

2

A Teoria de Orbitais Moleculares

2.1 A Equação de Schroedinger

De acordo com a mecânica clássica de Hamilton, um sistema de partículas interagentes tem energia total :

$$T + V = E$$

A mecânica quântica de Erwin Schroedinger propõe a substituição das energias cinética e potencial por seus operadores : $T = p^2/2m$ onde $p = i\hbar\nabla$ sendo V proporcional à r^{-1} .

Assim, a Hamiltoniana total H^{TOTAL} , independente do tempo para um sistema contendo n elétrons e N núcleos se escreve (no Sistema Internacional de Unidades) :

$$\sum_{A=1}^N \frac{-\hbar^2}{2M_A} \nabla_A^2 + \sum_{i=1}^n \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \sum_{A<B} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} Z_A Z_B r_{AB}^{-1} - \sum_A \sum_i \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} Z_A r_{Ai}^{-1} + \sum_{i<j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} r_{ij}^{-1} \quad (2.1)$$

Aqui, M_A é a massa do núcleo A; m e e a massa e carga eletrônicas ; $Z_A e$ é a carga nuclear, e r_{ij} a distância entre as partículas i e j . As somas envolvendo índices maiúsculos são sobre os núcleos atômicos e os índices minúsculos sobre os elétrons.

A equação de Schrodinger para este sistema se escreve:

$$\begin{aligned} H^{TOTAL} (1, 2, \dots, N; 1, 2, \dots, n) \Psi(1, 2, \dots, N; 1, 2, \dots, n) \\ = E(1, 2, \dots, N; 1, 2, \dots, n) \Psi(1, 2, \dots, N; 1, 2, \dots, n) \end{aligned} \quad (2.2)$$

onde Ψ é agora uma auto-função para *todas* as partículas, e E é a energia total do sistema. Uma vez que cada partícula tem sua trajetória descrita no R^3 - esta é uma equação diferencial parcial com $3n+3N$ variáveis.

2.2 A Aproximação de Born-Oppenheimer

Este procedimento consiste em considerar uma separação do problema em duas partes; a saber : o movimento dos elétrons e o movimento dos núcleos. Isto é justificado, uma vez que tendo massa muito maior, os núcleos se movem mais lentamente, e não seria um exagero, considerar um "instantâneo" do sistema, com os núcleos fixos enquanto os elétrons passeiam em volta.

Assim o primeiro termo na equação 2.1 é desconsiderado, enquanto o somatório duplo em A e B pode ser considerado uma constante de energia que deve ser adicionada à energia total do sistema. Definimos desta forma o operador hamiltoniano eletrônico e a energia total do sistema para uma dada configuração nuclear :

$$H^{el} = \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 + \sum_A \sum_i \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} Z_A r_{Ai}^{-1} + \sum_{i<j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} r_{ij}^{-1} \quad (2.3)$$

$$E = \epsilon + \sum_{A<B} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} Z_A Z_B r_{AB}^{-1} \quad (2.4)$$

onde ϵ é a energia eletrônica e o segundo termo na equação 2.4 é a energia eletrostática de repulsão nuclear.

Ao lidarmos com tais equações em mecânica quântica, é conveniente introduzir-se um sistema de unidades apropriado às dimensões atômicas : o sistema atômico de unidades. Neste sistema o operador hamiltoniano eletrônico se reduz a :

$$H^{el} = - \sum_i \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_A \sum_i Z_A r_{Ai}^{-1} + \sum_{i<j} r_{ij}^{-1} \quad (2.5)$$

A função de onda deve satisfazer à equação de Schroedinger

$$H^{el}(1, 2, \dots, n)\Psi^{el}(1, 2, \dots, n) = \epsilon\Psi^{el}(1, 2, \dots, n) \quad (2.6)$$

2.3 O Modelo do Elétron Independente

A equação 2.5 poderia ser separável não fosse pelo último termo que contabiliza a interação entre os elétrons. O método de Hückel estendido usa

a aproximação do elétron independente que consiste em ignorar este termo de interação. Discutiremos mais adiante os efeitos desta aproximação que conduz a hamiltoniana a sua forma mais simples :

$$H^{el} = \sum_{i=1}^n \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{r_{Ai}} \right] \quad (2.7)$$

Assim pode-se procurar por soluções para a função de onda multi-eletrônica na forma de um produto de funções cada uma dependente somente das coordenadas de um único elétron [16] :

$$\Psi(1, 2, \dots, n) = \psi_1(1)\psi_2(2)\dots\psi_n(n)$$

Tais funções ψ_i são denominadas *orbitais* e o lado direito da equação acima é conhecido como *produto de Hartree*. Da teoria de probabilidades elementar, esta situação acontece somente quando os eventos associados com cada uma das probabilidades ψ_i^2 são independentes dos demais.

Uma característica muito importante de funções de onda multi-eletrônicas é a necessidade de que sejam anti-simétricas. Uma vez que elétrons são partículas indistinguíveis, nenhuma propriedade física do sistema pode ser afetada pela troca de rótulos de quaisquer dois elétrons. Além disso a condição de serem férmions impõe que a cada permutação de quaisquer dois elétrons, a função de onda total deve mudar de sinal. Matematicamente :

$$\Psi^{el}(1, 2, \dots, p, q, \dots, n) = -\Psi^{el}(1, 2, \dots, q, p, \dots, n)$$

Slater [16] propôs uma forma engenhosa de se construir uma função deste tipo, baseada nas propriedades dos determinantes de matriz, escrevendo a função de onda como uma combinação de produtos de Hartree ¹ como abaixo:

¹as barras acima dos orbitais indicam spin negativo.

$$\Psi^{el}(1, 2, \dots, n) = \frac{1}{\sqrt{2n!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \bar{\psi}_1(1) & \psi_2(1) & \bar{\psi}_2(1) & \dots & \psi_n(1) & \bar{\psi}_n(1) \\ \psi_1(2) & \bar{\psi}_1(2) & \psi_2(2) & \bar{\psi}_2(2) & \dots & \psi_n(2) & \bar{\psi}_n(2) \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \dots & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \dots & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \dots & \cdot & \cdot \\ \psi_1(2n) & \bar{\psi}_1(2n) & \psi_2(2n) & \bar{\psi}_2(2n) & \dots & \psi_n(2n) & \bar{\psi}_n(2n) \end{vmatrix}$$

Todas estas considerações possibilitam transformar uma equação diferencial de n partículas em n equações separadas, cada uma relacionada a uma única partícula. Reescreve-se a eq. 2.7 :

$$H^{el} = \sum_{i=1}^n H_i \quad (2.8)$$

onde :

$$H_i = H = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{r_A} \quad (2.9)$$

De modo que, após efetuar a separação de variáveis, obtém-se :

$$H\psi(\vec{r}) = \epsilon\psi(\vec{r}) \quad (2.10)$$

2.4 O Método Variacional

Uma vez que não existe solução exata para a equação 2.10 é necessário usarmos métodos aproximativos. Neste trabalho adota-se o método variacional, em que se baseia a teoria de Hückel estendido. Este método em sua forma exata é equivalente à solução da equação diferencial e tem a vantagem de fornecer soluções também na forma de funções de onda aproximadas.

Em sua forma exata, o princípio variacional se expressa como abaixo:

$$\delta\epsilon = \delta \langle \Psi | H | \Psi \rangle = 0 \quad (2.11)$$

uma vez que as soluções da equação de Schroedinger fornecem valores estacionários da energia. A aproximação consiste em usar uma função tentativa com parâmetros ajustáveis.

2.5 Combinação Linear de Orbitais Atômicos

Para um sistema molecular, usamos a aproximação da combinação linear de orbitais atômicos (LCAO) que consiste em expandir a ψ_i de 2.10 numa base de orbitais atômicos ϕ_μ .

$$\psi_i = \sum_{\mu} c_{\mu i} \phi_{\mu} \quad (2.12)$$

Neste caso, os parâmetros ajustáveis são os coeficientes da expansão.

2.6 As Equações de Roothaan

De acordo o exposto, a energia total da molécula é dada pela equação :

$$\epsilon_i = \frac{\langle \sum_{\mu} c_{\mu i} \phi_{\mu} | H | \sum_{\nu} c_{\nu i} \phi_{\nu} \rangle}{\langle \sum_{\mu} c_{\mu i} \phi_{\mu} | \sum_{\nu} c_{\nu i} \phi_{\nu} \rangle} = \frac{\sum_{\mu\nu} c_{\mu i} c_{\nu i} H_{\mu\nu}}{\sum_{\mu\nu} c_{\mu i} c_{\nu i} S_{\mu\nu}} \quad (2.13)$$

onde

$$H_{\mu\nu} = \langle \phi_{\mu} | H | \phi_{\nu} \rangle$$

e

$$S_{\mu\nu} = \langle \phi_{\mu} | \phi_{\nu} \rangle$$

Em seguida minimiza-se a energia 2.13 em relação aos coeficientes. Isto leva a :

$$\delta\epsilon(c_1, c_2, \dots) = \sum_i \frac{\delta\epsilon}{\delta c_i} \delta c_i = 0 \quad (2.14)$$

Para um coeficiente $c_{\kappa i}$ arbitrário o uso de 2.14 leva 2.13 em :

$$\sum_{\mu} (H_{\kappa\mu} - \epsilon_i S_{\kappa\mu}) c_{\mu i} = 0 \quad (2.15)$$

lembrando-se que $H_{\kappa\mu} = H_{\mu\kappa}$ e $S_{\kappa\mu} = S_{\mu\kappa}$. A equação acima deve ser satisfeita para $\kappa=1,2,\dots,m$, onde m é a dimensão da base escolhida que, juntamente com a condição de normalização

$$\langle \psi_i | \psi_i \rangle = \sum_{\mu\nu} c_{\mu i} S_{\mu\nu} c_{\nu i} = 1$$

fornecem o conjunto de coeficientes $c_{\mu i}$.

As equações 2.15 (um sistema linear de equações de dimensão m) foram obtidas originalmente e independentemente por Hall[17] e Roothaan[18], são conhecidas por *equações de Roothaan* e podem ser escritas em forma matricial:

$$[\mathbf{H} - \epsilon\mathbf{S}]c = 0$$

A condição para soluções não triviais da equação acima é que :

$$|\mathbf{H} - \epsilon\mathbf{S}| = 0$$

conhecida como *equação secular*, que, quando desenvolvida, dá origem a uma equação de grau m , possuindo portanto m raízes que são os autovalores de H_i .

A cada autovalor corresponde um conjunto de coeficientes $c_{\mu i}$ que definem a auto-função correspondente ψ_i .

Como a hamiltoniana H_i representa a interação de 1 elétron com N núcleos, essa auto-função é denominada orbital molecular.

2.7 O Método de Hückel Estendido

2.7.1 O Método de Hückel

Em verdade, o procedimento descrito acima parece ser trivial, e parece também que à esta altura estamos aptos a realizar todos os cálculos necessários. Porém, os elementos de matriz da equação (2.15) não podem ser trivialmente obtidos.

Hückel enquanto estudava moléculas aromáticas[19] propôs a substituição dos elementos de matriz H por parâmetros empíricos, e considerando somente os orbitais π obteve soluções de grande elegância e concisão. Embora extremamente simples do ponto de concepção teórico formal, foi capaz de descrever importantes propriedades químicas dessas moléculas obtendo por isso enorme popularidade.

No método de Hückel a base atômica é constituída pelos orbitais π , um orbital atômico por átomo, sendo então a base da mesma dimensão do número de átomos do sistema. Os elementos de matriz diagonais são dados por um parâmetro α e os elementos não diagonais são nulos com exceção dos pares de orbitais vizinhos, quando $H_{\mu\kappa} = \beta$, um termo de ligação. A matriz recobrimento é a matriz identidade, e esta aproximação é chamada recobrimento nulo.

2.7.2 O Método de Hückel Estendido - eHT

Neste método proposto por Roald Hoffmann [20] em 1963, considera-se mais de um orbital atômico por átomo. Esta base, conhecida como base de valência, exclui somente os orbitais atômicos do caroço como por exemplo o nível 1s para o átomo de carbono ². Esta é a mudança mais significativa em relação ao método de Hückel. Em seguida observa-se que neste método, nenhum elemento de recobrimento da matriz S é ignorado, mesmo levando-se em conta que os recobrimentos se aproximam de zero com o aumento da distância entre o par de orbitais atômicos. No método eHT assim como no método de Hückel simples o nível de Fermi é definido como sendo o último orbital ocupado.

Os Orbitais de Slater

A solução da equação de Schroedinger para átomos hidrogenóides pode ser escrita na forma :

$$\phi_{nlm} = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \phi)$$

com r, θ, ϕ sendo as coordenadas esféricas centradas no átomo. As soluções R_{nl} e Y_{lm} são respectivamente os polinômios de Laguerre associados e os harmônicos esféricos. Com estas funções chamadas hidrogenóides algumas integrais podem se mostrar muito difícil de serem resolvidas. A limitação se encontra em estabelecer os nodos da parte radial.

Slater propôs uma forma analítica mais simples, sem nodos, e que são conhecidas como *orbitais de Slater*. Esta aproximação analítica é moldada

²outras bases podem ser definidas. *base mínima*, *base estendida* ou *base completa* veja referência[16] para maiores detalhes.

por uma função exponencial decrescente ³.

$$R_{nl}(r) = (2\zeta)^{n+\frac{1}{2}} [(2n)!]^{-\frac{1}{2}} r^{n-1} \exp(-\zeta r) \quad (2.16)$$

que são funções do parâmetro $\zeta = (Z - s)/n^*$, onde s é uma constante de blindagem e n^* um número quântico principal efetivo. O método eHT usa também argumentos empíricos para definir ζ .

Abaixo estão apresentadas explicitamente as funções radiais, para os três primeiros números quânticos principais.

$$\begin{aligned} R_{1s}(r) &= 2\zeta^{\frac{3}{2}} \exp(-\zeta r) \\ R_{2s}(r) = R_{2p}(r) &= \left(\frac{4\zeta^5}{3}\right)^{\frac{1}{2}} r \exp(-\zeta r) \\ R_{3s}(r) = R_{3p}(r) &= \left(\frac{16\zeta^7}{15}\right)^{\frac{1}{2}} r^2 \exp(-\zeta r) \\ R_{3d}(r) &= c_1 \left(\frac{16\zeta_1^7}{15}\right)^{\frac{1}{2}} r^2 \exp(-\zeta_1 r) + c_2 \left(\frac{16\zeta_2^7}{15}\right)^{\frac{1}{2}} r^2 \exp(-\zeta_2 r) \end{aligned}$$

A Matriz do Hamiltoniano Eletrônico

Analiticamente, cada elemento da matriz é descrito por :

$$H_{\mu\nu} = \int \phi_{\mu}(i) \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{Ai}} \right] \phi_{\nu}(i) d^3r \quad (2.17)$$

Em princípio, cada um destes termos pode ser explicitamente calculado. Este procedimento pode custar considerável esforço computacional e não conduzir a resultados exatamente superiores em precisão. Sendo um método semi-empírico o método de Hückel estendido utiliza na construção desta matriz quantidades experimentais, por exemplo, os elementos $H_{\mu\mu}$ representam a energia de um elétron em presença dos núcleos, no orbital atômico ϕ_{μ} . Estando

³Para maiores detalhes veja [16].

ϕ_μ centrado em um determinado núcleo, a interação eletrostática do elétron com este núcleo é muito maior que com os núcleos vizinhos. Se desprezamos a interação do elétron com esses últimos, $H_{\mu\mu}$ passa a representar a energia de ionização, dentro do modelo de um elétron. No método eHT este termo é obtido empiricamente, a partir dos potenciais de ionização eletrônicos para o orbital ϕ_μ . Para os elementos $H_{\mu\nu}$ fora da diagonal, conhecidos como integrais de ressonância o método utiliza a chamada aproximação de Wolfsberg-Helmholtz,

$$H_{\mu\nu} = 0.5K S_{\mu\nu}(H_{\mu\mu} + H_{\nu\nu}) \quad (2.18)$$

sendo a constante K modificada para evitar o problema da "mistura contra-intuitiva de orbitais atômicos", a qual não será discutida neste trabalho. K é então dado por [20]

$$K = k + \Delta^2 + \Delta^4(1 + k)$$

$$\Delta = \frac{(H_{\mu\mu} - H_{\nu\nu})}{(H_{\mu\mu} + H_{\nu\nu})}$$

e o parâmetro k recebe o valor 1.75 [20].

2.7.3 O Método eHT Aplicado a Sistemas Cristalinos

O método de Hückel estendido foi desenvolvido também para aplicações em sistemas de dimensões não-finitas [21]. Bloch [22] mostrou que a função de onda que satisfaz a simetria de translação para um cristal perfeitamente periódico pode ser escrita como :

$$\psi_k^\mu(\vec{r}) = \frac{1}{M} \sum_{\vec{R}} \phi_\mu(\vec{r} - \vec{R}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \quad (2.19)$$

onde \vec{k} é um vetor da rede recíproca, \vec{R} é um vetor da rede direta, e M uma constante de normalização apropriada. Considerando-se condições de contorno de Born-vonKarman, o vetor \vec{k} é definido na primeira zona de Brillouin. Nessa expansão, $\phi_\mu(\vec{r} - \vec{R})$ é um orbital da base atômica construída para a célula unitária centrada em \vec{R} . Existem portanto tantos orbitais de Bloch quanto for a dimensão n da base. Esse conjunto passa a constituir uma base atômico-cristalina com um sentido inteiramente análogo ao da base atômica nos sistemas finitos. Aplica-se em seguida o método LCBO variacional (Combinação Linear de Orbitais de Bloch) sobre a função tentativa

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\mu=1}^n c_{\mu}^{\vec{k}} \psi_{\vec{k}}^{\mu}(\vec{r} - \vec{R}) \quad (2.20)$$

onde os coeficientes $c_{\mu}^{\vec{k}}$ são os parâmetros variáveis. Sendo \vec{k} um bom número quântico eletrônico, a matriz hamiltoniana é separável em blocos. Obtém-se deste modo o equivalente para as equações de Roothaan e também a equação secular para um coeficiente $c_{\kappa}^{\vec{k}}$ arbitrário onde $\kappa = 1, 2, \dots, n$:

$$\sum_{\nu=1}^n [H_{\kappa\nu}(\vec{k}) - \epsilon_i(\vec{k}) S_{\kappa\nu}(\vec{k})] c_{\nu}(\vec{k}) = 0$$

$$|H_{\kappa\nu}(\vec{k}) - \epsilon_i(\vec{k}) S_{\kappa\nu}(\vec{k})| = 0 \quad (2.21)$$

Há portanto um sistema de equações para cada vetor \vec{k} , onde os elementos de matriz são:

$$H_{\mu\nu}(\vec{k}) = \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \int \phi_{\mu}(\vec{r}) H \phi_{\nu}(\vec{r} - \vec{R}) d\tau$$

$$S_{\mu\nu}(\vec{k}) = \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \int \phi_{\mu}(\vec{r}) \phi_{\nu}(\vec{r} - \vec{R}) d\tau$$

e H é o hamiltoniano cristalino. Os n autovalores da equação 2.21, $\epsilon_i(\vec{k})$ definem as n bandas cristalinas. As curvas $E_i(\vec{k})$ x \vec{k} determinam a dispersão de cada banda. Cada uma das n bandas pode ser ocupada por até $2N$ elétrons.

2.8 Distribuição Eletrônica

2.8.1 População de Mulliken

A distribuição eletrônica resultante em um orbital molecular ψ_i é importante por relacionar a teoria com as propriedades observáveis de uma molécula, por exemplo a ordem de uma ligação [23]. Portanto é interessante encontrar quantidades que possam relacionar estas duas características. Várias sugestões foram feitas, e a mais considerada se deve a Mulliken [24]. Seja um orbital molecular dado pela equação 2.12 para $\mu = 1, 2$. Elevamos ao quadrado a função de onda, e integramos em todo o espaço, para obter :

$$1 = \langle \sum_{\mu} c_{\mu i} \phi_{\mu} | \sum_{\nu} c_{\nu i} \phi_{\nu} \rangle = \sum_{\mu} c_{\mu i}^2 + 2 \sum_{\mu < \nu} c_{\mu i} c_{\nu i} S_{\mu\nu} \quad (2.22)$$

Mulliken propôs que um elétron em ψ_i contribuiria com $c_{\mu i}^2$ para a carga líquida eletrônica do orbital atômico ϕ_{μ} . Assim, o último termo na equação acima seria a *população de recobrimento* entre os orbitais ϕ_{μ} e ϕ_{ν} . Se existirem dois elétrons em ψ_i , então estas populações devem ser dobradas. As populações de Mulliken são bons indicadores da localização de carga eletrônica em um sistema. Dois tipos de contribuição podem ser considerados :

- a População de Mulliken q_{μ}

A soma da contribuição de todos os elétrons, para cada orbital atômico ϕ_μ até o último nível ocupado ⁴

$$q_\mu = \sum_{i=1}^{HOMO} n_i q_\mu^i \quad (2.23)$$

onde $q_\mu^i = c_{\mu i}^2 + \sum_\nu c_{\mu i} c_{\nu i} S_{\mu\nu}$ e n_i é a ocupação do nível molecular i .

A quantidade q_μ pode ser interpretada como sendo a quantidade de carga eletrônica remanescente no orbital ϕ_μ , após o estabelecimento da ligação.

- a população de *recobrimento* de Mulliken $p_{\mu\nu}$

A soma da contribuição de todos os elétrons para a população de recobrimento para dois orbitais atômicos distintos ϕ_μ e ϕ_ν .

$$p_{\mu\nu} = 2 \sum_{i=1}^{HOMO} n_i p_{\mu\nu}^i \quad (2.24)$$

onde $p_{\mu\nu}^i = c_{\mu i} c_{\nu i} S_{\mu\nu}$

A quantidade $p_{\mu\nu}$ deve ser interpretada como sendo a quantidade de carga transferida para a região entre os orbitais ϕ_μ e ϕ_ν .

2.8.2 Densidade de Estados

Na física do estado sólido, somos obrigados a lidar com um número exageradamente grande de níveis ou orbitais. Em um sistema cristalino, cuja célula unitária contém n orbitais atômicos (as funções da base), existem da ordem de nN funções de onda cristalinas do tipo (2.20), onde N é o número de Avogadro. Como se vê da equação (2.20), essas funções de onda se encontram

⁴HOMO - Highest Occupied Molecular Orbital

espalhadas nos orbitais da base atômica. Sendo esse número muito grande, mesmo em pequenas faixas de energia E , $E + dE$, há forte concentração de níveis cristalinos. Um modo de lidar-se com essa situação é considerar a densidade de estados, que fornece a quantidade de níveis de energia para esse intervalo. Isto é $dn(E) = \rho(E)dE$ é o número de elétrons nessa faixa. O número total de elétrons é dado pela integral da densidade de estados $\rho(E)$ até o nível de Fermi do material. No método eHT, $\rho(E)$ é dada pela seguinte soma :

$$\rho(E) = \sum_{\mu} \rho_{\mu}(E) \quad (2.25)$$

onde ρ_{μ} é a densidade de estados projetada nos orbitais μ , e dada por :

$$\rho_{\mu}(E) = 1/N \sum_{k(E)} \sum_{\alpha} [c_{\alpha(E),\mu}^2 + \sum_{\mu \neq \nu} c_{\alpha(E),\mu} c_{\alpha(E),\nu} S_{\mu\nu}(k(E))] \quad (2.26)$$

O somatório em α , índice de banda, é responsável por tratar as possíveis degenerescências para um determinado valor de \vec{k} , este um conjunto arbitrário definido pelo usuário, quando então a carga atômica se escreve :

$$Q_A = - \sum_{\{\mu_A\}} \int_{-\infty}^{e_f} n(E) \rho_{\mu}(E) dE + Z_A \quad (2.27)$$

2.8.3 COOP

Em sistemas cristalinos, existe um análogo para a população de recobrimento de Mulliken (2.24), a população de recobrimento para orbitais cristalinos COOP ⁵. Esta quantidade é dada pelo segundo termo entre colchetes na

⁵COOP - Cristal Orbital Overlap Population

equação (2.26) :

$$COOP_{\mu\nu}(E) \equiv \rho_{\mu\nu}(E) = 1/N \sum_{k(E)} \sum_{\alpha} [c_{\alpha(E),\mu} c_{\alpha(E),\nu} S_{\mu\nu}(k(E))] \quad (2.28)$$

Quando o valor de $COOP_{\mu\nu}(E)$ é positivo, a interação entre os pares de orbitais $\mu\nu$ é dita ligante. Caso contrário a interação tem caráter anti-ligante e é responsável por uma desestabilização do sistema. A integral das curvas 2.28 até o nível de Fermi, corresponde à população de recobrimento total da ligação especificada e pode ser tomada como a ordem de uma ligação. Matematicamente, para um par $\mu\nu$:

$$OL_{\mu\nu} = \int_{-\infty}^{e_f} n(E) \rho_{\mu\nu}(E) dE \quad (2.29)$$

2.8.4 As Configurações de Alto-Spin (SA)

No caso em que queremos representar o estado de spin mais baixo do cristal ($S=0$ para um número par de elétrons, $S=1/2$, para um número ímpar), $n(E) = 2, 1$, o que é chamado de procedimento aufbau. Nesse procedimento supõe-se que pares de elétrons ocupam os níveis em ordem crescente de energia, até nível de Fermi que pode estar total ($n(E) = 2$) ou parcialmente ($n(E) = 1$) ocupado. Se queremos representar um estado de alto spin, $n(E)$ passa a assumir valores de acordo com o estado que se quer representar. Desse modo é necessário separar o conjunto de níveis de spin *up* do conjunto de spin *down* e cada conjunto é tratado independentemente para a análise de Mulliken.

Então para um sistema de alto-spin (SA), temos :

$$\rho_{\mu}(E) = \rho_{\mu}^{\uparrow}(E) + \rho_{\mu}^{\downarrow}(E) \quad (2.30)$$

e analogamente:

$$\rho_{\mu\nu}(E) = \rho_{\mu\nu}^{\uparrow}(E) + \rho_{\mu\nu}^{\downarrow}(E) \quad (2.31)$$

onde ef^{\uparrow} , o nível de Fermi de spins up é diferente de ef^{\downarrow} , o nível de Fermi de spins down, e $n^{\uparrow}(E) = n^{\downarrow}(E) = 1$.