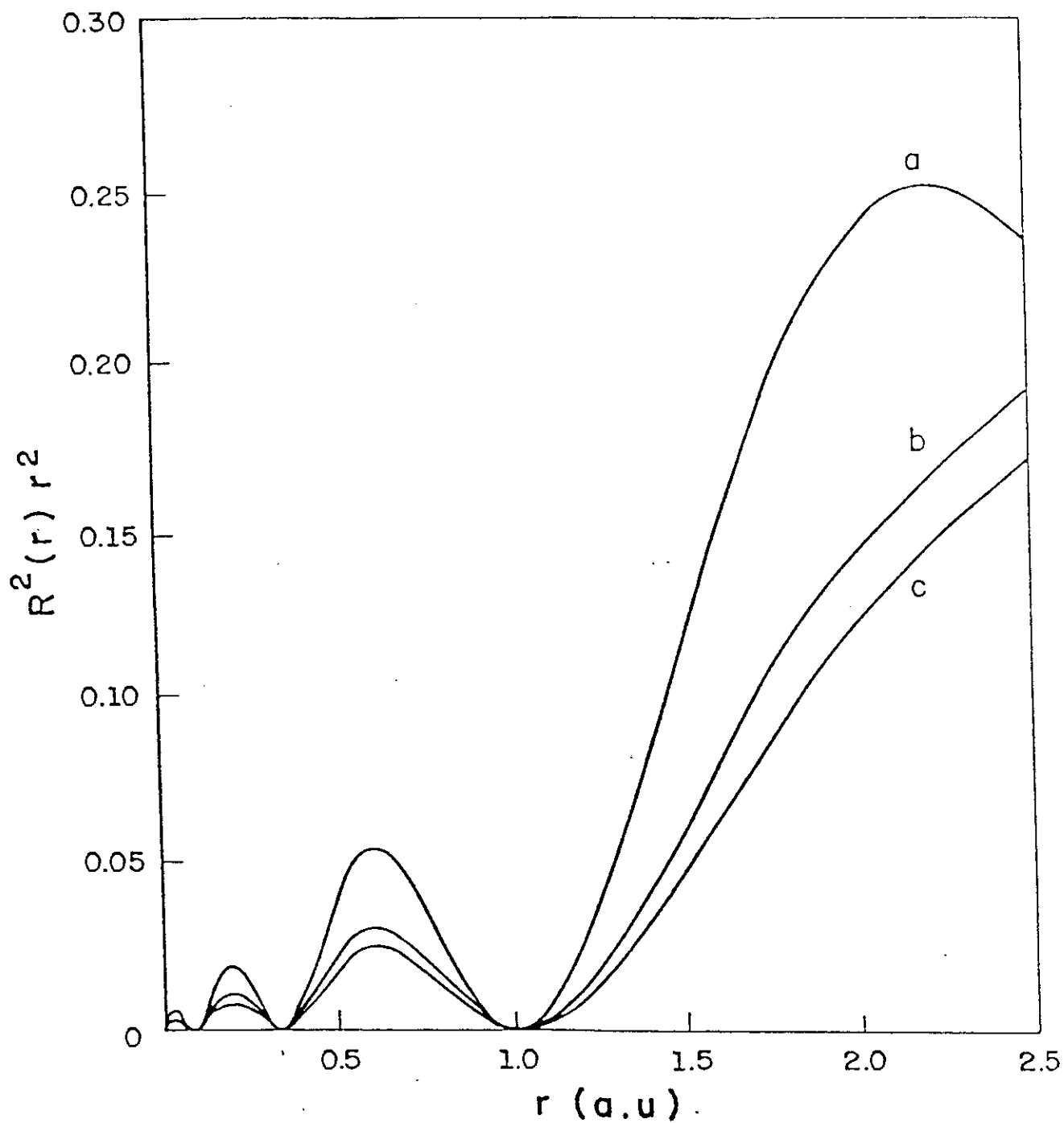


FIGURA 4.7 - Densidades radiais dos orbitais para o aglomerado  $\text{FeS}_4^{6-}$ . a)  $\text{Fe}^{2+}$  4s HFX $\alpha$  (escala 1/2); b)  $\text{Fe}$  4s $\uparrow$  ( $8a_1\uparrow$ ); c)  $\text{Fe}$  4s $\downarrow$  ( $8a_1\downarrow$ ).

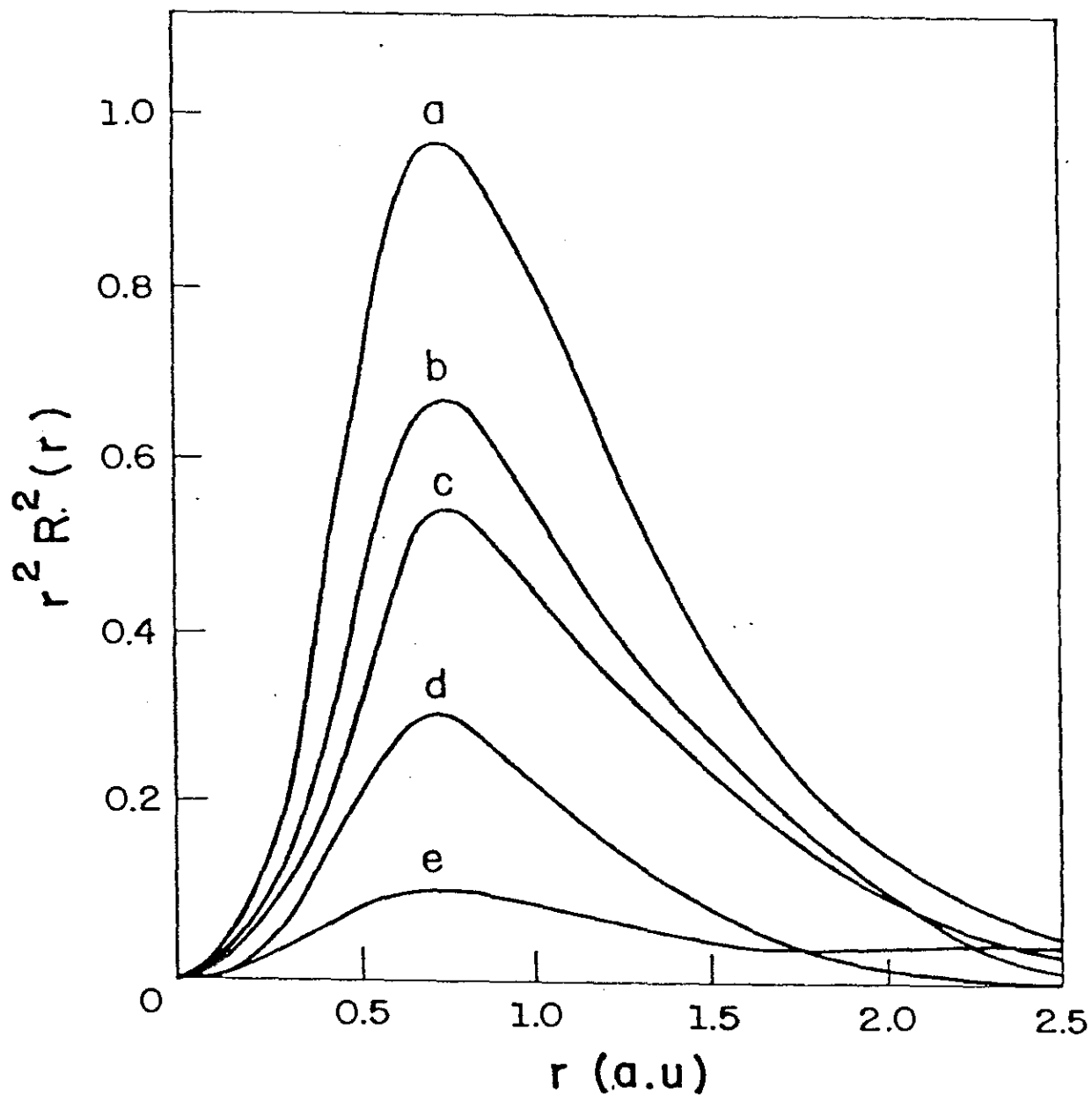


FIGURA 4.8 - Densidades radiais dos orbitais para o aglomerado  $\text{FeS}_4^{6-}$ . a)  $\text{Fe}^{2+}$  3d HFX $\alpha$ ; b)  $\text{Fe}$  3d $\downarrow$  ( $10t_2\downarrow$ ); c)  $\text{Fe}$  3d $\uparrow$  ( $8t_2\uparrow$ ); d)  $\text{Fe}$  3d $\uparrow$  ( $10t_2\uparrow$ ); e)  $\text{Fe}$  3d $\downarrow$  ( $9t_2\downarrow$ ).



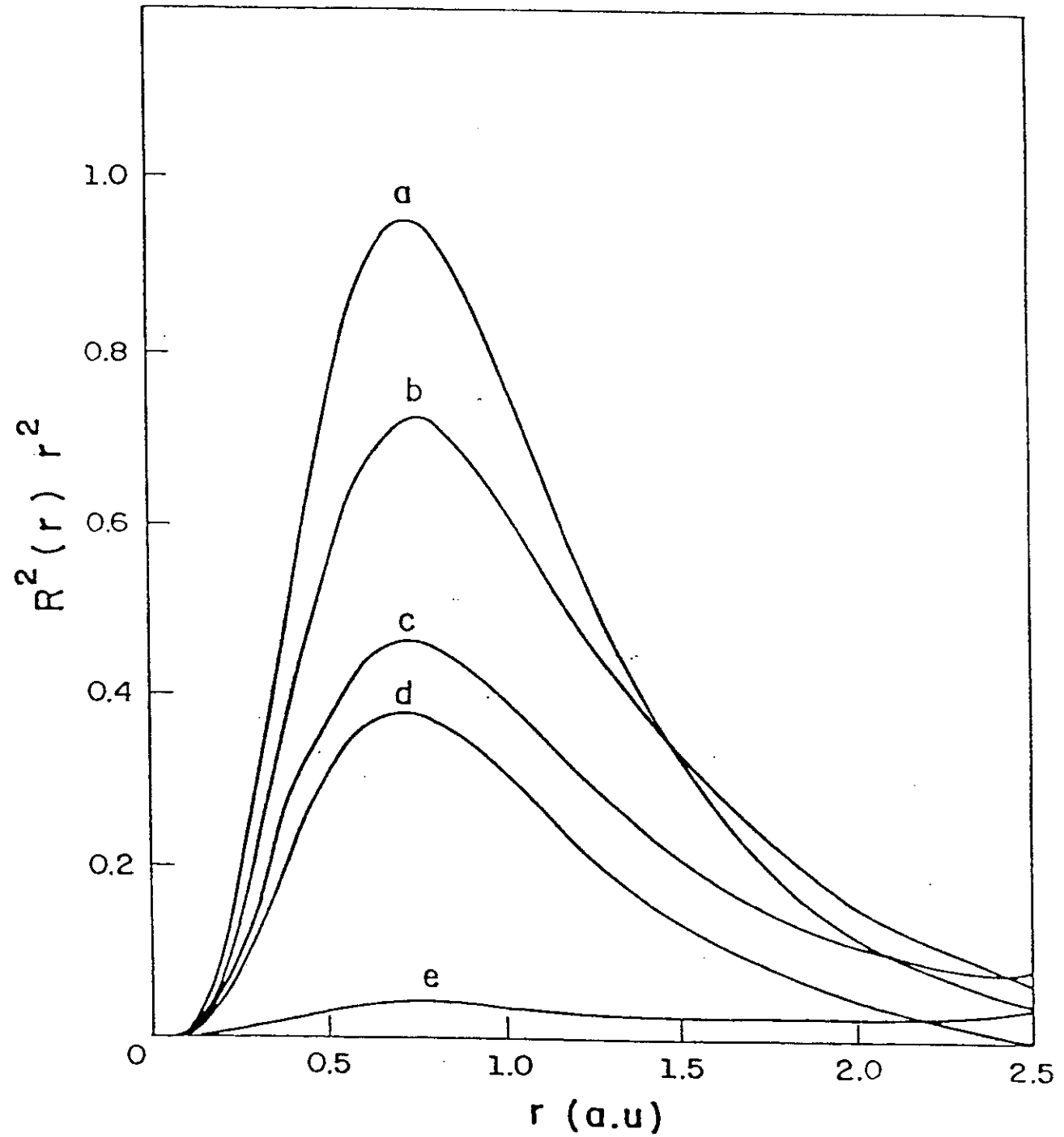


FIGURA 4.9 - Densidades radiais dos orbitais para o aglomera do  $\text{FeS}_4^{6-}$ . a)  $\text{Fe}^{2+}$  3d HFX $\alpha$ ; b) Fe 3d $\uparrow$  (3e $\uparrow$ ); c) Fe 3d $\uparrow$  (2e $\uparrow$ ); d) Fe 3d $\uparrow$  (3e $\uparrow$ ); e) Fe 3d $\uparrow$  (2e $\uparrow$ ).

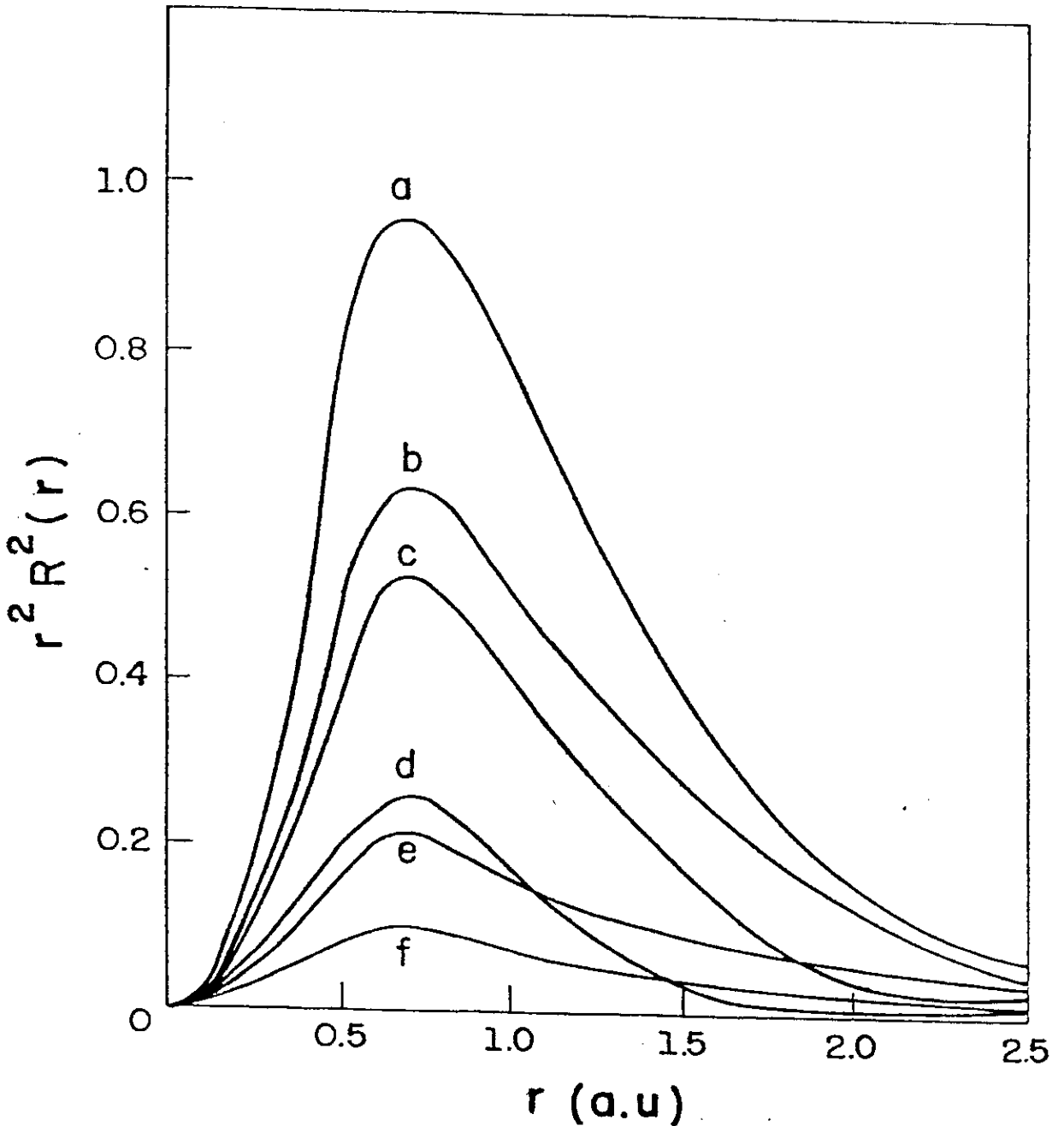


FIGURA 4.10 - Densidades radiais dos orbitais para o aglomerado  $\text{FeS}_4^{4-}$ . a)  $\text{Fe}^{4+}$  3d HFX $\alpha$ ; b)  $\text{Fe}$  3d $\uparrow$  ( $8t_2\uparrow$ ); c)  $\text{Fe}$  3d $\uparrow$  ( $10t_2\uparrow$ ); d)  $\text{Fe}$  3d $\uparrow$  ( $10t_2\uparrow$ ); e)  $\text{Fe}$  3d $\uparrow$  ( $9t_2\uparrow$ ); f)  $\text{Fe}$  3d $\uparrow$  ( $8t_2\uparrow$ ).

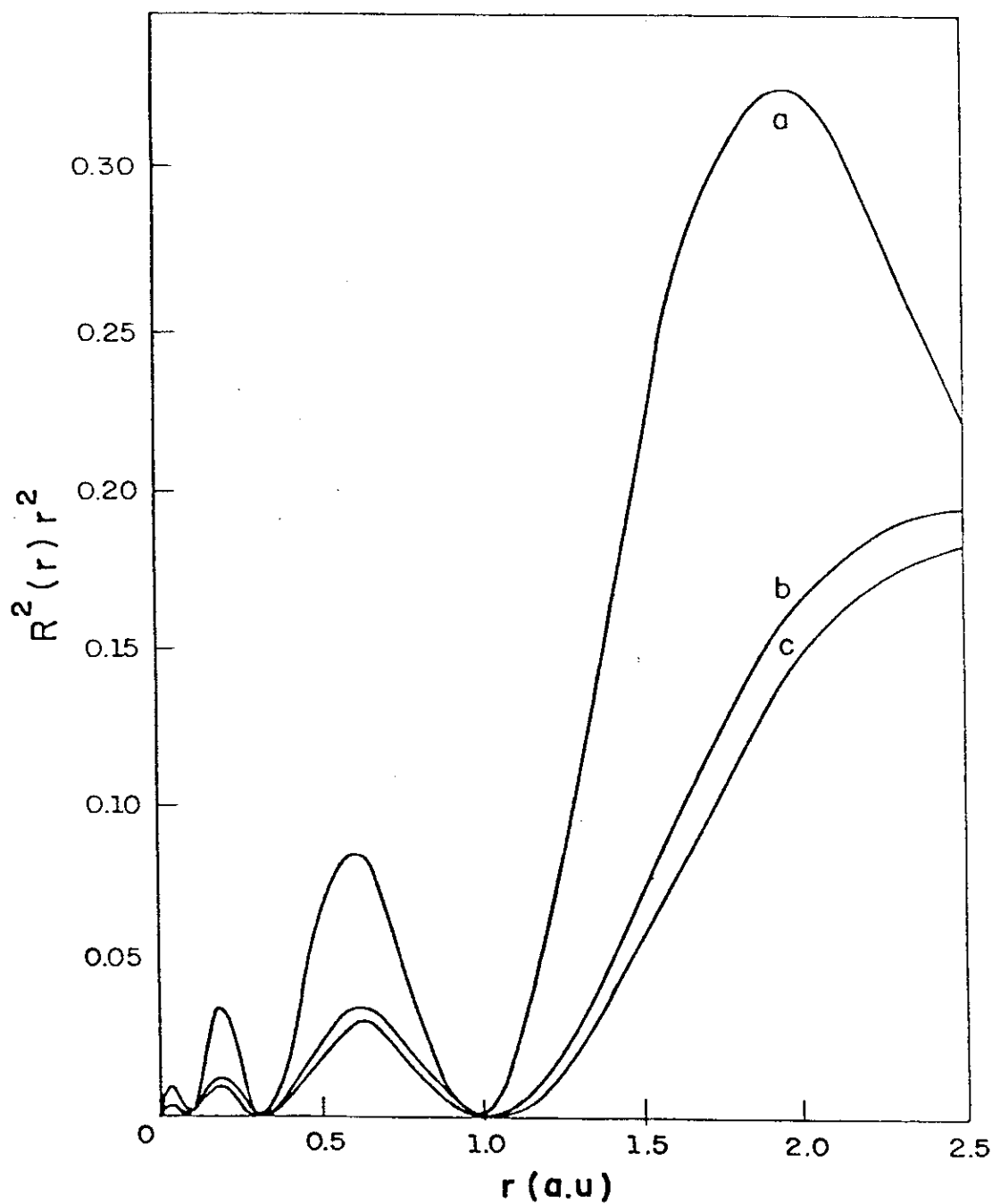


FIGURA 4.11 - Densidades radiais dos orbitais para o aglomerado  $\text{FeS}_4^{4-}$ . a)  $\text{Fe}^{4+}$  4s HFX $\alpha$  (escala 1/2); b) Fe 4s $\uparrow$  ( $8a_1\uparrow$ ); c) Fe 4s $\uparrow$  ( $8a_1\downarrow$ ).

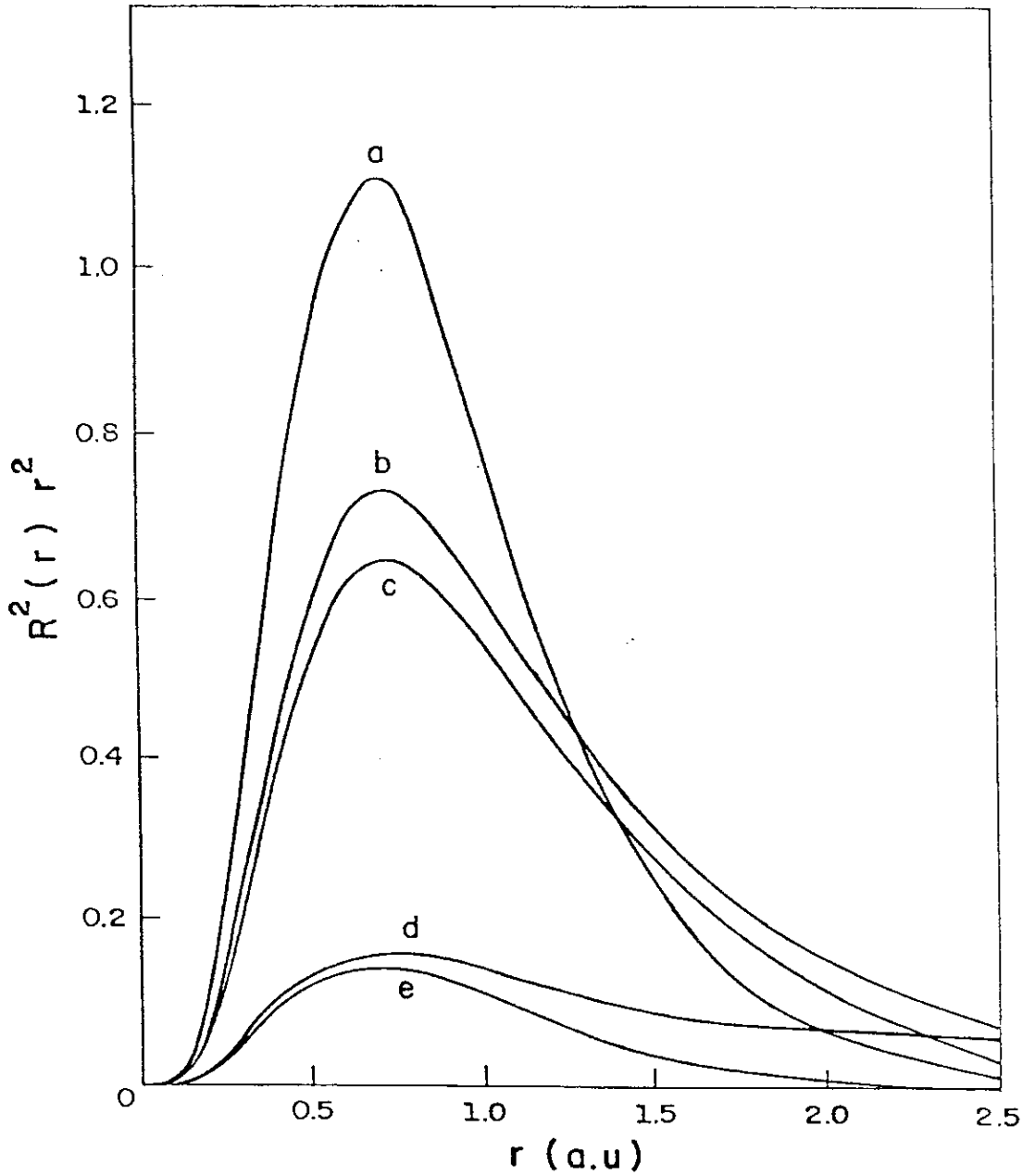


FIGURA 4.12 - Densidades radiais dos orbitais para o aglomerado  $\text{FeS}_4^{4-}$ . a)  $\text{Fe}^{4+}$  3d HFX $\alpha$ ; b)  $\text{Fe}$  3d $\uparrow$  (2e $\uparrow$ ); c)  $\text{Fe}$  3d $\uparrow$ (3e $\uparrow$ ); d)  $\text{Fe}$  3d $\uparrow$  (3e $\uparrow$ ); e)  $\text{Fe}$  3d $\downarrow$  (2e $\downarrow$ ).

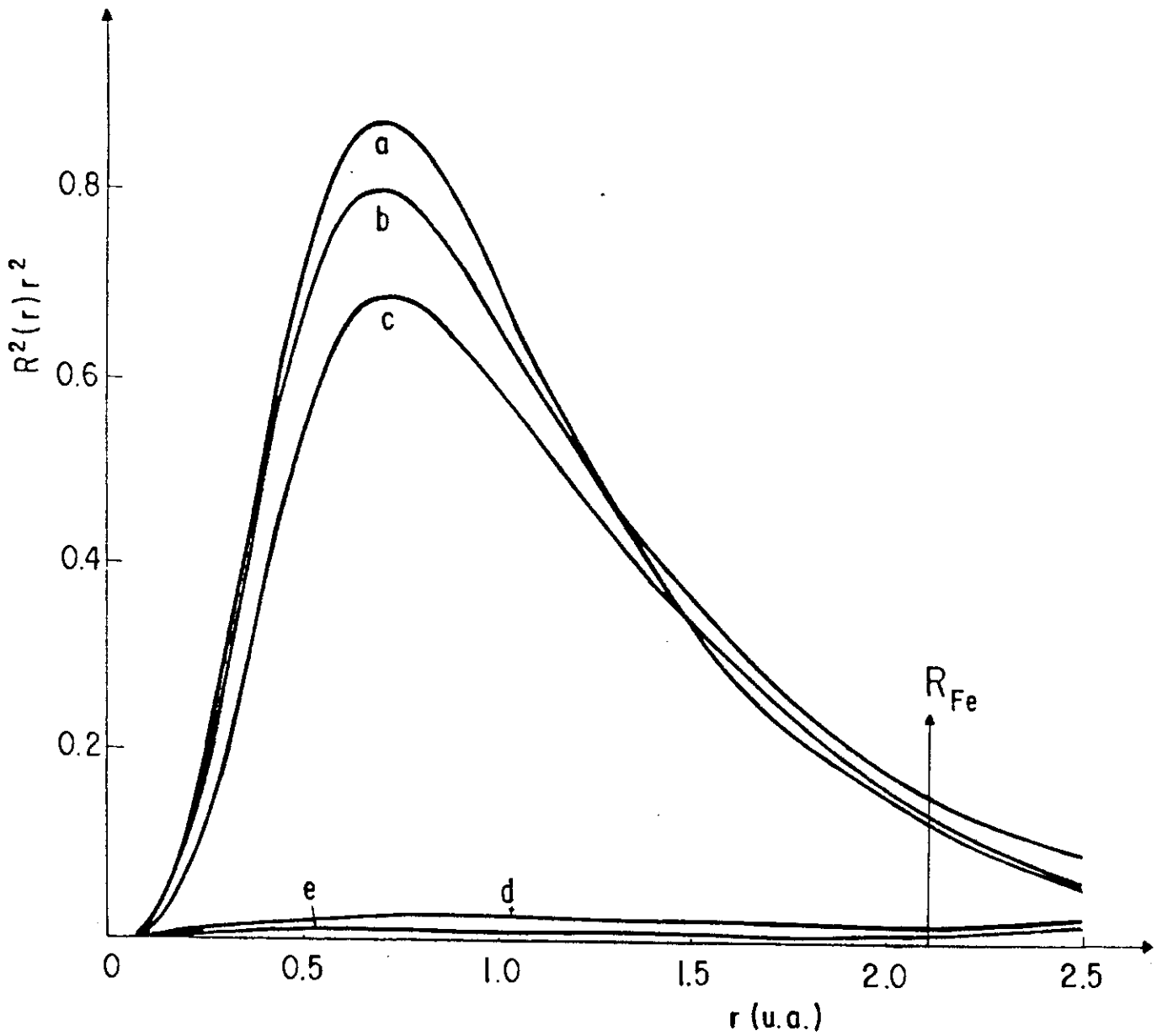


FIGURA 4.13 - Densidades radiais dos orbitais para o aglomerado  $FeS_4^{7-}$ . a)  $Fe^{1+} 3d$  HFX $\alpha$ ; b)  $Fe 3d\uparrow (3e\uparrow)$ ; c)  $Fe 3d\uparrow (3e\uparrow)$ ; d)  $Fe 3d\uparrow (2e\uparrow)$ ; e)  $Fe 3d\uparrow (2e\uparrow)$ .

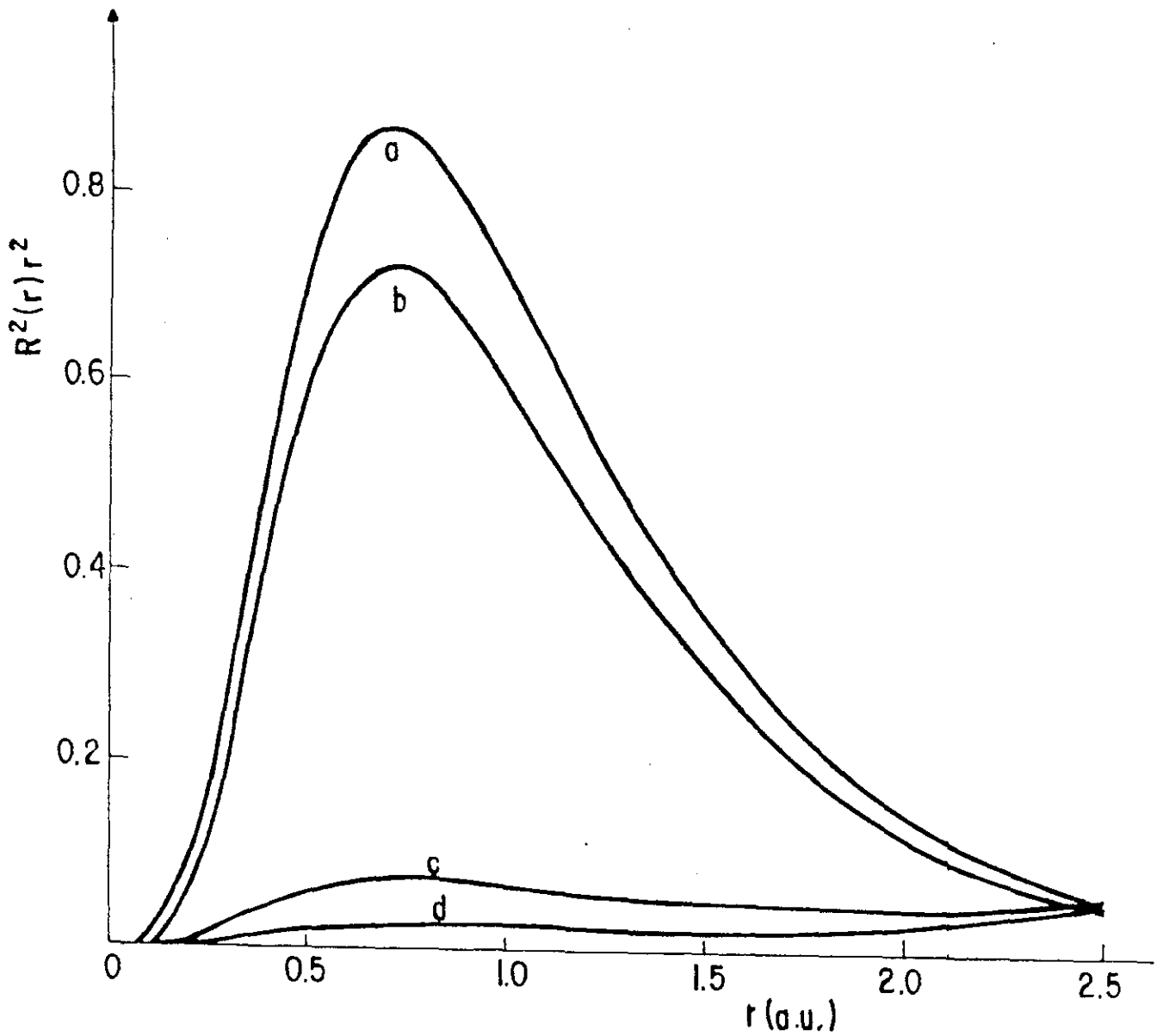


FIGURA 4.14 - Densidades radiais dos orbitais para o aglomerado  $\text{FeS}_4^{7-}$ . a)  $\text{Fe}^{1+}$  3d HFX $\alpha$ ; b) Fe 3d $\uparrow$  ( $10t_2\uparrow$ ); c) Fe 3d $\uparrow$  ( $9t_2\uparrow$ ); d) Fe 3d $\uparrow$  ( $9t_2\uparrow$ ).

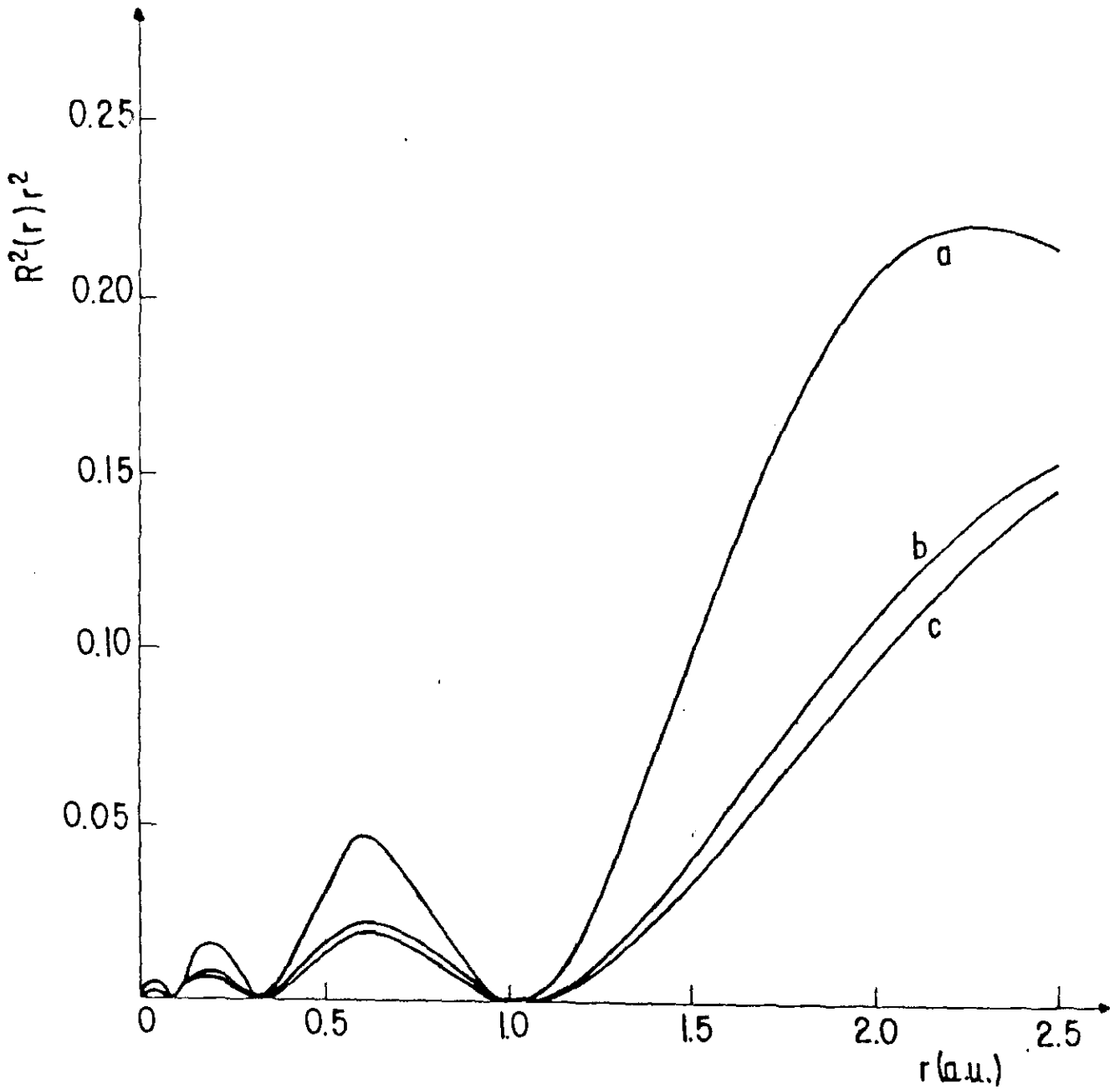


FIGURA 4.15 - Densidades radiais dos orbitais para o aglomerado  $\text{FeS}_4^{7-}$ . a) Fe 4s HFX $\alpha$  (escala 1/2); b) Fe 4s $\uparrow$  ( $8a_1\uparrow$ ); c) Fe 4s $\uparrow$  ( $8a_1\uparrow$ ).

## CAPÍTULO V

### INVESTIGAÇÃO DA ESTRUTURA ELETRÔNICA, INTERAÇÕES HIPERFINAS MOMENTOS MAGNÉTICOS E DENSIDADES RADIAIS NOS SULFETOS DE FERRO OCTAEDRAIS

#### 5.1 - INTRODUÇÃO

Os sulfetos metálicos são conhecidos há muito tempo e valorizados, como fontes de metais e formam o grupo mais importante de minérios, constituindo a matéria bruta principal, para a extração de metais não-ferrosos. As importantes propriedades elétricas e magnéticas desses sistemas, tem, em geral, estimulado as inúmeras medições apuradas e o desenvolvimento de modelos de estrutura eletrônica.

Unidades octaédricas de sulfetos de Fe(II) e Fe(III), dos tipos investigados neste trabalho são as unidades polidricas básicas em diversos minerais importantes, entre cujas propriedades elétricas se encontram a semi-condutividade (pirita), a condutividade metálica (FeS), a ferro-eletricidade (troilita) e entre cujas propriedades magnéticas se encontram, o ferromagnetismo, o anti-ferromagnetismo e o ferrimagnetismo. Um melhor entendimento da estrutura eletrônica e da ligação química, nessas unidades, é necessário para se esclarecer a grande variação das propriedades óticas, elétricas e magnéticas que apresentam os sulfetos de ferro octaédricos. Podemos classificar estes sistemas em dois grupos. O primeiro,



caracterizado pelo simples desdobramento quadrupolar, tais como pirita e marcassita ( $\text{FeS}_2$ ), e o segundo grupo caracterizado pelo desdobramento hiperfino magnético, tal como pirotita ( $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ ), macknavita ( $\text{FeS}_{1-x}$ ), greigita ( $\text{Fe}_3\text{S}_4$ ) e symtita ( $\text{Fe}_3\text{S}_4$ ).

Analisando-se o primeiro grupo, nota-se que os raios-X, efeito Mössbauer, e medições de suscetibilidade magnética, indicam tanto para a pirita e a marcassita a presença de ferro na configuração de  $\text{Fe}^{2+}$  baixo spin. Uma vez que não há elétrons desemparelhados nos átomos de Fe, a ocorrência de um gradiente de campo elétrico na pirita tem sido objeto de várias interpretações. Há também pontos de vista conflitantes em relação às ligações químicas na pirita. Burns e Vaughan<sup>(90)</sup>, sugeriram que os elétrons emparelhados nos orbitais não-ligantes  $t_{2g}$  poderiam formar ligações  $\pi$  com orbitais desocupados  $3d$  ( $t_{2g}$ ) dos átomos de enxofre, resultando em "back-donation" do Fe  $3d$ . Contudo, Kjekshus e Nickolson<sup>(91)</sup> avaliaram criticamente os dados Mössbauer e de comprimento de ligação e não encontraram evidências para garantir  $\pi$  "back-donation" entre átomos metálicos e não metálicos. Analisando o segundo grupo, notamos que a smytita tem uma estrutura hexagonal parecida à da pirotita. De interesse particular é a greigita<sup>(92)</sup>, um mineral raro de spinel inverso, como o óxido de magnetita, o qual, na natureza, tem sido encontrado como pó magnético preto e é, provavelmente formado por redução bacteriológica do ferro em depósitos sedimentares, não apresentando qualquer tendência a se decompor no ar, à temperatura ambiente.

Os estudos espectroscópicos de Mössbauer sobre a greigita, feitos por Coey e outros<sup>(93)</sup> indicaram campos hiper -

finos de aproximadamente 311 KG em ambos os sítios A e B sugerindo rápido relaxamento eletrônico entre os sítios de  $Fe^{2+}$  e  $Fe^{3+}$ . O momento magnético previsto pela configuração de Néel é igual ou maior que  $4\mu_B$ , o qual é muito grande quando comparado com o momento magnético medido, de  $(2,2 \pm 0,3)\mu_B$ .

Em contraste aos óxidos de ferro, existe grande número de fases nos compostos de ferro com enxôfre. Consequentemente, o espectro Mössbauer de alto e baixo spin de  $Fe^{2+}$ , bem como de alto spin de  $Fe^{3+}$  em coordenação octaédrica, foi extensivamente investigada, devido à grande variedade de sistemas disponíveis e à relevância destes compostos para um melhor entendimento da ligação covalente de Fe-S, bem como de importante ocorrência destes aglomerados em sistemas biológicos. Além disso, sínteses e estudos do efeito Mössbauer do estado incomum de oxidação Fe(IV) e diversos complexos de spin-intermediários Fe(III) foram também descritos <sup>(94,95)</sup>.

Em relação aos estudos anteriores dos sulfetos octaédricos de ferro, notamos que Li e outros <sup>(96)</sup> investigaram a estrutura eletrônica e o espectro da pirita usando o método de EM-X $\alpha$ . Tossel <sup>(97)</sup> também usou este método para estudar a estrutura eletrônica do ferro em coordenação octaédrica com o enxôfre. Lauer e outros <sup>(98)</sup> fizeram cálculos da estrutura eletrônica da pirita, usando um método autoconsistente de estruturas de bandas através de uma combinação linear de orbitais atômicos.

Com o objetivo de esclarecer as diversas interpretações conflitantes de dados experimentais dos sulfetos de ferro octaédricos, investigamos os sulfetos de ferro ( $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  e  $Fe^{4+}$ ) octaédricos em ambas as configurações de alto e baixo

spins. Cálculos foram também feitos com as ondas parciais  $l = 1$  e  $l = 2$  na esfera do S, visando esclarecer discussões conflitantes de possíveis efeitos de doação  $\pi$  na pirita. Ênfase particular foi dada à interpretação de dados experimentais conflitantes de suscetibilidade magnética e Mössbauer no spinel greigita.

## 5.2 - DETALHES COMPUTACIONAIS

O método EM-X $\alpha$  descrito no Capítulo I, na forma de muffin-tin, usando o potencial de troca local X $\alpha$  de Slater, foi aplicado aos aglomerados de FeS $_6^{10-}$ , FeS $_6^{9-}$  e FeS $_6^{8-}$  em ambas as configurações de alto e baixo spin. Detalhes computacionais já foram discutidos no Capítulo III, para Fe $^{2+}$  de baixo spin, a distância do Fe-S de 2,26 Å, correspondente à pirita, foi usada. Para as demais configurações mantivemos a distância Fe-S de 2,46 Å, encontrada na greigita (Fe $_3$ S $_4$ )<sup>(99)</sup>. Os valores dos parâmetros  $\alpha$  usados nestes cálculos foram os obtidos por Schwarz<sup>(79)</sup>. Para o átomo de Fe, assumimos o raio de 1,23 Å, do Fe octaédrico covalente de Pauling<sup>(100)</sup>. Uma esfera de Watson, com carga adequada foi utilizada para estabilizar os diversos aglomerados. Todos os elétrons (caroço+valência) foram incluídos para cada ciclo SCF e os cálculos foram levados à autoconsistência. Nas regiões do Fe e fora delas, usamos  $l = 0$  para orbitais de simetria  $a_{1g}$ ,  $l = 1$  para  $t_{1u}$ , e  $l = 2$  para  $e_g$  e  $t_{2g}$ ,  $l = 3$  para  $t_{1u}$ . Nas esferas de S mantivemos contribuições até  $l = 2$ . A técnica de Larsson<sup>(30,74)</sup>, discutida no Capítulo II, foi usada para o cálculo das populações dos átomos.

### 5.3 - ORBITAIS, ENERGIAS E POPULAÇÃO ELETRÔNICA

Nas Tabelas 5.1-5.4, apresentamos as energias orbitais, caráter orbital e as distribuições de carga para as diferentes regiões muffin-tin dos aglomerados  $\text{FeS}_6^{10-}$  (singlete e quintuplete);  $\text{FeS}_6^{9-}$  (dubleto e sextuplete) e  $\text{FeS}_6^{8-}$  (singlete e quintuplete) correspondentes, respectivamente aos íons  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{4+}$  (spin baixo e spin alto), em coordenação octaédrica com o enxofre, e tabelados de acordo com as representações irredutíveis do grupo de simetria  $O_h$ . Os níveis de energias calculados para estes aglomerados no estado fundamental são apresentados nas Figs. 5.1 a 5.3. Para todos os aglomerados, os orbitais  $7a_{1g}$ ,  $7t_{1u}$  e  $4e_g$ , correspondem aos níveis 3s do enxofre. Para o aglomerado  $\text{FeS}_6^{10-}$  de alto spin os orbitais  $5e_g^\uparrow$  e os orbitais  $3t_{2g}^{\uparrow\downarrow}$  com ambos spins, para cima e para baixo, correspondem aos níveis 3d do campo cristalino do ferro. Para o aglomerado  $\text{FeS}_6^{10-}$  baixo spin, o nível  $3t_{2g}$  é o nível 3d do Fe. No caso do  $\text{FeS}_6^{9-}$  spin alto e para ambas as configurações de alto e baixo spin do  $\text{FeS}_6^{8-}$ , os níveis  $2t_{2g}^\uparrow$ ,  $5e_g^\downarrow$  são os níveis 3d do Fe. Para  $\text{FeS}_6^{8-}$  spin baixo, o nível  $3t_{2g}^\downarrow$  (ocupado por um elétron) correspondem ao nível 3d do Fe. Mais adiante veremos que quando se passa do  $\text{FeS}_6^{9-}$  para o  $\text{FeS}_6^{8-}$  não se obtém um aglomerado de  $\text{Fe}^{4+}$ , ao invés disso, se tem diferentes possibilidades, dependendo da configuração do spin do estado inicial do  $\text{FeS}_6^{9-}$ . Finalmente, o aglomerado de baixo spin  $\text{FeS}_6^{9-}$  tem a carga 3d do Fe, distribuída entre ambos os spins para cima e para baixo dos níveis  $3t_{2g}$ ; o nível  $6e_g^\uparrow$  sendo vazio. Diferentes percentagens da mistura Fe 3d-S3p são encontradas para todos estes níveis, a maior

vamente alto do desdobramento 3d, encontrado para este aglomerado.

Os níveis restantes  $e_g$  e  $t_{2g}$  aparecem a partir dos orbitais S 3p e alguma mistura com componentes 3d do Fe, também são encontradas (ver Tabelas 5.1-5.4). Para o nível  $8a_{1g}$ , encontramos um significativo componente 4s (para todos os casos, aproximadamente 30%). Os níveis  $8t_{1u}$ ,  $9t_{1u}$ ,  $2t_{1u}$  e  $2t_{2u}$ , são orbitais altamente não-ligantes. É interessante se notar o pequeno valor do componente 4p, encontrado nos níveis  $t_{1u}$ . Este fato é consistente com o que nós encontramos anteriormente para os aglomerados de sulfetos e Fe tetraédricos, e indica que o orbital 4p do Fe não contribui de modo significativo para a ligação Fe-S nos sulfetos tetraedrais e octaedrais. Contudo, a participação do orbital 4s do Fe é grande e consistente com nossos resultados anteriores para os sistemas tetraédricos. A largura da banda de valência do aglomerado  $FeS_6^{10-}$  é de 13,36 eV para o singlete e 13,54 eV para quintupletto. Para o aglomerado  $FeS_6^{9-}$  é de 11,78 eV para sextupletto e 11,96 eV para o dubletto, enquanto que para o  $FeS_6^{8-}$  é de 11,84 eV para a configuração quintupletto e 12,56 eV para a configuração singlete.

De acordo com Burns e Vaughan<sup>(90)</sup>, os elétrons emparelhados em orbitais  $t_{2g}$  não ligantes são capazes de formar ligações  $\pi$  com orbitais vazios  $t_{2g}$  tipo 3d dos átomos de enxofre. Isto pode resultar num aumento da energia de separação entre os níveis  $t_{2g}$  não ligantes e  $e_g^*$  anti-ligantes. Uma vez que o Fe(II) baixo spin não contém elétrons nos orbitais  $e_g^*$ , para repelir os ligantes do enxofre, a ligação  $\pi$  poderia ser mais eficiente no  $FeS_2$ . A energia de separação ( $\Delta$ ) calculada

entre os orbitais  $t_{2g}$  não ligantes e  $e_g^*$  anti-ligantes é de -1,97 eV na pirita. A configuração de baixo spin da pirita é uma indicação da intensidade do campo-ligante.

Uma forte ligação covalente entre o metal de transição e os átomos de enxofre conduzem à delocalização dos elétrons nos orbitais anti-ligantes  $e_g^*$  e  $t_{2g}^*$ . Elétrons excitados nos orbitais  $e_g^*$  podem se tornar delocalizados do cátion e serem análogos aos elétrons livres dos metais. O mais baixo orbital não ocupado no aglomerado  $FeS_6^{10-}$  (singlete) é efetivamente do tipo elétron de condução com 70% de sua carga na região extra-molecular. O mais alto nível ocupado  $t_{2g}$  do Fe 3d tem 77% de sua carga eletrônica na região atômica é somente 3% contido dentro das seis regiões atômicas do enxofre e, portanto, é localizado e bastante não-ligante.

Na pirita, os principais orbitais moleculares ligantes formam a banda  $\sigma$  completa e os correspondentes orbitais anti-ligantes a banda vazia  $\sigma^*$  constituindo as principais bandas de valência e de condução, respectivamente. Os orbitais 3d do Fe se situam entre estas bandas. Os orbitais  $t_{2g}$  estão localizados principalmente no cátion, mas os orbitais  $e_g^*$  formam uma banda através da sobreposição com enxofre. Portanto, a condução na pirita ocorre quando os elétrons são excitados nas bandas formadas pelos orbitais  $e_g^*$ . Nestes sulfetos, os níveis de energias de banda de valência são compostos de enxofre 3s e orbitais do tipo 3p. Os orbitais de condução do metal, s e p, com orbitais adicionais, d, cujas energias relativas podem variar largamente, podem se sobrepor com os átomos de enxofre para formarem bandas. Nos

spinéis metálicos ferromagnéticos dos chalcogenides de metais de transição e os elétrons d externos podem ser ou localizados ou espontaneamente magnéticos, coletivos sem magnetismo espontâneo ou transicional entre estes dois extremos. Mistura covalentes entre orbitais aniônicos s e p e catiônicos s, bem como orbitais d influenciam significativamente as propriedades elétricas e magnéticas.

A possibilidade de doação de volta do Fe 3d ( $t_{2g}$ )  $\rightarrow$  S3d tem sido sugerida e discutida por Burns e Vaughan. Kjekshus e Nicholson<sup>(91)</sup> avaliaram dados Mössbauer e comprimento de ligação para a pirita e outros compostos e não encontraram evidência para apoiar a "back-donation" através da ligação  $\pi$  nestes compostos. Nas Tabelas 5.5-5.8 apresentamos as populações dos elétrons de Fe para os orbitais moleculares de simetrias  $a_{1g}$ ,  $e_g$  e  $t_{2g}$  para os aglomerados de  $FeS_6^{10-}$  (singleto e quintupelo),  $FeS_6^{9-}$  (dubleto e sextupelo), e  $FeS_6^{8-}$  (singleto e quintupelo). Notamos nas Tabelas 5.5-5.6 que a carga atômica líquida para o Fe para  $l = 1$  e  $l = 2$  na esfera do S não muda significativamente, sugerindo a ausência de doação de volta  $\pi$  nestes sistemas. O primeiro orbital de ligante  $t_{2g}$  não ocupado é bem caracterizado como sendo um orbital 3p do S com pequena ou sem mistura de 3d. Para todos os casos é encontrada uma forte covalência para a ligação Fe-S, a qual conduz a uma população parcial de níveis de baixo spin de Fe 3d. Encontra-se também alguma delocalização de carga. Note que as configurações de baixo spin são mais covalentes e, portanto, têm menores cargas efetivas que as configurações de alto spin.

A configuração de baixo spin de  $Fe^{3+}$  e as alta e baixa configurações de spin do  $Fe^{4+}$  raramente são encontradas. Pa

ra configuração de baixo spin do  $\text{Fe}^{3+}$  nós obtivemos uma carga líquida no Fe a qual é muito próxima das configurações do aglomerado de alto spin. Contudo, a distribuição de carga entre os orbitais do spin para cima e para baixo de orbitais 3d para ambos os complexos é bem diferente. Para o conglomerado de alto spin de  $\text{Fe}^{4+}$  (quintupletto) nós obtivemos a carga total no Fe, indicando uma configuração a qual claramente se parece com a configuração sextupletto do  $\text{Fe}^{3+}$  de alto spin. Uma correspondência semelhante foi encontrada entre as configurações de baixo spin (singletto) do  $\text{Fe}^{4+}$  e de alto spin (quintupletto) do  $\text{Fe}^{2+}$ .

É interessante comparar o efeito de remoção de um elétron dos aglomerados tetraédricos de  $\text{FeS}_4^{5-}$  e octaédricos do  $\text{FeS}_6^{9-}$ . Para os aglomerados tetraédricos de  $\text{FeS}_4^{5-}$  o mais alto O.M.(HOMO) ocupado é o  $10t_2$ , o qual é um nível ligante, e a remoção de um elétron desse nível não mudará significativamente a configuração eletrônica do átomo de Fe. Para o aglomerado de alto spin do  $\text{FeS}_6^{9-}$  a situação é similar. O HOMO é o orbital  $6e_g$  o qual é também um nível ligante. Pela remoção de um elétron desse orbital obtivemos um aglomerado de alto spin de  $\text{FeS}_6^{8-}$ , onde a configuração eletrônica e a carga total é próxima da configuração de alto spin do  $\text{FeS}_6^{9-}$ , (ver Tabelas 5.7 e 5.8). No caso do baixo spin, o HOMO para o aglomerado de  $\text{FeS}_6^{9-}$  é  $3t_{2g}^+$ . A remoção de um elétron desse nível poderia ter dado um aglomerado de  $\text{FeS}_6^{8-}$ , contudo o resultado foi outro. Carga transferida dos ligantes para o metal foi encontrada e a configuração final do átomo de Fe não foi o  $\text{Fe}^{4+}$  esperado e sim a configuração de baixo spin  $\text{FeS}_6^{10-}$ . As cargas transferidas dos ligantes para o metal im -



plica a oxidação do enxofre e na redução do Fe ( $\text{Fe}^{4+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ ). Dos resultados aqui encontrados, podemos concluir que a presença de minerais de Fe(IV) contendo somente Fe-S é pouco provável. Somente alguns dithio-ligantes foram encontrados ser estáveis nestes estados de alta-valência apesar da fácil oxidação dos átomos de enxofre <sup>(95)</sup>.

#### 5.4 - INTERAÇÕES HIPERFINAS, MOMENTOS MAGNÉTICOS E DENSIDADES RADIAIS

Os sulfetos minerais octaédricos de Fe, tais como a pirita e a greigita contêm Fe com diferentes graus de covalência, spin, e configurações de carga e podem assim prover um interessante grupo de sistemas para ambas as pesquisas, experimental e teórica.

A pirita tem uma distância Fe-S de 2.26 Å e o Fe covalente está na configuração  $1s$  de baixo spin e, portanto, não possui interação hiperfina magnética. A greigita indicou interações hiperfinas magnéticas em ambos os sítios, tetraédrico A e octaédrico B. Nosso valor calculado do aglomerado de  $\text{FeS}_6^{9-}$  (sextupletto) e de  $\text{FeS}_6^{10-}$  (quintupletto) são representativos dos sítios de Fe não equivalentes na greigita com estrutura spinel inversa tendo  $\text{Fe}^{3+}$  nos sítios tetraédricos A e  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  nos sítios octaédricos B. Os estudos espectroscópicos de Mössbauer, para a greigita são entretanto conflitantes. Vaughan e Ridout <sup>(101)</sup> estudaram a greigita e concluíram que os íons ferrosos e férricos são ordenados magneticamente em ambos os sítios, tetraédricos e octaédricos. Coey e outros <sup>(93)</sup> estudaram o espectro a baixas temperaturas e em campos magnéticos externos e

também concluíram que a greigita é o sulfeto análogo da magnetita. Eles também observaram somente um único tipo de Fe nos sítios octaédricos e sugeriram como no óxido de magnetita saltos eletrônicos. Foi então considerado de interesse, investigar os campos magnéticos hiperfinos, via o termo de contato de Fermi, no núcleo de alto spin de  $Fe^{2+}$  e  $Fe^{3+}$  no aglomerado  $FeS_6^{9-}$  (sextupletto) e  $Fe_6^{10-}$  (quintupletto). Os aglomerados de  $FeS_6^{9-}$  e  $FeS_6^{8-}$ , também foram investigados, assim como os campos hiperfinos nos núcleos do  $Fe^{3+}$  e  $Fe^{4+}$  nos aglomerados  $FeS_6^{9-}$  (dubleto) e  $FeS_6^{8-}$  (quintupletto e singletto).

Dos nossos cálculos spin-polarizado, obtemos as densidades de cargas e do spin no núcleo de orbitais  $a_{1g}$  com  $l = 0$ , na esfera de ferro. O termo de contato de Fermi, que é proporcional à diferença das densidades no núcleo com spin para cima e com spin para baixo, pode então ser calculado. Nas Tabelas 5.10-5.12 fornecemos a densidade do spin total no núcleo do Fe, como também as contribuições individuais para íons  $Fe^{2+}$  (singletto e quintupletto),  $Fe^{3+}$  (sextupletto e dubletto), e  $Fe^{4+}$  (quintupletto e triplete) foi também incluída.

Contribuições individuais ao  $H_c$  são muito sensíveis aos efeitos covalentes, isto é, a mistura entre orbitais S 3p e Fe 3d, a ocupação parcial de níveis 4s, a delocalização da carga e aos efeitos de polarização de troca.

As populações do Fe 3d e 4s são  $3d\uparrow^{5,00} 3d\downarrow^{1,04} 4s\uparrow^{0,31} 4s\downarrow^{0,29}$  para aglomerados  $FeS_6^{10-}$  (quintupletto) e  $3d\uparrow^{4,76} 3d\downarrow^{0,82} 4s\uparrow^{0,36} 4s\downarrow^{0,34}$  para o aglomerado  $FeS_6^{9-}$ , res-

pectivamente (ver Tabela 5.9). A diferença principal entre o aglomerado  $\text{FeS}_6^{9-}$  (sextupletto) e o íon livre  $\text{Fe}^{3+}$  é o aumento de 0,82 elétrons no nível  $3d^+$  e a ocupação parcial das camadas 4s. Para o aglomerado  $\text{FeS}_6^{10-}$  (quintupletto), a ocupação de  $3d$  é a mesma para o íon livre  $\text{Fe}^{2+}$ , sendo somente diferente na ocupação parcial da camada 4s. Nas Tabelas 5.10 e 5.11 observamos uma grande contribuição positiva de 4s de 205 kG no aglomerado  $\text{FeS}_6^{10-}$  e de 243 kG no aglomerado  $\text{FeS}_6^{9-}$ , respectivamente, que surgem principalmente de orbitais  $7a_{1g}$  e  $8a_{1g}$ . Observamos também uma modificação de valores de 2s e 3s comparado aos valores dos íons livres. Para o aglomerado  $\text{FeS}_6^{9-}$  a população parcial adicional de orbitais  $3d^+$  reduzirá a magnitude de contribuições negativa e positiva de spin 2s e 3s, respectivamente.

No aglomerado  $\text{FeS}_6^{10-}$  não há mudança significativa da população  $3d^+$  e também não há mudança significativa de contribuições dos spins 2s e 3s em relação aos valores de íons livres do  $\text{Fe}^{2+}$  (quintupletto) comparado ao aglomerado  $\text{FeS}_6^{9-}$ .

O campo hiperfino calculado no aglomerado  $\text{FeS}_6^{10-}$  (quintupletto) (Tabela 5.10) é de -311kG e de -296 kG no aglomerado  $\text{FeS}_6^{9-}$  (Tabela 5.11). Coey e outros <sup>(93)</sup> acharam o campo hiperfino de 310 kG nos sítios B, em boa concordância com o nosso valor teórico. Eles também sugeriram transferência de elétron entre os sítios ferrosos e férricos. Observamos que se tanto os sítios do spin alto de Fe (II) e Fe (III) têm valores similares de campos hiperfinos magnéticos como sugeridos pelo nosso presente cálculo, poderia haver dificuldades em distinguí-los sem ambiguidade os sítios octaédricos  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ , esperados para um spinel inverso. Contudo, obser

vamos que foram desprezadas as possíveis contribuições orbital e dipolar.

Nossos cálculos na Tabela 5.11 indicam que existiria somente uma pequena contribuição de 56 kG do termo de contato de Fermi à interação hiperfina magnética na configuração  $FeS_6^{9-}$  (dubleto). Portanto, nos poucos casos nos quais a configuração do baixo spin Fe (III) pode ocorrer, isto é, se não houver contribuições significativas de orbital ou dipolar, o desdobramento hiperfino magnético poderá ser difícil de ser detectado. Os estudos de efeito Mössbauer de vários compostos intermediários de spin Fe (III), indicam que a maioria destes compostos são paramagnéticos simples <sup>(94)</sup>.

Os deslocamentos isoméricos Mössbauer nos sulfetos de ferro octaédricos são maiores que aqueles observados para os sulfetos de ferro tetraédricos, já que as distâncias metal-ligante são mais curtas para coordenação tetraedral e tanto as distorções de caroço assim como a covalência são correspondentemente maiores. As interações ligante-Fe via contribuição 4s, e a delocalização de elétrons 3d aumentariam a densidade de carga no núcleo, conseqüentemente reduzindo o deslocamento isomérico do valor do íon livre. No entanto, a covalência envolvendo carga transferida do ligante aos orbitais 3d teria um efeito oposto e o aumento da extensão radial do orbital 3d pela covalência deve ser também considerado.

Nas Tabelas 5.13-5.15 fornecemos as densidades de carga total e as contribuições individuais para aglomerados  $FeS_6^{10-}$  (singlete e quintuplete), com  $\ell = 1$ , e  $\ell = 2$  na esfera S),  $FeS_6^{9-}$  (sextuplete e dubleto) e  $FeS_6^{8-}$  (singlete e quintuplete). Os valores para configurações de alto e baixo spin para

$Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  e  $Fe^{4+}$  são também dados para comparação. No  $FeS_6^{9-}$  (sextupletto e dubletto) e  $FeS_6^{8-}$  (quintupletto e tripletto) observamos a diminuição das contribuições 3s relativa aos valores do íon livre, devido ao aumento da blindagem de carga nuclear, causado pelo aumento da população 3d nestes aglomerados. Nos aglomerados  $FeS_6^{10-}$  (singletto e quintupletto) não achamos modificação significativa da população 3d, e portanto, não há também mudança significativa da contribuição 3s à densidade de carga total no núcleo do Fe. Das densidades de cargas calculadas ( $\rho_i, \rho_j$ ) e os deslocamentos isoméricos medidos, foi determinada a constante de calibração  $\alpha$  e do deslocamento isomérico

$$\delta_i - \delta_j = \alpha [\rho_i(0) - \rho_j(0)] \quad , \quad (5.1)$$

onde o índice inferior se refere a compostos químicos diferentes.

Vaughan <sup>(101)</sup> fornece o deslocamento isomérico experimental na greigita nos sítios B do  $Fe^{2+}$  octaédrico igual a 0,70 mm/s, e nos sítios A do  $Fe^{3+}$  octaédricos igual a 0,45mm/s. Usando estes valores experimentais e as densidades eletrônicas para os aglomerados de altos spins de  $FeS_6^{10-}$  e  $FeS_6^{9-}$ , obtemos a constante de calibração do deslocamento isomérico  $\alpha = -0,27 a_0^3$  mm/s, que é um pouco maior do que o valor considerado normalmente de  $-0,22 a_0^3$  mm/s. Como foi entatizado por Goodenough e Fatseas <sup>(102)</sup> e Coey e outros <sup>(93)</sup> pode ser necessário considerar relaxação rápida, valores médios de valência e deslocamento isomérico em sulfetos de ferro tetraedrais e octaedrais para poder interpretar o deslocamento isomérico me-

dido na greigita.

Já que a pirita contém  $Fe^{2+}$  de baixo spin, não deveria existir contribuição deste estado S ao gradiente do campo elétrico. O gradiente do campo elétrico observado deve surgir de algum outro mecanismo. As possíveis causas incluem simetria baixa para os átomos no sítio de Fe ou um deslocamento quadrático médio anisotrópico dos átomos de Fe. No entanto, tem sido mostrado que nem os efeitos do campo cristalino, nem a não-estequiometria são suficientes para explicar o desdobramento observado. No entanto, uma pequena quantidade da delocalização do elétron pode ser suficiente para causar o desdobramento observado devido aos fortes efeitos dos elétrons de valência no núcleo do Fe.

O desdobramento quadrupolar observado devido ao spin baixo  $Fe^{2+}$  no  $FeS_2$  (pirita) é 0,64 mm/s. A contribuição da camada de valência ao desdobramento quadrupolar Mössbauer pode ser expresso por

$$D.Q. = \frac{1}{2} e^2 q_{val} (1-R) Q \quad (5.2)$$

$$q_{val} = \int \langle 3\cos^2\theta - 1 \rangle \langle r^{-3} \rangle \quad (5.3)$$

onde R é o fator de antiblindagem de Sternheimer, e Q é o momento quadrupolar nuclear. Das propriedades de simetria de função de onda, a contribuição do elétron d ao  $q_{val}$  pode ser expressa por

$$q_{val} = K_d [-N_{d_{z^2}} + N_{d_{x^2-y^2}} + N_{d_{xy}} - \frac{1}{2}(N_{d_{xz}} + N_{d_{yz}})] \quad (5.4)$$

$$K_d = \frac{4}{7} \langle r^{-3} \rangle_d \quad (5.5)$$

Observamos da equação (5.4) que se os orbitais  $e_g$  e  $t_{2g}$  são igualmente populados,  $q_{val} = 0$ . No entanto, se existe alguma delocalização ou transferência de carga ao metal, pode resultar  $q_{val}$  diferente de zero produzindo o desdobramento quadrupolar. Finklea e outros <sup>(88)</sup> têm observado na pirita que:

$$-N_{d_{z^2}} + N_{d_{x^2-y^2}} + N_{d_{xy}} - \frac{1}{2}(N_{d_{xz}} + N_{d_{yz}}) = -0,0336 \quad (5.6)$$

é a variação da população 3d necessária para produzir o desdobramento quadrupolar de 0,64 mm/s. A diferença entre a média total  $e_g$  e  $t_{2g}$  da população 3d com spin para cima e com spin para baixo é igual a 0,04, que tem boa concordância com o valor previsto pelo experimento. Esta concordância, no entanto, pode ser fortuita, considerando as aproximações usadas. A importante conclusão é que a nossa população 3d calculada pode explicar a ordem de magnitude do desdobramento quadrupolar observado.

O momento magnético medido <sup>(92)</sup> na greigita é de  $2,2 \pm 0,3 \mu_B$ /molécula e é inconsistente com qualquer designação de cátions de alto spin ou baixo spin ( $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ) nos sítios A e B. Usando os valores de spin somente para momentos iônicos obtém-se o momento líquido  $\geq 4 \mu_B$ . A condutividade nos mostra que deve haver delocalização de carga no composto. Goodenough <sup>(102)</sup> considera os efeitos de covalência nos sulfetos, propondo que os elétrons  $t_2$  (A) e  $e_g$  (B) sejam delocalizados numa banda  $\sigma^*$  que não é polarizada. Enquanto a  $\sigma^*$  permane

ce não polarizada,  $t_{2g}$  (B) com spin para baixo, pode receber elétrons emparelhados e efetivamente reduzir o momento magnético líquido.

Portanto, consideramos que os elétrons 3d localizados, responsáveis pelo momento magnético líquido, são os elétrons e ( $\text{Fe}^{3+}$ ) nos sítios tetraédricos A, como também os elétrons  $t_{2g}$  ( $\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$ ) nos sítios octaédricos B. Nas Tabelas 5.6 e 5.7 observamos que existem 2,18 elétrons  $t_{2g}$  (3d) não emparelhados para o  $\text{Fe}^{2+}$  octaédrico e 2,84 elétrons para o  $\text{Fe}^{3+}$  de alto spin. O momento magnético líquido da molécula é  $\approx [2,84+2,18-2,0]\mu_B = 3,02\mu_B$ .

O segundo esquema de banda proposto por Spender e outros <sup>(92)</sup> é baseado na idéia de que a greigita tem somente íons ferrosos nos sítios B. Neste caso, o momento magnético líquido seria  $[2 \times 2,18 - 2,0]\mu_B = 2,36\mu_B$  em bom acordo com o valor experimental  $(2,2 \pm 0,3)\mu_B$ .

Embora não seja possível obter conclusões definitivas destas estimativas, contudo, eles sugerem que talvez exista alguma relaxação eletrônica rápida no sítio B entre as duas espécies, na redução de um íon férrico pelo enxofre/molécula ao estado ferroso, sugerido por Coey e outros <sup>(93)</sup> e por Spender e outros <sup>(92)</sup>. Goodenough <sup>(102)</sup> comenta que é de particular interesse se a redução dos momentos magnéticos na greigita é devido à transferência de carga da banda de valência  $S^{2-} 3p^6$  à banda do sítio octaédrico de  $\text{Fe} 3d^6$ , ou à delocalização de elétrons 3d do Fe que formam ligações  $\sigma$  com enxofre.

Nossos cálculos indicam que em ambas as configurações de alto spin do  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  esperados na greigita, é en-



contrada uma população parcial de orbitais de Fe 3d com spin para baixo, enquanto a delocalização 3d parece ocorrer mais na configuração de alto spin  $Fe^{3+}$ .

Nas Figuras 5.4-5.7, fizemos gráficos das densidades radiais de mais interesse para os aglomerados  $FeS_6^{10-}$  (singlete e quintuplete),  $FeS_6^{9-}$  (sextuplete), assim como os aglomerados  $FeS_6^{8-}$  (quintuplete). As densidades radiais dos íons livres  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  e  $Fe^{4+}$  obtidos pelo Método HF- $X\alpha$  são também dadas para comparações. Os orbitais 3d e 4s do Fe são bastante sensíveis a ligações, tendendo a delocalizar e misturar carga dos orbitais 3p dos ligantes com os orbitais 3d e 4s do Fe com efeitos significantes sobre os parâmetros hiperfinos elétricos e magnéticos. Na esfera do Fe tanto as funções radiais dos orbitais  $e_g$  e  $t_{2g}$  de  $3d\uparrow$  e  $3d\downarrow$  (ocupados e desocupados) uma forma quase atômica 3d com máximo na mesma região dos íons livres correspondentes ( $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  e  $Fe^{4+}$ ). Notamos (Fig. 5.4) que as densidades de cargas de  $t_{2g}$  3d são contidas dentro da densidade de carga do íon livre, enquanto existe alguma delocalização nos níveis  $e_g$  mais altos (Figs. 5.5-5.7) na esfera S. Portanto, embora nosso modelo do aglomerado não possa dar informação obtida de modelos de bandas, há uma tendência para os orbitais 3d  $t_{2g}$  a serem mais localizados do que os orbitais 3d  $e_g$  (mais altos em energia).

TABELA 5.1 - Energias e caráter orbital para  $\text{FeS}_6^{10-}$  para aglomera do baixo spin ( $d_{\text{FeS}} = 2.26 \text{ \AA}$ ).

Orbital	Energia Orbital (-Ry)	Carga <sup>a</sup> na esfera "muffin-tin"				Caráter orbital
		Fe	S <sup>b</sup>	Inter-atomic	esfera externa	
$\text{FeS}_6^{10-}$ ( $l$ até 2 no S)						
7a <sub>1g</sub>	1.125	3.79	10.38	31.25	2.66	S3s
7t <sub>1u</sub>	1.056	1.47	11.38	26.83	3.39	S3s
4e <sub>g</sub>	1.030	2.16	11.84	22.58	4.18	S3s
8a <sub>1g</sub>	0.471	11.92	6.96	37.99	8.33	S3p, Fe4s
2t <sub>2g</sub>	0.459	8.38	5.71	47.88	9.48	S3p, Fe3d
8t <sub>1u</sub>	0.430	2.76	6.66	53.84	3.43	S3p
5e <sub>g</sub>	0.369	34.58	6.07	19.64	9.36	S3p, Fe3d
2t <sub>2u</sub>	0.317	0.21	7.73	41.56	11.86	S3p
9t <sub>1u</sub>	0.286	3.31	7.28	28.83	24.15	S3p
2t <sub>1g</sub>	0.261	0.00	9.12	45.24	0.00	S3p
3t <sub>2g</sub> <sup>c</sup>	0.160	76.56	0.50	10.16	10.30	Fe3d, S3p
$\text{FeS}_6^{10-}$ ( $l$ até 1 no S)						
7a <sub>1g</sub>	1.124	3.75	10.36	31.41	2.66	S3s
7t <sub>1u</sub>	1.055	1.46	11.37	26.91	3.41	S3s
4e <sub>g</sub>	1.029	2.12	11.84	22.66	4.18	S3s
8a <sub>1g</sub>	0.470	11.42	6.95	38.72	8.16	S3p, Fe4s
2t <sub>2g</sub>	0.458	7.49	5.74	48.22	9.84	S3p, Fe3d
8t <sub>1u</sub>	0.437	2.72	6.65	53.90	3.47	S3p
5e <sub>g</sub>	0.363	32.52	6.23	20.22	9.85	S3p, Fe3d
2t <sub>2u</sub>	0.316	0.21	7.75	41.68	11.61	S3p
9t <sub>1u</sub>	0.283	3.27	7.37	28.58	23.93	S3p
2t <sub>1g</sub>	0.259	0.00	9.22	44.70	0.00	S3p
3t <sub>2g</sub> <sup>c</sup>	0.141	79.41	0.24	9.16	10.00	Fe3d, S3p

<sup>a</sup>Unidade de % de carga monoelétrica.

<sup>b</sup>Unidade de % de carga em cada esfera S.

<sup>c</sup>Mais alto nível ocupado.

TABELA 5.2 - Energias e caráter orbital para  $\text{FeS}_6^{10-}$  para aglomera do alto-spin ( $d_{\text{Fe-S}} = 2.46 \text{ \AA}$ ).

Orbital	Energia Orbital (-Ry)	Carga <sup>a</sup> na esfera "muffin-tin"				Caráter orbital
		Fe	S <sup>b</sup>	Inter-atômica	esfera externa	
$\text{FeS}_6^{10-}$ (ℓ até 2 no S)						
7a <sub>1g</sub> ↑	1.056	2.19	12.69	20.29	1.41	S3s
7a <sub>1g</sub> ↓	1.049	1.87	12.75	20.21	1.44	S3s
7t <sub>1u</sub> ↑	1.015	0.76	13.50	16.54	1.72	S3s
7t <sub>1u</sub> ↓	1.010	0.69	13.51	16.51	1.74	S3s
4e <sub>g</sub> ↑	1.002	1.52	13.74	13.88	2.15	S3s
4e <sub>g</sub> ↓	0.995	0.93	13.82	13.92	2.20	S3s
8a <sub>1g</sub> ↑	0.423	11.77	8.64	30.82	5.57	S3p, Fe4s
8a <sub>1g</sub> ↓	0.404	9.73	8.86	31.18	5.91	S3p, Fe4s
5e <sub>g</sub> ↑	0.420	65.66	3.75	8.92	2.93	Fe3d, S3p
5e <sub>g</sub> ↓	0.301	19.83	8.84	17.81	9.34	S3p, Fe3d
2t <sub>2g</sub> ↑	0.420	45.81	4.33	25.39	2.84	S3p, Fe3d
2t <sub>2g</sub> ↓	0.373	3.69	7.73	42.61	7.32	S3p, Fe3d
8t <sub>1u</sub> ↑	0.368	2.43	8.72	42.69	2.58	S3p
8t <sub>1u</sub> ↓	0.361	2.02	8.67	43.36	2.60	S3p
3t <sub>2g</sub> ↑	0.305	50.63	4.01	19.27	6.02	S3p, Fe3d
2t <sub>2u</sub> ↑	0.286	0.10	10.09	31.98	7.41	S3p
2t <sub>2u</sub> ↓	0.283	0.10	10.06	32.06	7.47	S3p
9t <sub>1u</sub> ↑	0.268	1.80	9.48	24.77	16.56	S3p
9t <sub>1u</sub> ↓	0.262	1.67	9.50	24.36	16.95	S3p
2t <sub>1g</sub> ↑	0.243	0.00	10.62	36.27	0.00	S3p
2t <sub>1g</sub> ↓	0.240	0.00	10.60	36.38	0.00	S3p
6e <sub>g</sub> ↑	0.159	32.43	6.95	11.38	14.48	S3p, Fe3d
3t <sub>2g</sub> ↓ <sup>c</sup>	0.061	72.70	0.28	9.81	15.81	Fe3d, S3p
$\text{FeS}_6^{10-}$ (ℓ até 1 no S)						
7a <sub>1g</sub> ↑	1.059	2.19	12.68	20.34	1.41	S3s
7a <sub>1g</sub> ↓	1.053	1.86	12.74	20.25	1.44	S3s
7t <sub>1u</sub> ↑	1.018	0.76	13.50	16.53	1.72	S3s
7t <sub>1u</sub> ↓	1.013	0.69	13.50	16.54	1.74	S3s
4e <sub>g</sub> ↑	1.004	1.52	13.74	13.90	2.15	S3s
4e <sub>g</sub> ↓	0.998	0.92	13.82	13.94	2.20	S3s

8a <sub>1g</sub> <sup>↑</sup>	0.426	11.50	8.63	31.13	5.57	S3p, Fe4s
8a <sub>1g</sub> <sup>↓</sup>	0.407	9.48	8.86	31.46	5.92	S3p, Fe4s
5e <sub>g</sub> <sup>↑</sup>	0.422	65.34	3.74	9.16	3.08	Fe3d, S3p
5e <sub>g</sub> <sup>↓</sup>	0.303	18.90	8.92	18.00	9.60	S3p, Fe3d
2t <sub>2g</sub> <sup>↑</sup>	0.422	45.98	4.29	25.33	2.96	S3p, Fe3d
2t <sub>2g</sub> <sup>↓</sup>	0.373	3.59	8.14	40.21	7.36	S3p, Fe3d
8t <sub>1u</sub> <sup>↑</sup>	0.371	2.39	8.69	42.90	2.59	S3p, Fe3d
8t <sub>1u</sub> <sup>↓</sup>	0.365	1.99	8.65	43.52	2.61	S3p
3t <sub>2g</sub> <sup>↑</sup>	0.308	51.16	3.97	19.21	5.83	Fe3d, S3p
2t <sub>2u</sub> <sup>↑</sup>	0.288	0.10	10.10	31.99	7.29	S3p
2t <sub>2u</sub> <sup>↓</sup>	0.285	0.10	10.08	32.04	7.37	S3p
9t <sub>1u</sub> <sup>↑</sup>	0.270	1.78	9.51	24.69	16.47	S3p
9t <sub>1u</sub> <sup>↓</sup>	0.265	1.65	9.53	24.24	16.93	S3p
2t <sub>1g</sub> <sup>↑</sup>	0.245	0.00	10.66	36.06	0.00	S3p
2t <sub>1g</sub> <sup>↓</sup>	0.242	0.00	10.64	36.15	0.00	S3p
6e <sub>g</sub> <sup>↑</sup>	0.158	33.82	6.79	10.95	14.46	S3p, Fe3d
3t <sub>2g</sub> <sup>↓</sup> <sup>c</sup>	0.052	71.22	0.02	9.32	19.34	Fe3d, S3p

<sup>a</sup> Unidade de % de carga monoelétrica.

<sup>b</sup> Unidade de % de carga em cada esfera S.

<sup>c</sup> Mais alto nível ocupado.

TABELA 5.3 - Energias e caráter orbital para aglomerado  $\text{FeS}_6^{9-}$ .

Orbital	Energia Orbital (-Ry)	Carga <sup>a</sup> na esfera "muffin-tin"				Caráter orbital
		Fe	S <sup>b</sup>	inter atômica	esfera externa	
Aglomerado de spin alto $\text{FeS}_6^{9-}$						
7a <sub>1g</sub> ↑	1.062	2.44	12.66	20.29	1.33	S3s
7a <sub>1g</sub> ↓	1.049	2.07	12.72	20.27	1.36	S3s
7t <sub>1u</sub> ↑	1.020	0.81	13.51	16.51	1.65	S3s
7t <sub>1u</sub> ↓	1.009	0.74	13.53	16.45	1.66	S3s
4e <sub>g</sub> ↑	1.008	2.35	13.64	13.76	2.02	S3s
4e <sub>g</sub> ↓	0.994	1.15	13.82	13.86	2.09	S3s
8a <sub>1g</sub> ↑	0.437	13.12	8.52	30.84	4.94	S3p, Fe4s
8a <sub>1g</sub> ↓	0.410	10.76	8.80	31.31	5.16	S3p, Fe4s
5e <sub>g</sub> ↑	0.546	82.67	1.79	5.38	1.18	Fe3d, S3p
5e <sub>g</sub> ↓	0.331	36.10	7.11	14.95	6.32	S3p, Fe3d
2t <sub>2g</sub> ↑	0.540	87.43	0.69	8.18	0.24	Fe3d, S3p
2t <sub>2g</sub> ↓	0.375	9.28	7.74	38.36	5.95	S3p, Fe3d
8t <sub>1u</sub> ↑	0.372	2.76	8.82	41.91	2.44	S3p
8t <sub>1u</sub> ↓	0.359	2.27	8.76	42.80	2.40	S3p
3t <sub>2g</sub> ↑	0.348	9.51	7.89	35.53	7.66	S3p, Fe3d
2t <sub>2u</sub> ↑	0.287	0.11	10.25	31.69	6.71	S3p
2t <sub>2u</sub> ↓	0.277	0.10	10.24	31.81	6.66	S3p
9t <sub>1u</sub> ↑	0.269	1.87	9.73	24.99	14.77	S3p
9t <sub>1u</sub> ↓	0.256	1.75	9.81	24.64	14.77	S3p
2t <sub>1g</sub> ↑	0.246	0.00	10.71	35.72	0.00	S3p
2t <sub>1g</sub> ↓	0.236	0.00	10.68	35.90	0.00	S3p
6e <sub>g</sub> ↑ <sup>c</sup>	0.196	15.62	9.19	15.83	13.42	S3p, Fe3d
3t <sub>2g</sub> ↓	0.168	83.93	0.75	8.33	3.22	Fe3d, S3p

Aglomerado de spin baixo  $\text{FeS}_6^{9-}$ 

7a <sub>1g</sub> ↑	1.046	2.03	12.75	20.10	1.37	S3s
7a <sub>1g</sub> ↓	1.052	1.88	12.82	19.86	1.36	S3s
7t <sub>1u</sub> ↑	1.006	0.72	13.53	16.41	1.66	S3s
7t <sub>1u</sub> ↓	1.013	0.69	13.57	16.21	1.65	S3s
4e <sub>g</sub> ↑	0.992	1.23	13.82	13.77	2.09	S3s
4e <sub>g</sub> ↓	0.999	1.01	13.87	13.70	2.08	S3s

8a <sub>1g</sub> ↑	0.405	10.67	8.82	31.06	5.37	S3p, Fe4s
8a <sub>1g</sub> ↓	0.403	9.81	8.96	31.00	5.40	S3p, Fe4s
2t <sub>2g</sub> ↑	0.377	16.04	7.11	35.90	5.41	S3p, Fe3d
2t <sub>2g</sub> ↓	0.371	5.80	8.14	38.89	6.44	S3p, Fe3d
8t <sub>1u</sub> ↑	0.354	2.26	8.82	42.32	2.49	S3p
8t <sub>1u</sub> ↓	0.358	2.10	8.91	41.98	2.47	S3p
5e <sub>g</sub> ↑	0.351	47.10	5.86	12.65	5.10	S3p, Fe3d
5e <sub>g</sub> ↓	0.314	27.32	8.13	16.25	7.67	S3p, Fe3d
2t <sub>2u</sub> ↑	0.274	0.10	10.24	31.61	6.85	S3p
2t <sub>2u</sub> ↓	0.279	0.10	10.30	31.41	6.69	S3p
9t <sub>1u</sub> ↑	0.254	1.71	9.74	24.40	15.45	S3p
9t <sub>1u</sub> ↓	0.258	1.64	9.85	24.16	15.10	S3p
2t <sub>1g</sub> ↑	0.232	0.00	10.73	35.62	0.00	S3p
2t <sub>1g</sub> ↓	0.237	0.00	10.78	35.33	0.00	S3p
3t <sub>2g</sub> ↑	0.220	79.02	1.36	9.44	3.37	Fe3d, S3p
3t <sub>2g</sub> ↓ <sup>c</sup>	0.167	85.64	0.40	7.84	4.10	Fe3d, S3p
6e <sub>g</sub> ↑	0.096	51.12	4.61	7.05	14.15	Fe3d, S3p

<sup>a</sup> Em unidades de % de carga monoelétrica.

<sup>b</sup> Em unidades de % de carga em cada esfera S.

<sup>c</sup> Mais alto nível ocupado.

TABELA 5.4 -Energias e caráter orbital para o aglomerado  $\text{FeS}_6^{8-}$ .

Orbital	Energia Orbital (-Ry)	Carga <sup>a</sup> na esfera "muffin-tin"				Caráter Orbital
		Fe	S <sup>b</sup>	inter atômica	esfera externa	
Aglomerado de spin alto $\text{FeS}_4^{8-}$						
7a <sub>1g</sub> ↑	1.074	2.45	12.71	20.05	1.25	S3s
7a <sub>1g</sub> ↓	1.069	2.08	12.80	19.87	1.27	S3s
7t <sub>1u</sub> ↑	1.033	0.81	13.57	16.24	1.56	S3s
7t <sub>1u</sub> ↓	1.029	0.74	13.59	16.17	1.56	S3s
4e <sub>g</sub> ↑	1.021	2.38	13.68	13.62	1.91	S3p
4e <sub>g</sub> ↓	1.015	1.19	13.86	13.66	1.97	S3p
8a <sub>1g</sub> ↑	0.446	13.34	8.59	30.69	4.41	S3p, Fe4s
8a <sub>1g</sub> ↓	0.426	11.02	8.90	30.98	4.60	S3p, Fe4s
5e <sub>g</sub> ↑	0.559	82.96	1.78	5.30	1.07	S3p, Fe4s
5e <sub>g</sub> ↓	0.357	40.76	6.68	13.91	5.23	Fe3d, S3p
2t <sub>2g</sub> ↑	0.554	87.97	0.66	7.90	0.20	Fe3d, S3p
2t <sub>2g</sub> ↓	0.391	12.05	7.67	36.88	5.05	S3p, Fe3d
8t <sub>1u</sub> ↑	0.380	2.83	8.98	41.05	2.25	S3p
8t <sub>1u</sub> ↓	0.374	2.37	9.01	41.35	2.23	S3p
3t <sub>2g</sub> ↑	0.355	9.01	8.14	35.32	6.82	S3p, Fe3d
2t <sub>2u</sub> ↑	0.295	0.11	10.44	31.27	5.95	S3p
2t <sub>2u</sub> ↓	0.292	0.10	10.46	31.21	5.91	S3p
9t <sub>1u</sub> ↑	0.275	1.88	10.08	24.96	12.70	S3p
9t <sub>1u</sub> ↓	0.270	1.74	10.17	24.53	12.68	S3p
2t <sub>1g</sub> ↑	0.256	0.00	10.80	35.19	0.00	S3p
2t <sub>1g</sub> ↓	0.253	0.00	10.82	35.11	0.00	S3p
6e <sub>g</sub> ↑ <sup>c</sup>	0.204	15.41	9.45	16.25	11.66	S3p, Fe3d
3t <sub>2g</sub> ↓	0.207	82.28	1.08	8.62	2.64	Fe3d, S3p
Aglomerado de spin baixo $\text{FeS}_4^{8-}$						
7a <sub>1g</sub> ↑	1.067	2.29	12.75	19.95	1.27	S3s
7a <sub>1g</sub> ↓	1.068	1.97	12.83	19.77	1.28	S3s
7t <sub>1u</sub> ↑	1.026	0.78	13.56	16.28	1.57	S3s
7t <sub>1u</sub> ↓	1.029	0.71	13.61	16.09	1.56	S3s
4e <sub>g</sub> ↑	1.014	1.79	13.77	13.62	1.94	S3s
4e <sub>g</sub> ↓	1.015	1.06	13.89	13.60	1.97	S3s

8a <sub>1g</sub> <sup>↑</sup>	0.433	12.38	8.72	30.78	4.55	S3p,Fe4s
8a <sub>1g</sub> <sup>↓</sup>	0.421	10.38	9.00	30.93	4.70	S3p,Fe4s
5e <sub>g</sub> <sup>↑</sup>	0.474	74.64	2.73	7.19	1.81	Fe3d,S3p
5e <sub>g</sub> <sup>↓</sup>	0.333	30.05	7.93	15.81	6.54	S3p,Fe3d
2t <sub>2g</sub> <sup>↑</sup>	0.465	72.45	2.00	14.61	0.90	Fe3d,S3p
2t <sub>2g</sub> <sup>↓</sup>	0.384	6.90	8.21	38.28	5.59	S3p,Fe3d
8t <sub>1u</sub> <sup>↑</sup>	0.373	2.63	8.99	41.16	2.27	S3p
8t <sub>1u</sub> <sup>↓</sup>	0.372	2.25	9.05	41.18	2.25	S3p
3t <sub>2g</sub> <sup>↑</sup>	0.333	24.88	6.69	28.73	6.26	S3p,Fe3d
2t <sub>2u</sub> <sup>↑</sup>	0.289	0.11	10.44	31.23	6.02	S3p
2t <sub>2u</sub> <sup>↓</sup>	0.289	0.11	10.48	31.07	5.92	S3p
9t <sub>1u</sub> <sup>↑</sup>	0.269	1.82	10.08	24.74	12.96	S3p
9t <sub>1u</sub> <sup>↓</sup>	0.269	1.68	10.20	24.32	12.80	S3p
2t <sub>1g</sub> <sup>↑</sup>	0.249	0.00	10.81	35.14	0.00	S3p
2t <sub>1g</sub> <sup>↓</sup>	0.252	0.00	10.85	34.90	0.00	S3p
3t <sub>2g</sub> <sup>↓<sup>c</sup></sup>	0.144	85.72	0.58	7.92	2.90	Fe3d,S3p
6e <sub>g</sub> <sup>↑</sup>	0.177	24.56	8.33	13.89	11.56	S3p,Fe3d

<sup>a</sup>Em unidades de % de carga monoelétrica.

<sup>b</sup>Em unidades de % de carga em cada esfera S.

<sup>c</sup>Mais alto nível ocupado.



TABELA 5.5 -<sup>a</sup> População eletrônica no Fe para orbitais moleculares de simetrias  $a_{1g}$ ,  $e_g$  e  $t_{2g}$  para o aglomerado de spin baixo  $FeS_6^{10-}$  ( $d = 2.26 \text{ \AA}$ ).

Simetria	Caráter Atômico	$\ell = 2$ no S	$\ell = 1$ no S
$7a_{1g}$	4s	0.17	0.16
$8a_{1g}$	4s	0.58	0.56
$5e_g$	3d	1.06	0.97
$2t_{2g}$	3d	0.34	0.30
$3t_{2g}$	3d	4.58	4.75
Carga Total	3d	5.98	6.02
	4s	0.74	0.72
Carga neta no Fe (8-Total)		1.28	1.26

a - Referidas a 1 elétron

TABELA 5.6 -<sup>a</sup>População eletrônica no Fe para orbitais moleculares de simetrias  $a_{1g}$ ,  $e_g$  e  $t_{2g}$  para o aglomerado de spin alto  $FeS_6^{10-}$  ( $d_{Fe-S}=2.46\text{\AA}$ ).

Simetria	Caráter Atômico	$\ell=2$ no S		$\ell=1$ no S	
$7a_{1g}$	4s	0.04	0.04	0.04	0.04
$8a_{1g}$	4s	0.27	0.25	0.27	0.25
$5e_g$	3d	1.25	0.28	1.22	0.27
$6e_g$	3d	0.80	0.00	0.83	0.00
$2t_{2g}$	3d	1.31	0.07	1.31	0.07
$3t_{2g}$	3d	1.64	0.71	1.64	0.70
Carga Total	3d	5.00	1.06	5.00	1.04
	4s	0.31	0.29	0.31	0.29
Carga neta no Fe (8-Total)		1.34		1.36	

a - Referidas a 1 elétron

TABELA 5.7 -<sup>a</sup> População eletrônica no Fe para orbitais moleculares de simetrias  $a_{1g}$ ,  $e_g$  e  $t_{2g}$  para  $FeS_6^{9-}$ .

Simetria	Caráter Atômico	spin alto		spin baixo	
$7a_{1g}$	4s	0.05	0.05	0.04	0.04
$8a_{1g}$	4s	0.31	0.29	0.25	0.26
$5e_g$	3d	1.70	0.60	0.84	0.22
$2t_{2g}$	3d	2.71	0.22	0.42	0.13
$3t_{2g}$	3d	0.35	0.00	2.47	1.77
Carga Total	3d	4.76	0.82	3.73	2.12
	4s	0.36	0.34	0.29	0.30
Carga neta no Fe (8-Total)		1.72		1.56	

a - Referidas a 1 elétron

TABELA 5.8 -<sup>a</sup> População eletrônica no Fe para orbitais moleculares de simetrias  $a_{1g}$ ,  $e_g$  e  $t_{2g}$  para  $FeS_6^{8-}$

Simetria	Caráter Atômico	spin alto		spin baixo	
$7a_{1g}$	4s	0.05	0.05	0.05	0.05
$8a_{1g}$	4s	0.32	0.30	0.29	0.28
$5e_g$	3d	1.70	0.72	1.47	0.49
$6e_g$	3d	0.21	0.00	0.00	0.00
$2t_{2g}$	3d	2.73	0.30	2.17	0.16
$3t_{2g}$	3d	0.00	0.00	0.85	0.88
Carga Total	3d	4.64	1.02	4.49	1.53
	4s	0.37	0.35	0.34	0.33
Carga neta no Fe (8-Total)		1.62		1.31	

a - Referidas a 1 elétron

TABELA 5.9 - Carga neta e população 3d e 4s para os aglomerados  $\text{FeS}_6^{8-}$ ,  $\text{FeS}_6^{9-}$  e  $\text{FeS}_6^{10-}$ . (referidas a 1 elétron)

	Carga neta Fe	População Eletrônica 3d	População Eletrônica 4s
$\text{FeS}_6^{-8}$ a	1.62	$3d\uparrow 4.64$ $3d\downarrow 1.02$	$4s\uparrow 0.37$ $4s\downarrow 0.35$
$\text{FeS}_6^{-8}$ b	1.31	$3d\uparrow 4.49$ $3d\downarrow 1.53$	$4s\uparrow 0.34$ $4s\downarrow 0.33$
$\text{FeS}_6^{-9}$ a	1.72	$3d\uparrow 4.76$ $3d\downarrow 0.82$	$4s\uparrow 0.36$ $4s\downarrow 0.34$
$\text{FeS}_6^{-9}$ b	1.56	$3d\uparrow 3.73$ $3d\downarrow 2.12$	$4s\uparrow 0.29$ $4s\downarrow 0.30$
$\text{FeS}_6^{-10}$ c	1.26	$3d^{6.02}$	$4s^{0.72}$
$\text{FeS}_6^{-10}$ d	1.28	$3d^{5.98}$	$4s^{0.74}$
$\text{FeS}_6^{-10}$ e	1.36	$3d\uparrow 5.00$ $3d\downarrow 1.04$	$4s\uparrow 0.31$ $4s\downarrow 0.29$
$\text{FeS}_6^{-10}$ f	1.34	$3d\uparrow 5.00$ $3d\downarrow 1.06$	$4s\uparrow 0.31$ $4s\downarrow 0.29$

a) Spin alto.

b) Spin baixo.

c) Spin baixo  $\ell$  até 1 no S.

d) Spin baixo  $\ell$  até 2 no S.

e) Spin alto  $\ell$  até 1 no S.

f) Spin alto  $\ell$  até 2 no S.

TABELA 5.10 - Densidade de spin  $\chi^a$  no núcleo de Fe e termo de contato de Fermi  $H_c$  para o aglomerado de spin alto  $FeS_6^{10-}$  e o íon livre  $Fe^{2+}$ .

	$\ell=2$ no S	$\ell=1$ no S		$Fe^{2+}$
$1a_{1g}$ (Fe 1s)	-0.76	-0.89	1s	-0.81
$3a_{1g}$ (Fe 2s)	-22.04	-22.67	2s	-23.31
$6a_{1g}$ (Fe 3s)	11.02	11.31	3s	+10.41
$7a_{1g}$	0.55	0.57		
$8a_{1g}$	4.27	4.29		
Total	-6.96	-7.39	Total	-13.71
HG (KG)	-293	-311	$H_c$ (KG)	-577

<sup>a</sup>  $\chi = 4\pi \sum_i ||u_{\uparrow}^i(0)|^2 - |u_{\downarrow}^i(0)|^2|$ , onde  $u^i$  é um orbital ocupado de simetria  $a_1$  ou um orbital atômico s. (u.a.)

TABELA 5.11 - Densidade de spin  $\chi^a$  no núcleo de Fe e termo de contato  $H_c$  para o aglomerado  $FeS_6^{9-}$  e o íon livre  $Fe^{3+}$ .

Spin alto $FeS_6^{9-}$		$Fe^{3+}$	
$1a_{1g}$ (Fe 1s)	-0.89	1s	-1.14
$3a_{1g}$ (Fe 2s)	-24.54	2s	-32.63
$6a_{1g}$ (Fe 3s)	12.63	3s	15.17
$7a_{1g}$	0.67		
$8a_{1g}$	5.10		
Total	-7.03	Total	-18.60
HG(KG)	-296	$H_c$ (KG)	-783
Spin baixo $FeS_6^{9-}$		$Fe^{3+}$	
$1a_{1g}$ (Fe 1s)	-0.38	1s	-0.00
$3a_{1g}$ (Fe 2s)	-8.48	2s	-6.56
$6a_{1g}$ (Fe 3s)	4.19	3s	+3.24
$7a_{1g}$	0.48		
$8a_{1g}$	2.87		
Total	-1.32	Total	-3.32
HG(KG)	-56	$H_c$ (KG)	-139

<sup>a</sup>  
 $\chi = 4\pi \sum_i ||u_{\uparrow}^i(0)|^2 - |u_{\downarrow}^i(0)|^2|$ , onde  $u^i$  é um orbital ocupado de simetria  $a_1$  ou um orbital atômico s. (u.a.)

TABELA 5.12 - Densidades de spin  $\chi^a$  no núcleo de Fe e termo de contato  $H_C$  para o aglomerado  $FeS_6^{8-}$  e íon livre  $Fe^{4+}$ .

Spin alto	$FeS_6^{8-}$		$Fe^{4+}$
$1a_{1g}$ (Fe 1s)	-0.76	1s	-1.04
$3a_{1g}$ (Fe 2s)	-22.41	2s	-29.13
$6a_{1g}$ (Fe 3s)	11.54	3s	14.76
$7a_{1g}$	0.67		
$8a_{1g}$	5.00		
Total	-5.96	Total	-15.41
HG(KG)	-251	$H_C$ (KG)	-648

Spin baixo	$FeS_6^{8-}$		
$1a_{1g}$ (Fe 1s)	-0.63	1s	-0.25
$3a_{1g}$ (Fe 2s)	-19.81	2s	-14.54
$6a_{1g}$ (Fe 3s)	10.24	3s	7.57
$7a_{1g}$	0.57		
$8a_{1g}$	4.22		
Total	-5.41	Total	-7.22
HG(KG)	-228	$H_C$ (KG)	-304

<sup>a</sup>  $\chi = 4\pi \sum_i ||u_{\uparrow}^i(0)|^2 - |u_{\downarrow}^i(0)|^2|$ , onde  $u^i$  é um orbital ocupado de simetria  $a_1$  ou um orbital atômico s. (u.a.)



TABELA 5.13 - Densidades eletrônicas<sup>a</sup>  $|\psi(0)|^2$  no núcleo do Fe para aglomerados  $\text{FeS}_6^{10-}$  de alto e baixo spin e o íon livre  $\text{Fe}^{2+}$ .

spin baixo	$\ell=2$ no S	$\ell=1$ no S		$\text{Fe}^{2+}$
$1a_{1g}$ (Fe 1s)	10754.36	10754.36	1s	10752.49
$3a_{1g}$ (Fe 2s)	980.45	980.41	2s	978.98
$6a_{1g}$ (Fe 3s)	141.93	141.79	3s	141.69
$7a_{1g}$	0.93	0.91		
$8a_{1g}$	3.30	3.10		
Total	11880.97	11880.57		11873.16
spin alto				
$1a_{1g}$ (Fe 1s)	10754.44	10754.49	1s	10752.46
$3a_{1g}$ (Fe 2s)	980.44	980.44	2s	979.06
$6a_{1g}$ (Fe 3s)	141.87	141.77	3s	141.41
$7a_{1g}$	0.50	0.50		
$8a_{1g}$	3.04	2.96		
Total	11880.29	11880.16		11872.93

<sup>a</sup>  $|\psi(0)|^2 = \sum_i |\psi_{\uparrow}^i(0)|^2 + |\psi_{\downarrow}^i(0)|^2$  . (u.a.)

TABELA 5.14 - Densidades eletrônicas<sup>a</sup>  $|\psi(0)|^2$  no núcleo Fe para o aglomerado  $\text{FeS}_6^{9-}$  e o íon livre  $\text{Fe}^{3+}$ .

Spin alto $\text{FeS}_6^{9-}$		Fe <sup>3+</sup>	
$1a_{1g}$ (Fe 1s)	10754.43	1s	10751.84
$3a_{1g}$ (Fe 2s)	980.41	2s	978.98
$6a_{1g}$ (Fe 3s)	142.22	3s	143.85
$7a_{1g}$	0.57		
$8a_{1g}$	3.45		
Total	11881.08		11874.67

Spin baixo $\text{FeS}_6^{9-}$			
$1a_{1g}$ (Fe 1s)	10754.50	1s	10752.19
$3a_{1g}$ (Fe 2s)	980.43	2s	978.88
$6a_{1g}$ (Fe 3s)	142.12	3s	144.28
$7a_{1g}$	0.48		
$8a_{1g}$	2.87		
Total	11880.40		11875.35

<sup>a</sup>  $|\psi(0)|^2 = \sum_i |\psi_{\uparrow}^i(0)|^2 + |\psi_{\downarrow}^i(0)|^2$ . (u.a.)

TABELA 5.15 - Densidades eletrônicas<sup>a</sup>  $|\psi(0)|^2$  no núcleo do Fe para o aglomerado  $\text{FeS}_6^{8-}$  e o íon livre  $\text{Fe}^{4+}$ .

Spin alto	$\text{FeS}_6^{8-}$		$\text{Fe}^{4+}$
$1a_{1g}$ (Fe 1s)	10754.42	1s	10751.76
$3a_{1g}$ (Fe 2s)	982.19	2s	978.99
$6a_{1g}$ (Fe 3s)	142.31	3s	147.73
$7a_{1g}$	0.59		
$8a_{1g}$	3.51		
Total	11883.02		11878.48

Spin baixo	$\text{FeS}_6^{8-}$		
$1a_{1g}$ (Fe 1s)	10754.41	1s	10751.74
$3a_{1g}$ (Fe 2s)	980.39	2s	978.91
$6a_{1g}$ (Fe 3s)	142.01	3s	147.97
$7a_{1g}$	0.53		
$8a_{1g}$	3.26		
Total	11880.60		11878.62

<sup>a</sup>  $|\psi(0)|^2 = \sum_i |\psi_{\uparrow}^i(0)|^2 + |\psi_{\downarrow}^i(0)|^2$  . (u.a.)

TABELA 5.16 - Contribuições 3s e 4s à densidade eletrônica  $|\psi(0)|^2$  para aglomerados e configurações de spin selecionados. (u.a.)

Aglomerado		Contribuição 3s	Contribuição 4s
FeS <sub>6</sub> <sup>10-</sup>	( $\lambda=2$ no S ) (singlete)	141.93	4.23
FeS <sub>6</sub> <sup>10-</sup>	( $\lambda=1$ no S ) (singlete)	141.79	4.01
FeS <sub>6</sub> <sup>10-</sup>	( $\lambda=2$ no S ) (quintuplete)	141.87	3.54
FeS <sub>6</sub> <sup>10-</sup>	( $\lambda=1$ no S ) (quintuplete)	141.77	3.46
FeS <sub>6</sub> <sup>9-</sup>	(sextuplete)	142.22	4.02
FeS <sub>6</sub> <sup>9-</sup>	(dublete)	142.12	3.35
FeS <sub>6</sub> <sup>8-</sup>	(quintuplete)	142.31	4.10
FeS <sub>6</sub> <sup>8-</sup>	(quintuplete)	142.01	3.79
Átomo Livre			
	3d <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup>	141.71	8.92
	3d <sup>6</sup>	141.41	
	3d <sup>5</sup> 4s <sup>2</sup>	143.63	13.22
	3d <sup>5</sup>	143.85	
	3d <sup>4</sup> 4s <sup>2</sup>	147.00	18.05
	3d <sup>4</sup>	147.73	

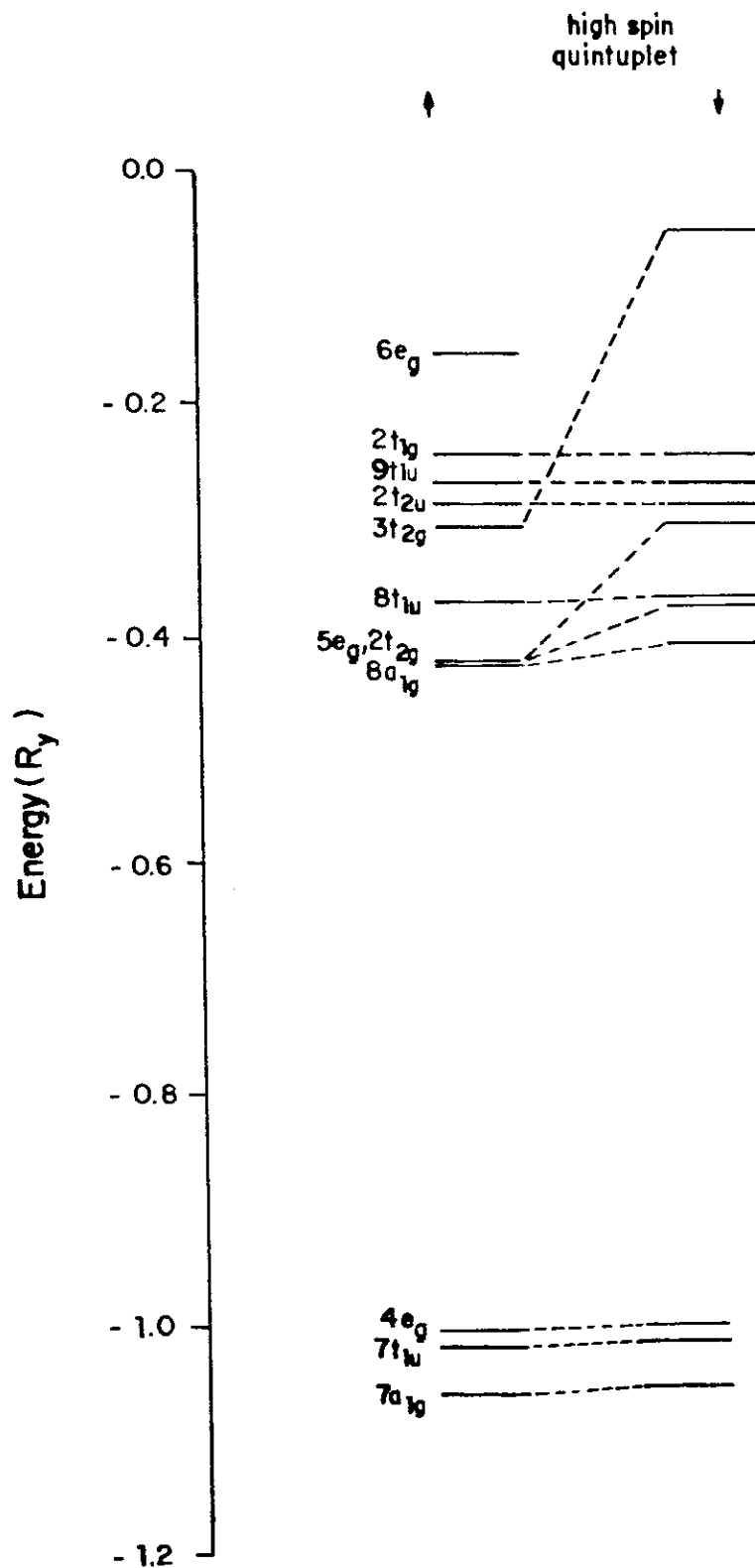


FIGURA 5.1 - Energias dos orbitais para o aglomerado  $\text{FeS}_6^{10-}$  (quintuplete).

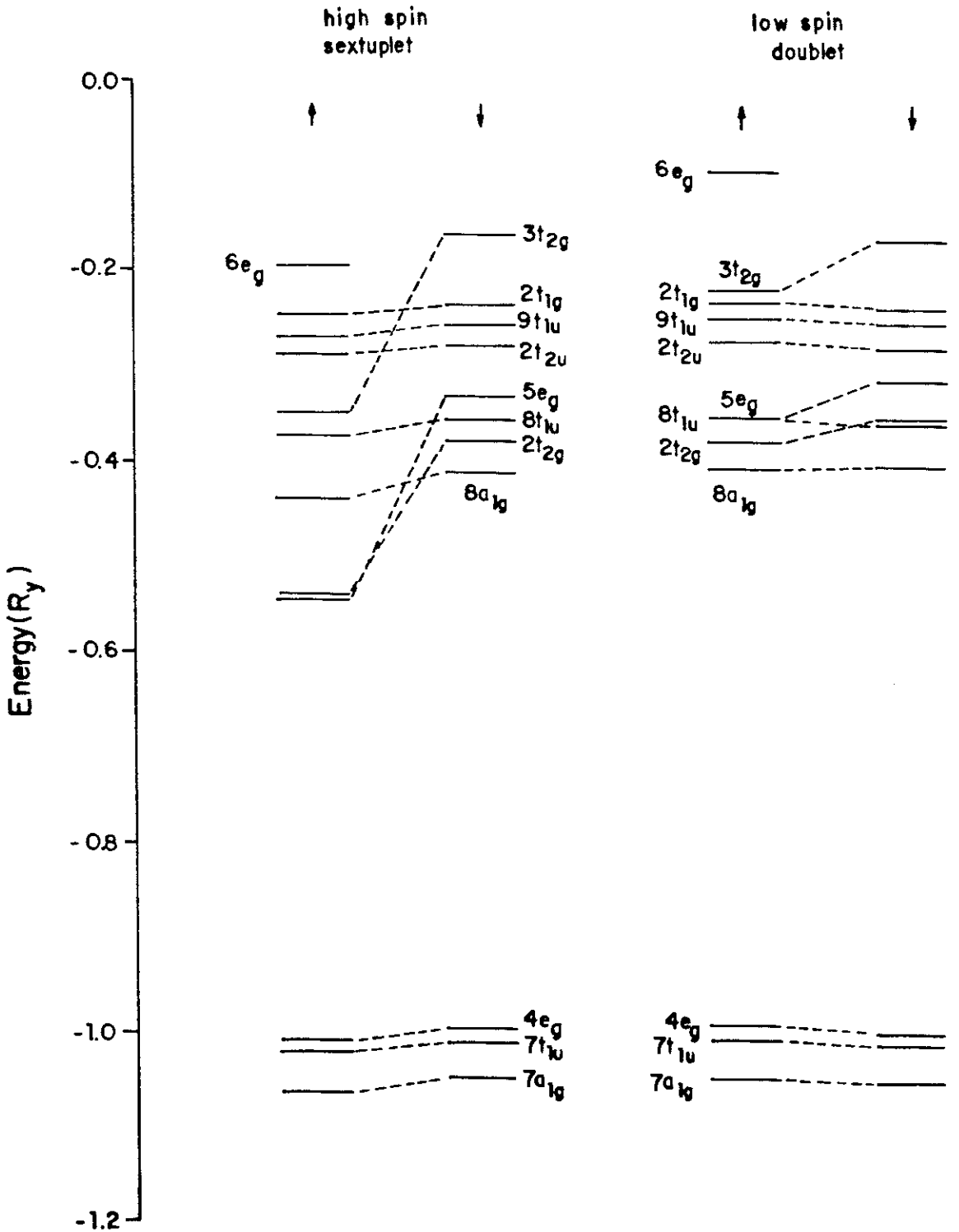


FIGURA 5.2 - Energias dos orbitais para os aglomerados  $\text{FeS}_6^{9-}$  (dubleto e sextupeto).

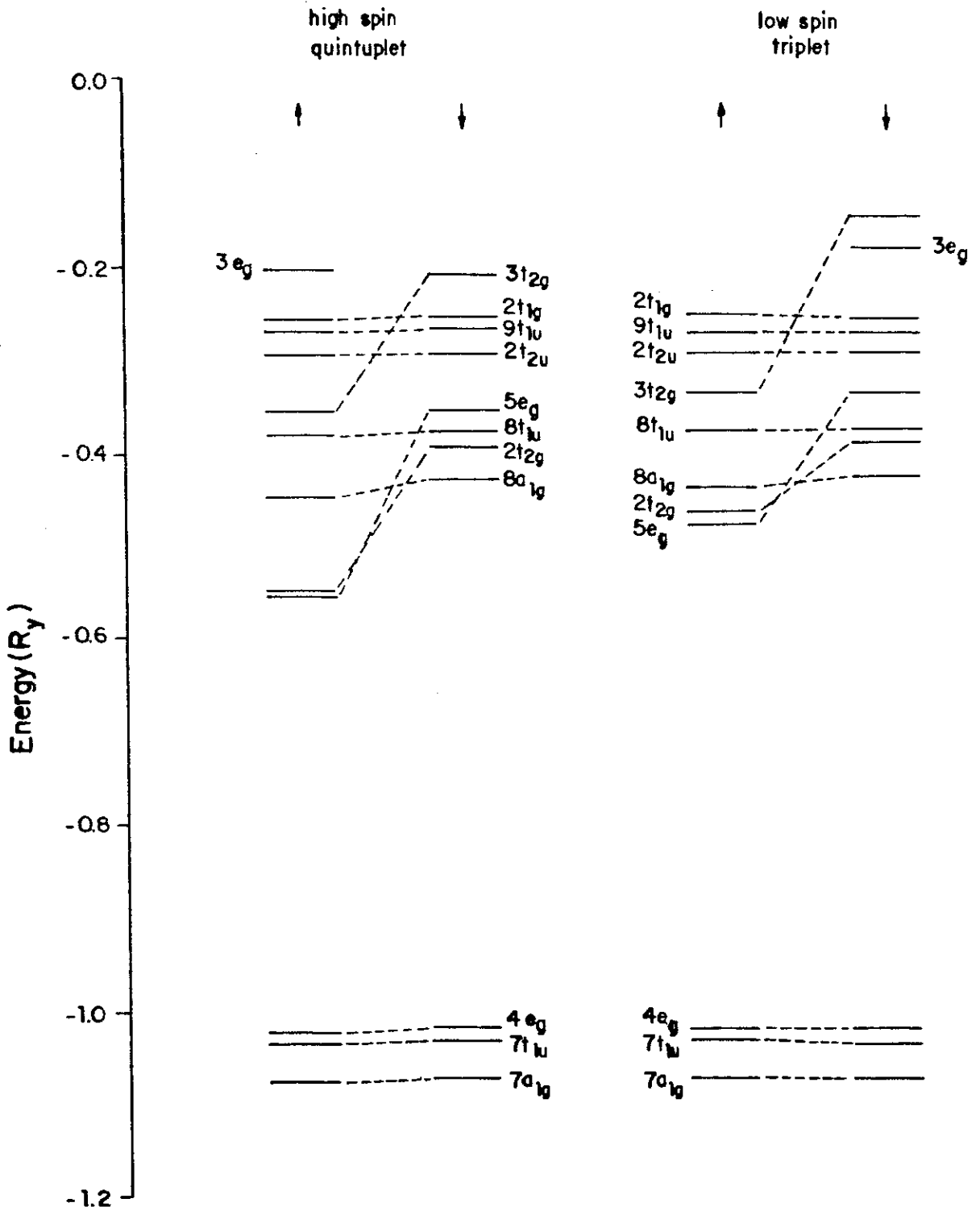


FIGURA 5.3 - Energias dos orbitais para os alomerados  $\text{FeS}_6^{8-}$  (triplete e quintuplete).

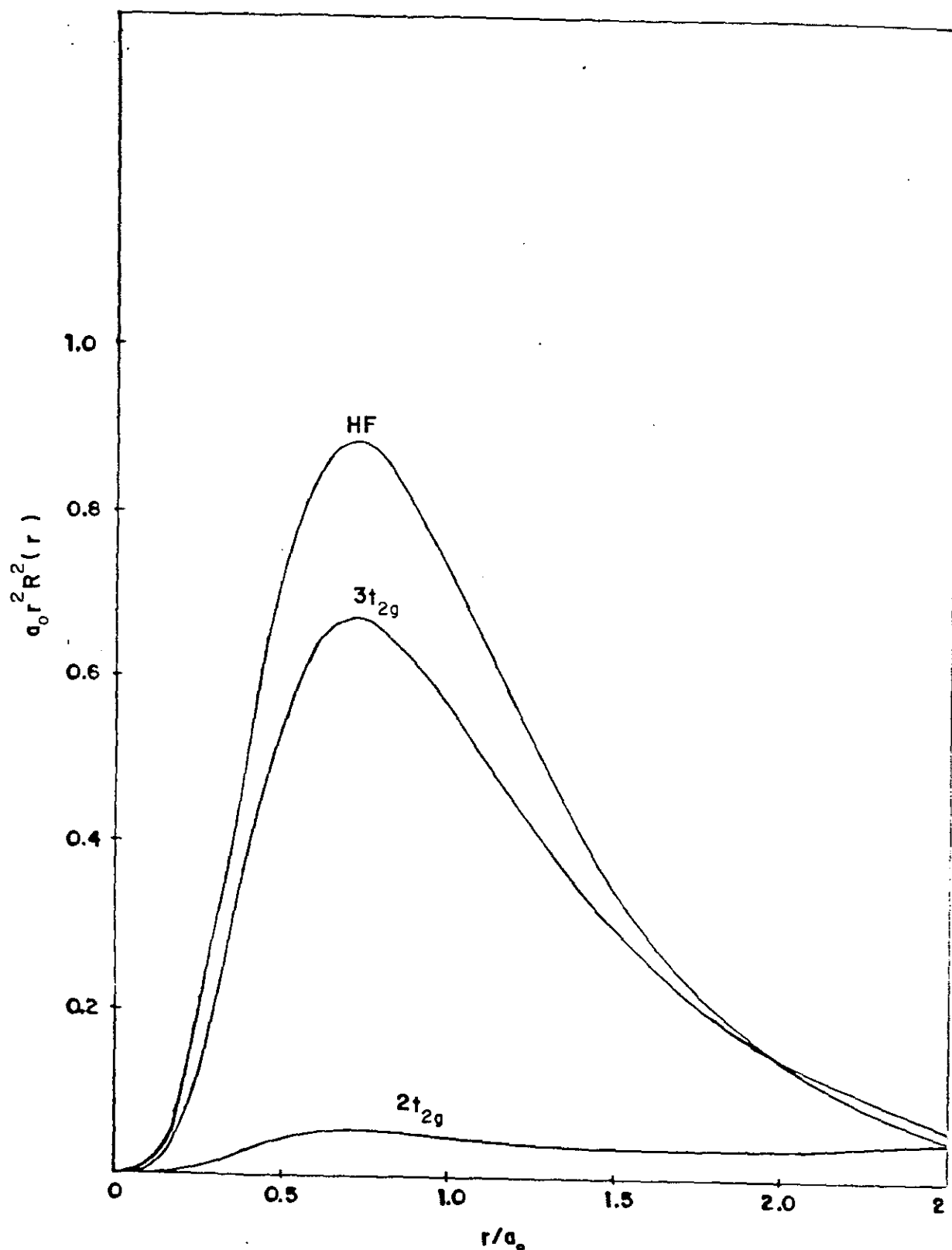


FIGURA 5.4 - Densidades radiais dos orbitais  $t_{2g}$  do aglomerado  $\text{FeS}_6^{10-}$  (singlete). A densidade do  $\text{Fe}^{2+}$  (singlete) HF $\alpha$  é dada por comparação.



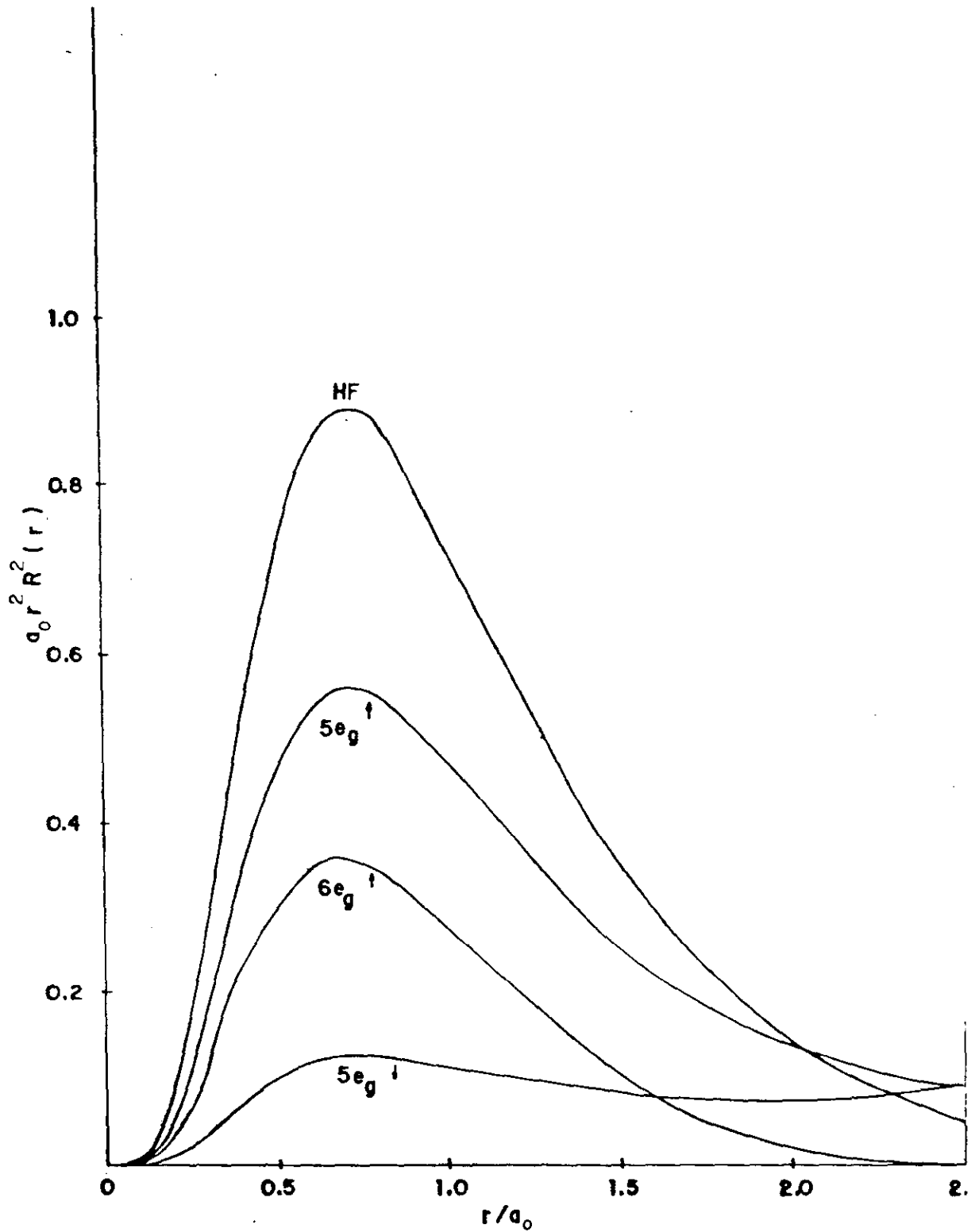


FIGURA 5.5 - Densidades radiais dos orbitais  $e_g$  para aglomerado  $\text{FeS}_6^{10-}$  (quintuplete). A densidade do  $\text{Fe}^{2+}$  (quintuplete)  $\text{HFX}\alpha$  é dada por comparação.

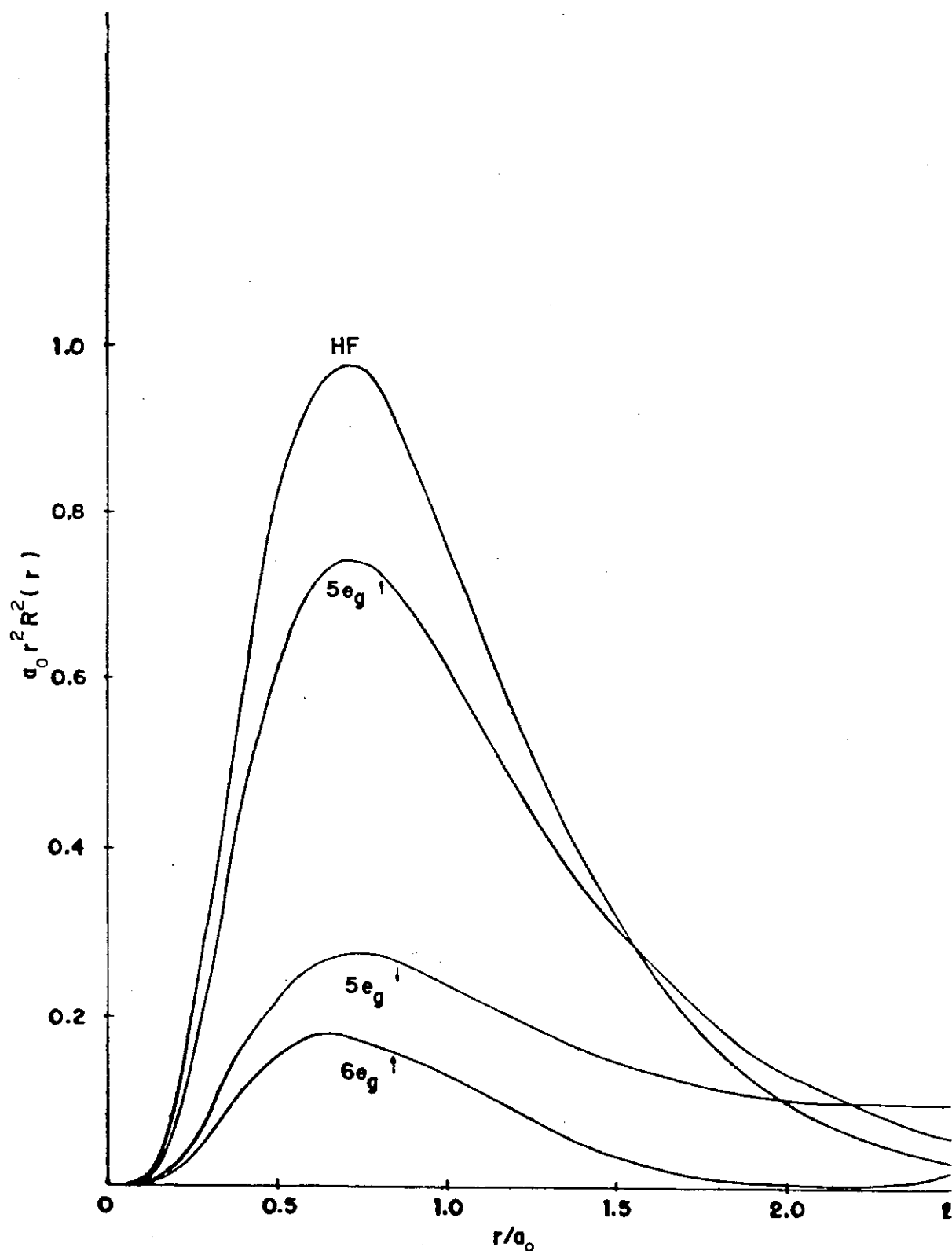


FIGURA 5.6 - Densidades radiais dos orbitais  $e_g$  para o aglomerado  $\text{FeS}_6^{9-}$  (sextupletto). A densidade do  $\text{Fe}^{3+}$  (sextupletto) HFX $\alpha$  é dada por comparação.

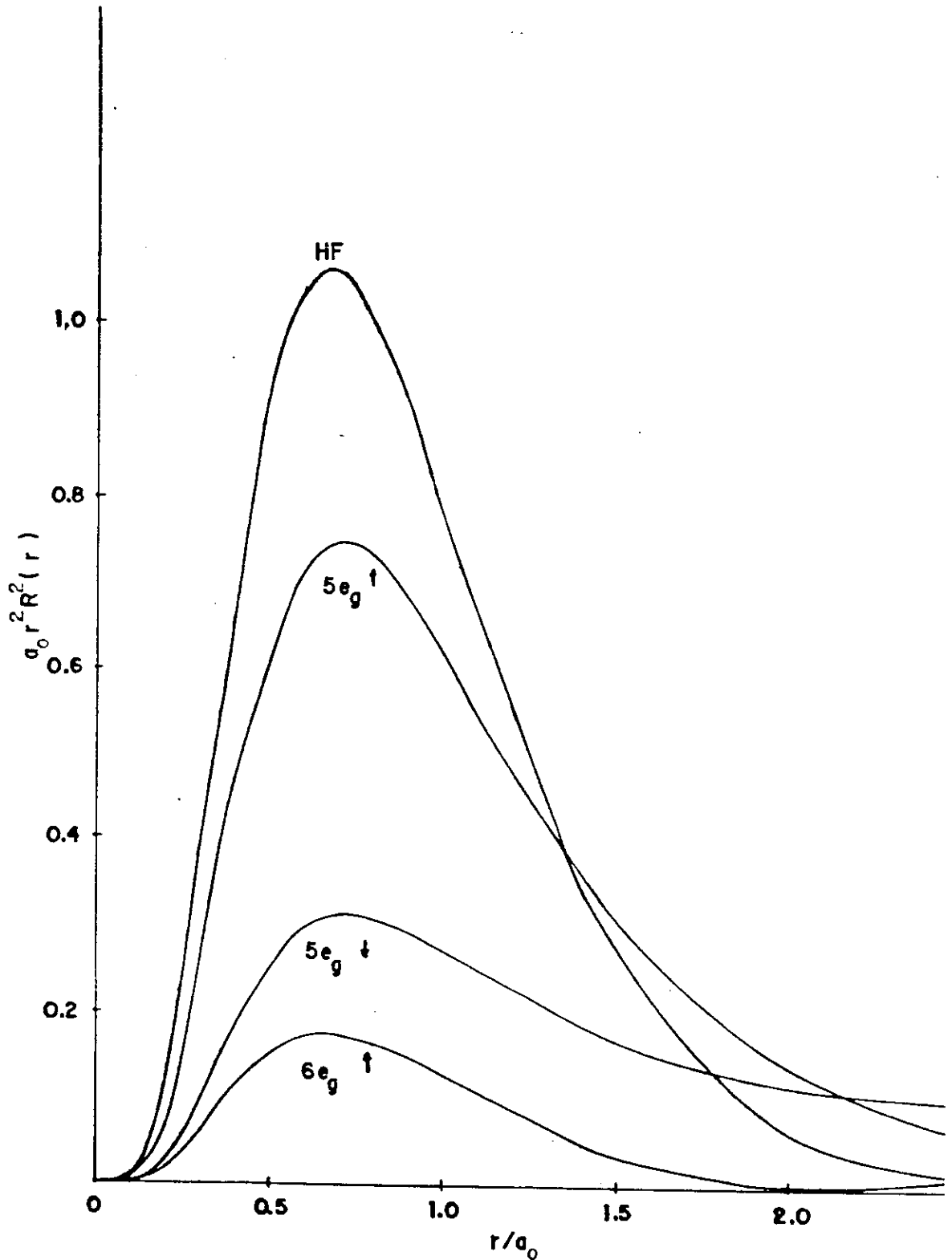


FIGURA 5.7 - Densidades radiais dos orbitais  $e_g$  para aglomera do  $\text{FeS}_6^{8-}$  (quintuplete). A densidade do  $\text{Fe}^{4+}$  (quintuplete) HFXa é dada por comparação.

## CONCLUSÕES

Os cálculos, usando o método de Espalhamento Múltiplo na aproximação  $X\alpha$  (EM- $X\alpha$ ), de densidades de carga, do spin e das populações atômicas nos aglomerados  $Fe^{1+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  e  $Fe^{+4}$  tetraedrais e octaedrais foram usados para interpretar as interações hiperfinas (o deslocamento isomérico (D.I.), o termo de contato de Fermi ( $H_c$ ), e o desdobramento quadrupolar (D.Q.)) de terminados experimentalmente pelo efeito Mössbauer. As conclusões principais foram:

- a) Em todos os aglomerados estudados observamos em comparação com os casos atômicos uma importante contribuição dos elétrons 3d e 4s que se originam da transferência de carga dos orbitais 3p do enxofre. Os elétrons 3d não contribuem diretamente à densidade de carga eletrônica no núcleo, mas eles afetam através do efeito de blindagem dos elétrons s diminuindo a densidade eletrônica no núcleo. Já os elétrons 4s contribuem diretamente à densidade de carga eletrônica no núcleo e os nossos cálculos indicam que a contribuição dos elétrons 4s foram maiores que os efeitos de blindagem dos elétrons 3d. Principalmente devido a esta contribuição 4s os nossos cálculos mostram em geral que a densidade de carga eletrônica no núcleo do Fe é maior que nos aglomerados dos sulfetos em comparação com os respectivos sistemas atômicos do Fe. Uma vez que o deslocamento isomérico é proporcional às densidades de cargas eletrônicas no núcleo e a constante de calibração do deslocamento isomérico  $\alpha$  é negativa para o  $Fe^{57}$ , um aumen

to nas densidades de cargas eletrônicas implica uma redução no deslocamento isomérico. Portanto, os nossos cálculos sugerem que os deslocamentos isoméricos nos sulfetos de ferro deveriam ser menores que nos sistemas de ferro mais iônicos, o que é confirmado experimentalmente.

- b) Em relação ao campo magnético hiperfino, estudamos os sulfetos tetraedrais e octaedrais com diferentes cargas e diferentes configurações do spin, o termo de contato de Fermi, que é proporcional à diferença entre spin  $\uparrow$  e spin  $\downarrow$  no núcleo. As diferenças principais no termo de contato de Fermi estudado nos sistemas atômicos e nos aglomerados se originam principalmente como no deslocamento isomérico através dos elétrons 3d e 4s transferidos para o íon do Fe pelos orbitais 3p do S. Os elétrons 4s ocasionam uma contribuição positiva ao campo hiperfino reduzindo o valor efetivo negativo total produzido pelos elétrons 1s, 2s e 3s. As mudanças principais quando comparamos com sistemas atômicos são observadas nos elétrons de valência 3s e 4s. Os elétrons do tipo 1s, 2s são pouco alterados. A mudança principal está nos elétrons 3s e os 4s pressupostamente desocupados nos sistemas atômicos. A contribuição das densidades do spin  $\uparrow$  é sempre maior que a densidade do spin  $\downarrow$ , resultando numa contribuição positiva ao termo do contato de Fermi. A transferência de aproximadamente 1,0 elétron 3d $\downarrow$  dos ligantes caracteriza hipoteticamente um potencial de troca atrativo para os elétrons 1s $\downarrow$ , 2s $\downarrow$ , 3s $\downarrow$  e 4s $\downarrow$ , e por isso, terão um efeito contrário nas densidades do spin no núcleo causado pelos elétrons 3d iniciais. Este efeito, no entanto, aparenta

ser de acordo com os nossos cálculos menos importante que a contribuição 4s. Os termos de contato de Fermi calculados foram comparados com os valores experimentais dos compostos correspondentes estudados pela espectroscopia Mössbauer, mostrando um bom acordo em cada caso.

c) Também foram usados os resultados de nossos cálculos do método EM-X $\alpha$  nos sulfetos de ferro tetraedrais e octaedrais para estudar o desdobramento quadrupolar observado pela espectroscopia Mössbauer, o qual é uma função do momento quadrupolar elétrico, o fator de Steinheimer e o gradiente do campo elétrico. Como para o Fe<sup>57</sup> o momento quadrupolar nuclear e o fator de Steinheimer são conhecidos precisamos então determinar a contribuição da valência ao gradiente do campo elétrico o qual é proporcional a  $\langle \frac{1}{r^3} \rangle$  e as populações dos orbitais. Usando a técnica de Larsson para determinar o número de elétrons em cada orbital e usando o valor teórico de  $\langle \frac{1}{r^3} \rangle$ , foi calculada a interação quadrupolar nos sulfetos tetraedrais e octaedrais e comparados com o valor experimental do FeS<sub>2</sub> (pirita) e o Fe<sup>1+</sup> no ZnS, podendo-se obter bom acordo entre teoria e experimento. Pode-se concluir que se os orbitais 3d responsáveis pelo gradiente do campo elétrico são igualmente populados resultará uma interação quadrupolar nula; no entanto, uma pequena assimetria na ocupação dos orbitais 3d, ainda na ordem de 0,09 elétrons pode resultar num valor significativo de desdobramento quadrupolar.

d) Também foram usados nossos cálculos do método EM-X $\alpha$  para interpretar os momentos magnéticos determinados pela medida

da susceptibilidade magnética em sistemas de sulfetos de ferro tetraedrais e octaedrais. No modelo mais simples o momento magnético do Fe considerando somente os spins dos elétrons seria diretamente proporcional ao número dos elétrons 3d não emparelhados. Usando a técnica de Larsson determinamos o número de elétrons 3d não emparelhados nos aglomerados tetraedrais e octaedrais. Com estes valores foi possível interpretar o número de elétrons 3d deduzidos pela susceptibilidade magnética para  $KFeS_2$  e a greigita ( $Fe_3S_4$ ). Assumindo uma configuração eletrônica iônica para o Fe não é possível compreender-se o valor experimental de elétrons desemparelhados nestes sulfetos. Nossos cálculos mostram que os elétrons 3d transferidos dos ligantes reduzem o número de elétrons desemparelhados e dá valores teóricos de excelente acordo com os valores experimentais.

e) Nosso estudo das funções e densidades radiais nos sulfetos tetraedrais e octaedrais do  $Fe^{+1}$ ,  $Fe^{+2}$ ,  $Fe^{+3}$  e  $Fe^{+4}$  de baixo e alto spin indicam que na esfera de Fe as funções radiais 3d ( $\epsilon$ ,  $\epsilon_g$ ,  $t_2$  e  $t_{2g}$  ocupados) tem uma forma quase atômica tipo 3d, seus valores máximos ficam na mesma região e elas não são delocalizadas com respeito ao máximo do 3d. As densidades radiais correspondentes a orbitais 3d desocupados e parcialmente cheios são também de tipo atômico e tem seu máximo na mesma região que as funções atômicas sugerindo significativa transferência de carga dos ligantes de S aos íons do Fe. Esta transferência de carga via blindagem efetiva e polarização de troca, afetam significativamente os parâmetros de interações hiperfinas. Observamos também que a densi

dade  $4s\uparrow$  no aglomerado é maior que a densidade  $4s\downarrow$ , o qual resulta numa substancial contribuição positiva ao termo de contato de Fermi causando então uma grande redução covalente do campo hiperfino. Os orbitais  $4s$  também fornecem a maior variação entre as densidades eletrônicas do íon livre e do aglomerado do núcleo do Fe. A camada de valência  $s$  tem uma densidade de carga menor no núcleo do que a camada interna  $s$ , no entanto, a camada de valência  $s$  produz maior variação na densidade quando a ionicidade aumenta, já que estando mais próxima à camada de valência "d", elas sentem esta variação na ionicidade (isto é, no número dos elétrons d) mais fortemente, e portanto, produz uma maior contribuição ao deslocamento isomérico. A adição do elétron "d" resulta na expansão da camada  $s$  mais externa devido ao aumento da blindagem externa do potencial nuclear. Os orbitais Fe  $3s$  e S  $3s$  são localizados nas esferas de ferro e enxofre respectivamente.

A grande estabilidade dos orbitais do Fe do tipo  $3d$  é notável nos aglomerados  $Fe^{1+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  e  $Fe^{4+}$  tetraedrais e octaedrais. Alguns autores sugerem a hipótese da expansão radial de orbitais  $3d$  nos compostos mais covalentes, enquanto outros autores são contrários à expansão de orbitais  $3d$ . Nosso trabalho sugere que as variações nos parâmetros hiperfinos dos sulfetos de ferro covalentes, causadas pelas expansões radiais de orbitais  $3d$  são menores que aquelas causadas pelo aumento de ocupação da camada  $3d$  e também sugere que nestes sulfetos o elétron delocalizado através do metal ligante pode explicar as dificuldades muitas ve



zes encontradas na pesquisa e propriedades físicas dos compostos, supostamente em estados de oxidação bem definidos.

f) Os resultados através do modelo Espalhamento Múltiplo na aproximação  $X\alpha$  nos sulfetos tetraedrais  $Fe^{1+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  e  $Fe^{4+}$  indicam um aumento substancial nas populações de elétrons 3d relativo ao íon livre mostrando forte covalência na ligação do ferro e o enxofre. Observamos, no entanto, uma tendência oposta no sulfeto instável de  $Fe^{1+}$  no qual aparenta haver um processo inverso da transferência de carga. Observamos também que as cargas do Fe calculadas aumentam na ordem em que aumenta a valência nos quatro sulfetos tetraedrais. Nota-se, no entanto, uma carga efetiva de aproximadamente 1,2 elétrons efetivos tanto no aglomerado  $FeS_4^{4-}$  como no aglomerado  $FeS_9^{5-}$ . A presença de um sulfeto tetravalente não é muito comum e aparentemente o elétron é doado de volta para o Fe reduzindo-se sua carga. Indo do  $Fe^{3+}$  para o  $Fe^{2+}$  um elétron é adicionado ao orbital predominantemente de Fe. Uma redução adicional do  $Fe^{2+}$  para o  $Fe^{1+}$  poderia significar um aumento de  $\sim 1,0$  elétron no orbital do Fe. No entanto os orbitais do tipo 3d estão parcialmente enterrados na banda de S 3p e o elétron adicional também pode ser doado ao orbital S3p desocupado e energeticamente favorável para poder recuperar o estado de carga mais estável do  $Fe^{2+}$ .

No caso dos sulfetos octaedrais, também observamos uma boa correlação das cargas líquidas calculadas usando a técnica de Larsson nos casos dos  $Fe^{2+}$  de baixo e alto spin, assim como do  $Fe^{3+}$  de alto spin. Observamos, no entanto, que

as configurações do  $\text{Fe}^{3+}$  baixo spin e  $\text{Fe}^{4+}$  baixo e alto spin são raramente encontradas. Para o  $\text{Fe}^{4+}$  alto spin octaedral obtém-se uma carga total no ferro que aparenta mais com a configuração do  $\text{Fe}^{3+}$  alto spin. Uma correspondência similar entre o  $\text{Fe}^{4+}$  baixo spin e o  $\text{Fe}^{2+}$  alto spin é observado. No caso do  $\text{Fe}^{3+}$  baixo spin obtém-se uma carga no Fe muito perto do valor do aglomerado alto spin. Os resultados sugerem que a presença do  $\text{Fe}^{4+}$  no sulfeto é muito pouco provável.

- g) No aglomerado do  $\text{Fe}^{3+}$  alto spin os níveis de energias calculados foram usados para interpretar as transições eletrônicas observadas no espectro ótico do alkali ditioferrato ( $\text{KFeS}_2$ ) mostrando bom acordo entre teoria e experimento. Tanto nos sistemas tetraedrais como octaedrais foi estimado teoricamente a valência do Fe a partir do conhecimento do deslocamento isomérico e algumas relações semi-empíricas. Obtém-se também bom acordo entre estas estimativas de valência e resultados do método Espalhamento Múltiplo na aproximação  $X\alpha$ . Nossas estimativas nos sistemas tetraedrais e octaedrais deram constante de calibração do deslocamento isomérico em bom acordo com os valores correntemente usados. A ocupação 4s determinada nos aglomerados também está de acordo com os valores deduzidos dos experimentos Mössbauer.

## BIBLIOGRAFIA

- (1)-C.A. Taft, D. Raj e J. Danon, Proceedings of the International Conference on Mössbauer Spectroscopy, Bendor, França, 1974, J. Phys. (Paris) Colloq., 35 (1974) C-6-241.
- (2)-C.A. Taft, D. Raj e J. Danon, J. Phys.Chem. Solids 36 (1975) 283.
- (3)-C.A. Taft, D. Raj e J. Danon, Rev. Mex.Fís. 25 (1976) 89.
- (4)-C.A. Taft, N.G. de Souza, S.F. da Cunha, H. Pollak e R. S. de Biasi, International Conference on the Applications of the Mossbauer Effect, Rumania (Bucharest), 1 (1977) 179.
- (5)-R. B. Scorzelli, C.A. Taft, J. Danon e V.K. Garg, J. Phys. C11 (1978) 1397.
- (6)-R.S. de Biasi e C.A. Taft, J. Mat. Sci. 13 (1978) 2274.
- (7)-C.A. Taft e M.A. de Paoli, Chem. Phys. Lett. 68 (1979) 94.
- (8)-C.A. Taft, S. F. Cunha, N.G. Souza e N.C. Furtado, J. Phys. Chem. Solids 41 (1980) 16.
- (9)-R.S. de Biasi, C.A. Taft e N.C. Furtado, J. Magn. and Magn. Mater. 21 (1980) 125.
- (10)-C.A. Taft e M. Braga, Phys. Rev. 21 (1980) 5802.
- (11)-T.P. Arsenio, P.H. Domingues e C.A. Taft, Phys. Status Solids B105, (1981) k 31.
- (12)-R.S. de Biasi, C.A. Taft e N.C. Furtado, J. Magn. and Magn. Mater. 23 (1981) 211.

- (13)-T.P. Arsenio, Z. Arguello, P.H. Domingues, N.C. Furtado e C.A. Taft, Phys. Status Solidi 110 (1982) K129.
- (14)-S.K. Lie e C.A. Taft, Chem. Phys. Lett. 89 (1982) 463.
- (15)-P.H. Domingues, T.P. Arsenio, N.C. Furtado e C.A. Taft, Phys. Status Solidi B14, (1982) K161.
- (16)-D.M. Cooper, D.P.E. Dickson, P.H. Domingues, G.P. Gupta, C. E. Johnson, M.F. Thomas, C.A. Taft e P.J. Walker, J. Mag. and Magn. Mater. 36 (1983) 171.
- (17)-S.K. Lie e C.A. Taft, Phys. Rev. B28 (1983) 7308.
- (18)-A. Mauger, M. Escorne, C.A. Taft, N.C. Furtado, Z.P. Arguello e T.P. Arsenio, Phys. Rev. B30 (1984) 5300.
- (19)-Z.P. Arguello, I. Jorriani, N.C. Furtado, T.P. Arsenio e C. A. Taft, J. Crystal. Growth, 67 (1984) 483.
- (20)-T.P. Arsenio e C.A. Taft, Notas de Física, CBPF - NF - 024/84.
- (21)-T.P. Arsenio e C.A. Taft, Notas de Física, CBPF-MO-005/85.
- (22)-P.H. Domingues, J.M. Neto, C.A. Taft, N.C. Furtado e T.P. Arsenio, Solid State Communications, 56 (1985) 193.
- (23)-R.S. de Biasi, C.A. Taft e N.C. Furtado, J. Mat. Sci., 5, (1986) 1191.
- (24)-R.S. de Biasi, C.A. Taft e N.C. Furtado, J. Mat. Sci. Zett. 6 (1987) 1185.
- (25)-I.L. Torriani, Z.P. Arguello, A.R. Freiria Filho e J. P. Suassuna e C.A. Taft, J. Mat. Sci. 23 (1988) 1068.

- (40)-A.C. Pavão, C.A. Taft, B.L. Hammond e W.A. Lester Jr., Phys. Rev. B40 (1989) 2879.
- (41)-P.R. Seidl, K.Z. Leal, J.G. R. Tostes, C.A. Taft, B.L. Hammond, e W.A. Lester Jr., Chem. Phys. Lett. 147 (1988) 373.
- (42)-M.N. Ramos, C.A. Taft, J.G.R. Tostes e W.A. Lester Jr., J. of Molecular Structure, 75 (1988) 303.
- (43)-J.G.R. Tostes, C.A. Taft, M.N. Ramos e W.A. Lester Jr., Int. J. of Quantum Chem. 34 (1988) 85.
- (44)-J.W.M. de Carneiro, P.R. Seidl, J.G.R. Tostes e C.A. Taft, J. of Mol. Struct. 152, (1989) 2811.
- (45)-J.G.R. Tostes, C.A. Taft e M.N. Ramos, J. Phys. Chem. 91, (1987) 31.
- (46)-B.L. Hammond, W.A. Lester Jr., M. Braga e C.A. Taft, Phys. Rev B (em vias de publicação).
- (47)-R. Hoffmann, Solids and Surfaces, a Chemist's view of bonding in extended Structures, VCH Publishers, In. (1988).
- (48)-John. C. Slater, J. Chem. Phys., 43 (1965) 5228; IBID, Adv. Quantum Chem., 6 (1972) 1.
- (49)-K.H. Johnson, J. Chem. Phys., 45 (1966) 3085; IBID, Int. J. Quantum Chem., 15 (1967) 361.
- (50)-F.C. Smith Jr. e K.H. Johnson, Phys. Rev. Lett. 22 (1969) 1168,
- (51)-J.C. Slater e K.H. Johnson, Phys. Rev. B5 (1972) 2598.
- (52)-K.H. Johnson e F.C. Smith Jr, Phys. Rev. B5 (1972).

- (53)-K.H. Johnson; Adv. Quantum Chem., 7 (1973) 143.
- (54)-J.C. Slater, "Quantum Theory of Molecules and Solids".vol 4, McGraw-Hill, New York (1974).
- (55)-E.L. Albuquerque e L.E. Oliveira, "O Método do Espalhamento Múltiplo", Departamento de Física da PUC/RJ.(publicação interna - 1975).
- (56)-S.K. Lie, C.A. Taft e J.R. Leite, "O Modelo de Espalhamento Múltiplo  $X\alpha$ ", Monografia CBPF-M.O. 003/87.
- (57)-J. Korrynga, Physica 13 (1947) 392.
- (58)-W. Kohn e N.Rostoker, Phys. Rev. 94 (1954) 1111.
- (59)-V.I. Goldanskii e R.H. Herber, "Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy", Academic Press, New York and London (1968).
- (60)-V.G. Bhide, Mössbauer Effect and it's Applications, McGraw Hill Publishing Co., New Delhi (1973).
- (61)-H. Frauenfelder, The Mössbauer Effect, W.A. Benjamin, Inc., New York (1963),
- (62)-G.K. Wertheim, Mössbauer Effect: Principles and Applications, Academic Press, New York and London (1964).
- (63)-G.M. Bancroft, Mössbauer Spectroscopy. An Introduction for Inorganic Chemist and Geochemists, Mc Graw Hill London, (1973).
- (64)-J.Danon in "Applications of Mössbauer Effect in Chemistry and Solid State Physics", IAEA, Vienna, 1966, pag. 89.

- (65)-A.J. Freeman e R.B. Frankel (Eds.), *Hyperfine Interactions*, Academic Press, New York, 1967.
- (66)-V.I. Goldanskii (Ed.), *"Applications of Mössbauer Effect"*, Gordon & Breach, New York, USA, (1985).
- (67)-R.H. Herber (Ed.), *Chemical Mössbauer Spectroscopy*, Plenum Press, New York (1984).
- (68)-I.J. Gruverman e C.W. Seidl (Eds.), *Mössbauer Effect Methodology*, vol. 1-10 (IF/Plenum New York) (1965-1976).
- (69) -T.P. Arsenio, C.A. Jaft e V.K. Garg, "Interações Hiperfinas Detectadas pela Espectroscopia Mössbauer", Monografia CBPF MO-005/83.
- (70)-C.P. Slichter, *Principles of Magnetic Resonance*, Harper and Row, N. York, Evanston and London and John Weather Hill, Inc. Tokyo (1963).
- (71) -R. Sternheim, *Phys. Rev.* 84. (1951) 244; 86 (1952) 316; 95 (1954) 738; 80 (1950) 102.
- (72)-E.R. Davidson, *J. Chem. Phys.* 46 (1967) 3320,
- (73)-P.O. Lowdin, *Phys. Rev.* 97 (1955) 1974.
- (74) -G. Larsson e M. Braga, *Int. J. Quantum Chem.* 15 (1979) 1; M. Braga, S. Larsson e J.R. Leite, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 3867; D. Guenzburger, B. Maffeo e S. Larsson 12 (1977) 383.
- (75) -J. B. Diamond, *Chem. Phys. Lett.*, 20 (1973) 63.
- (76) -A. Tinkhan, *Group Theory and Quantum Mechanics* (Mc Graw-Hill, N. York, 1964).

- (77)-Hoggins e Steinfink, Inorg. Chem. 15 (1976) 1682.
- (78)-C. Garcin, P. IMbert, G. Jéhanno, A. Gerard e J. Danon, J. Phys. Chem. Solids, 41 (1980) 969.
- (79)-K. Schwarz, Phys. Rev. B5 (1972) 2466.
- (80)-M.L. de Siqueira, S. Larsson e J.W.D. Cannoly, J. Phys. Chem. Solids 36 (1975) 1419.
- (81)-W.M.Reiff, I.E. Grey, A. Fan, Z. Eliezer e H. Steinfink, J. Solid State Chem. 13 (1975) 32; J. T. Lemley, J.M. Jenks, J.T. Hoggins, Z. Eliezer e H. Steinfink, J. Solid State Chem. 16 (1976) 117.
- (82)-J. Vauzhan, J.A. Tossel e K.H. Johnson, Geogechim. Cosmochim. Acta 88 (1974) 993; J.A. Tossel, J. Chem. Phys. 66 (1977) 5712; D.J. Vaughan, J.A. Tossel e K.H. Johnson, An. Mineral 53 (1974) 319; M.L. de Siqueira e S. Larsson, Chem. Phys. Lett. 32 (1975) 359; D.J Vaughan e J.R. Craig, Mineral Chemistry of Metal Sulfides (Cambridge University Press, N.York, 1978).
- (83)-M. Eibschütz, S. Shtrikman e Y. Tenenbaum, Physics Lett. 24A, (1967) 563; M.R. Spender e A.H. Morrish, Canadian J. of Physics, 50 (1972) 1125.
- (84)-G. Shirane, D.E. Cox e S.J. Pickart, J. Appl. Phys. 35 (1964) 954.
- (85)-J. Chappert, R. B. Frankel, A. Misetich e N.A. Blum, Phys. Rev. 179 (1969) 578.



- (86)-J. Danon, "IAEA Panel on the Application of the Mössbauer Effect in Chemistry and Solid State Physics" (International Atomic Energy Agency, Vienna, 1966), p. 89.
- (87)-H. Miklitz e P.H. Barrett, Phys. Rev. Lett 28, (1972), 1547.
- (88)-S.L. Finklea III, LeConte Calhey e E.L. Alma, Acta Crystallogr. A32, (1976) 529.
- (89)-Y. Kazony, Phys. Rev. 188 (1969) 591.
- (90)-R.G. Burns e D.J. Vaughan, Amer. Mineral., 55 (1970) 1576.
- (91)-A. Kjekshus e D.G. Nicholson, Acta Chemica Scandinavica, 25 (1971) 866.
- (92)-M.R. Spender, J.M.D. Coey e A.H. Morrish, Can, J. Phys. 50 (1972) 2313.
- (93)-J.M.D. Coey, M.R. Spender e A.H. Morrish, Solid State Commun. 18 (1970) 1605.
- (94)-H.H. Wickman e A.M. Tronzzolo, Inorg. Chem. 7 (1968) 63.
- (95)-D. Niarchos e D. Cebrides, Chem. Phys. 41 (1979) 97.
- (96)-E.K.Li, K.H. Johnson, D.E. Eastman e J.L. Freeout, Phys. Rev. Lett. 32 (1974) 470.
- (97)-J.A. Tossel, J. Chem. Phys. 66 (1977) 5712.
- (98)-S. Lauer, A. X. Trautwein e F.E. Harris, Phys. Rev. B29 (1984) 6774.
- (99)-J.A. Morice, L.V.C. Rees e D.T. Rickard, J. Inorg. Nucl. Chem. 31, 3797 (1969).

(100)-L. Pauling, "The Nature of the Chemical Bond" (Cornell Univ. Press, 3rd ed. New York) (1960).

(101)-D.J. Vaughan e M.S. Riotout, J. Inorg. Nucle. Chem. 33 (1971) 741.

(102)-J.B. Goodenough e C.A. Fatseas, J. Solid State Chem. 41 (1982) 1.