



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO (UFPE)
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA (CCEN)
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE MATERIAIS

ALESSANDRA LYRA VALENÇA

**MODELO MOLECULAR PARA O MAGNETISMO EM FERRITA DE
COBALTO**

Recife, 2016

ALESSANDRA LYRA VALENÇA

**MODELO MOLECULAR PARA O MAGNETISMO EM FERRITA
DE COBALTO**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do grau de Mestre em Ciência de Materiais pela Universidade Federal de Pernambuco.

Orientador:

Prof. Dr. Antonio Carlos Pavão

Co-orientador:

Prof. Dr. Fernando Luis de Araujo Machado

Recife, 2016

Catalogação na fonte
Bibliotecária Joana D'Arc Leão Salvador CRB 4-572

V152m Valença, Alessandra Lyra.

Modelo molecular para o magnetismo em ferrita de cobalto / Alessandra Lyra Valença. – 2016.
66 f.: fig., tab.

Orientador: Antonio Carlos Pavão.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN. Ciência de Materiais,
Recife, 2016.

Inclui referências.

1. Magnetismo. 2. Química computacional. 3. Ferrita de cobalto. I. Pavão, Antonio Carlos
(Orientador). II. Título.

538

CDD (22. ed.)

UFPE-FQ 2017-18

ALESSANDRA LYRA VALENÇA

MODELO MOLECULAR PARA O MAGNETISMO EM FERRITA DE COBALTO

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós- Graduação em Ciência de Materiais
da Universidade Federal de Pernambuco,
como requisito parcial para a obtenção do
título de Mestra em Ciência de Materiais.

Aprovada em: 20/12/2016.

BANCA EXAMINADORA

Profº. Dr. Antonio Carlos Pavão (Orientador)
Universidade Federal de Pernambuco

Profº. Dr. Eduardo Padrón Hernández (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Profº. Dr. Marcelo Brito Carneiro Leão (Examinador Externo)
Universidade Federal Rural de Pernambuco

Dedicatória

Dedico este trabalho ao homem que me inspirou a superar desafios e me ensinou a aproveitar as oportunidades que a vida oferece com humildade e com esforço, assim como nunca desistir nem duvidar da minha capacidade. Esse homem é meu pai, amigo, companheiro e alguém que conquistou, sem esforço, um espaço insubstituível em minha vida. Descanse em paz.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por estar à frente de tudo em minha vida e por todas as oportunidades que me concedeu ao longo dela.

Ao meu orientador, Antonio Carlos Pavão, pelo apoio, dedicação, compreensão, paciência, incentivo e por acreditar nos meus resultados quando faltou esperança.

Ao meu co-orientador, Fernando Luis de Araujo Machado, pela atenção, disponibilidade e eficiência.

A minha família, em especial ao meu irmão, Danilo Valença e minha mãe, Elizabeth Valença que sempre me ampararam e estiveram ao meu lado nos momentos mais difíceis.

Ao meu noivo, Nelson Braz, que proporcionou os dois melhores anos da minha vida, por ser meu companheiro de todas as horas e por me respaldar durante todo esse período.

A minha grande amiga, Ana Alice, responsável por eu ter chegado até aqui. Seu empenho desde o início da graduação, seus puxões de orelha, sua competência e empenho me ajudaram a crescer cada vez mais. Adicionalmente a meu amigo Douglas Lopes, que sempre me ajudou desde simples conselhos a complexas dúvidas, mas que sempre se dispôs da melhor forma.

Ao meu amigo cordelista Cristiano Bastos que me socorreu na reta final e possibilitou o aprimoramento da pesquisa.

Aos docentes que contribuíram para minha formação e crescimento.

Ao CNPq pelo incentivo financeiro através da bolsa que facilitou tal projeto.

RESUMO

A ferrita de cobalto com estrutura espinélio cúbica tem atraído atenção por parte de pesquisadores de diversas áreas devido a incríveis propriedades magnéticas, como sua grande estabilidade física e química, elevada coercividade, moderada magnetização de saturação e o fato de ser, das ferritas, considerada magneticamente dura. Modelos de cluster foram desenvolvidos, a fim de analisar as propriedade magnéticas da ferrita de cobalto. Para isso realizamos cálculos DFT usando dois funcionais de densidade (UB3LYP e UB3PW91). Inicialmente encontramos os estados sexteto de menor energia segundo o spin dos clusters CoFe_2O_4 , $\text{CoFe}_2\text{O}_{12}$, $\text{CoFe}_4\text{O}_{20}$, $\text{CoFe}_2\text{O}_{4(\text{Ref1})}$ e quinteto para o cluster $\text{Co}_4\text{FeO}_{20}$. O estado de spin sexteto se mostrou mais estável nos modelos representativos da estrutura espinélio normal, em acordo com a literatura, já o modelo com estrutura espinélio inversa apresentou o estado de spin quinteto como estado de menor energia. Ao observar a distribuição da densidade de spin para todos os clusters calculados foi possível obter resultados em acordo com os dados experimentais, nos quais os spins dos átomos metálicos ocupantes dos sítios tetra- e octaédricos nos clusters distribuem-se antiparalelamente. Adicionalmente realizamos a separação, em cada eixo cartesiano nos clusters, da densidade de spin por orbital. Nossos resultados demonstram que a ferrita de cobalto não é isotrópica, estando em acordo com dados experimentais que demonstram considerável anisotropia magnetocrystalina na estrutura. Os modelos moleculares propostos permitiram uma boa abordagem de propriedades da ferrita de cobalto, em particular relativamente ao seu magnetismo.

Palavra-chave: Magnetismo. Teoria do Funcional da Densidade (DFT). Ferrita de cobalto.

ABSTRACT

Cobalt ferrite with a cubic spinel structure has attracted attention from researchers in many areas due to the incredible magnetic properties, such as its great physical and chemical stability, high coercivity, moderate saturation magnetization and the fact that it is considered magnetically hard. Cluster models were developed in order to analyze the magnetic properties of cobalt ferrite. For this, we perform DFT calculations using two density functionalities (UB3LYP and UB3PW91). Initially, we find the lower energy sextet states according to the spin of the CoFe_2O_4 , $\text{CoFe}_2\text{O}_{12}$, $\text{CoFe}_4\text{O}_{20}$, CoFe_2O_4 (RefI) and quintet clusters for the $\text{Co}_4\text{FeO}_{20}$ (inverse) cluster. The spin-sextet state was shown to be more stable in the representative models of the spinelion-normal structure, according to the literature, whereas the spinel structure showed the spin-quintet state as the lowest energy state. By observing the spin density distribution for all the calculated clusters it was possible to obtain results according to the experimental data, in which the spins of the metal atoms occupying the tetra- and octahedral sites in the clusters are distributed antiparallelly. In addition, we perform the separation, in each cartesian axis in the clusters, of spin density by orbital. Our results demonstrate that cobalt ferrite isn't isotropic and is in agreement with experimental data demonstrating considerable magnetocrystalline anisotropy in the structure. The proposed molecular models allowed a good approach to the properties of cobalt ferrite, in particular with respect to its magnetism.

Keywords: Magnetism. Density Functional Theory (DFT). Cobalt Ferrit.

LISTAS DE FIGURAS

Figura 1. Representação semiclássica dos momentos magnéticos atômicos associados ao (a) momento orbital e (b) momento de spin eletrônico (Adaptado da ref. 4).	16
Figura 2. Após aplicação do campo magnético (H) tem-se: a) alinhamento diamagnético (sendo repelido pelo campo) e b) paramagnético (sendo atraído pelo campo).	20
Figura 3. Representação de materiais ferromagnéticos	20
Figura 4. Representação de materiais antiferromagnéticos	21
Figura 5. Representação de materiais ferrimagnéticos.....	21
Figura 6. Representação da estrutura espinélio do $MgAl_2O_4$ onde os sítios tetraédricos ($Mg+2$) estão em amarelo e os sítios octaédricos ($Al+3$) em azul.	22
Figura 7. Dois tipos de correntes de spin em sólidos onde JS é o momento angular. a) corrente de spin - condução de elétron. b) representação de uma onda de spin. (Adaptado da referencia 22).	28
Figura 8. Estrutura espinélio da ferrita de cobalto. Extraída da referencia 19.	35
Figura 9. Modelo de cluster $CoFe_2O_4$	35
Figura 10. Modelo de cluster $CoFe_2O_{12}$	36
Figura 11. Modelo de cluster $CoFe_4O_{20}$	36
Figura 12. Modelo de cluster Co_4FeO_{20}	37
Figura 13. Modelo de cluster $CoFe_2O_4$ (ref 1).	38
Figura 14. Distribuição dos orbitais s, p e d no plano cartesiano.	39
Figura 15. Resultado para cálculo da multiplicidade de spin, para o cluster $CoFe_2O_4$, com funcional B3LYP e as bases LANL2DZ para Ferro e Cobalto e 6-31G para Oxigênio.	49
Figura 16. Resultado para cálculo da multiplicidade de spin, para o cluster $CoFe_2O_4$, com funcional B3LYP e as bases LANL2DZ para Ferro e Cobalto e 6-311G para Oxigênio.	50
Figura 17. Resultado para cálculo da multiplicidade de spin, para o cluster $CoFe_2O_4$, com funcional B3PW91 e as bases LANL2DZ para Ferro e Cobalto e 6-31G para Oxigênio.....	50
Figura 18. Resultado para cálculo da multiplicidade de spin, para o cluster $CoFe_2O_4$, com funcional B3PW91 e as bases LANL2DZ para Ferro e Cobalto e 6-311G para Oxigênio.....	51
Figura 19. Resultado para cálculo da multiplicidade de spin, para o cluster $CoFe_2O_{12}$, com funcional B3LYP e as bases LANL2DZ para Ferro e Cobalto e 6-31G para Oxigênio.	51

Figura 20. Resultado para cálculo da multiplicidade de spin, para o cluster CoFe4O20, com funcional B3LYP e as bases LANL2DZ para Ferro e Cobalto e 6-31G para Oxigênio.	52
Figura 21 .Resultado para cálculo da multiplicidade de spin, para o cluster CoFe2O4(Ref1), com funcional B3LYP e as bases LANL2DZ para Ferro e Cobalto e 6-31G para Oxigênio. .	52
Figura 22. Resultado para cálculo da multiplicidade de spin, para o cluster CoFe2O4(Ref1), com funcional B3PW91 e as bases LANL2DZ para Ferro e Cobalto e 6-31G para Oxigênio.	53
Figura 23. Resultado para cálculo da multiplicidade de spin, para o cluster Co4FeO20, com funcional B3LYP e as bases LANL2DZ para Ferro e Cobalto e 6-31G para Oxigênio.	54
Figura 24. Demonstração da distribuição dos spins no modelo proposto.	55
Figura 25. Representação gráfica da densidade de spin nos orbitais moleculares.	59

LISTAS DE TABELAS

Tabela 1. Distâncias interatômicas utilizadas nos modelos de clusters CoFe ₂ O ₄ e CoFe ₂ O ₁₂ , CoFe ₄ O ₂₀ e Co ₄ FeO ₂₀	39
Tabela 2. Equações utilizadas para obtenção da DSO nos eixos cartesianos.....	40
Tabela 3. Energia total B3LYP de diferentes estados de spin para o CoFe ₂ O ₄ , CoFe ₂ O ₁₂ , CoFe ₄ O ₂₀ e CoFe ₂ O ₄ Ref1	48
Tabela 4. Energia total B3LYP de diferentes estados de spin para o Co ₄ FeO ₂₀	53
Tabela 5. Momentos magnéticos experimentais e teóricos para ferrita de cobalto com diferentes estruturas.....	55
Tabela 6. Momento angular orbital, de spin e total dos clusters CoFe ₂ O ₄ , CoFe ₂ O ₁₂ CoFe ₄ O ₂₀ CoFe ₂ O ₄ (Ref1) e Co ₄ FeO ₂₀	57
Tabela 7. Distribuição eletrônica de spin por orbital para o cluster CoFe ₂ O ₄	58
Tabela 8. Distribuição da densidade de spin por eixo para o cluster CoFe ₂ O ₄	59

LISTAS DE SIGLAS E ABREVIATURAS

CoFe ₂ O ₄	Fórmula geral da ferrita de cobalto.
HF	Hartree Fock.
DFT	Teoria do funcional de densidade.
HOMO	Orbital molecular ocupado de maior energia.
LUMO	Orbital molecular desocupado de menor energia.
AB ₂ O ₄	Fórmula geral da ferrita do tipo espinélio.
Fe ₃ O ₄	Fórmula empírica do composto Magnetita.
kOe	Unidade magnética – Quilo-oersted.
M ²⁺ Fe ₂ ³⁺ O ₄	Representação da estrutura química da ferrita.
M ₅ Fe ₅ O ₁₂	Fórmula geral de ferrita do tipo granadas (garnets).
ABO ₃	Fórmula geral de ferrita do tipo perovskita.
K	Unidade de medida de temperatura – Kelvin.
MFe ₁₂ O ₁₉	Fórmula geral de ferrita do tipo magnetoplumbita.
T _C	Temperatura de Curie.
T _N	Temperatura de Niéel.
SE	Semiempírico.
GGA	“Generalized Gradient Approximation”.
LYP	Lee-Yang-Parr.
DSO	Densidade eletrônica de spin por orbital.
μ _B	Magneton de Bohr

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
1.1 MAGNETISMO	13
1.2 MATERIAIS MAGNÉTICOS	16
1.2.2 Paramagnetismo	19
1.2.3 Ferromagnetismo	20
1.2.4 Antiferromagnetismo.....	20
1.2.5 Ferrimagnetismo.....	21
1.2.6 Ferritas	22
1.2.7 Ferrita de cobalto	24
1.3 SPINTRÔNICA	27
1.4 MECÂNICA QUÂNTICA E O MAGNETISMO	30
1.5 MECÂNICA QUÂNTICA E A QUÍMICA COMPUTACIONAL.....	31
2 OBJETIVO	33
2.1 GERAL	33
3 METODOLOGIA	34
3.1 MODELOS DE CLUSTER	34
3.2 MÉTODOS COMPUTACIONAIS	41
3.2.1 Equação de Schrödinger	42
3.2.2 Aproximação Hartree-Fock	44
3.2.3 Determinante de Slater	45
3.2.4 Teoria do Funcional de Densidade	46
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	47
4.1 ANÁLISE DA ESTABILIDADE DE ESTADOS ELETRÔNICOS	47
4.2 MOMENTOS MAGNÉTICOS NOS CLUSTERS COFE ₂ O ₄ , COFE ₂ O ₁₂ E COFE ₄ O ₂₀	54
4.3 IDENTIFICAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO DE SPIN POR ORBITAL	58
5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	60
REFERÊNCIAS	62

1. INTRODUÇÃO

Neste capítulo destacaremos alguns aspectos importantes sobre magnetismo (seção 1.1), assim como faremos uma breve introdução sobre materiais magnéticos (seção 1.2), dentre eles os materiais diamagnéticos (seção 1.2.1), paramagnéticos (seção 1.2.2), ferromagnéticos (seção 1.2.3), antiferromagnéticos (seção 1.2.4) e ferrimagnéticos (seção 1.2.5). Ainda nesta seção discorreremos sobre ferritas (seção 1.2.6), sendo a ferrita de cobalto (seção 1.2.7) o foco deste trabalho. Desta forma abordaremos questões relacionadas à estrutura e propriedades das ferritas de cobalto, cuja utilização cresce em decorrência de descobertas sobre magnetismo nesses materiais envolvendo eletrônica de spins, como também sobre sua importância e utilização atualmente em diversas áreas. Adicionalmente abordaremos o tema spintrônica (seção 1.3) e formação de ondas de spin em materiais magnéticos. Apresentaremos alguns conceitos base da mecânica quântica (seção 1.4) e suas contribuições para o magnetismo. Por fim, apresentaremos uma breve explicação sobre métodos computacionais (seção 1.5), que será detalhada na seção 3.2.

1.1 MAGNETISMO

O magnetismo surge a partir da capacidade que alguns materiais possuem em interagir e induzir outros por meio de atração ou repulsão. Os ímãs são compostos que geram campos magnéticos a sua volta possibilitando essa interação com outros materiais. O estudo sobre magnetismo tornou possível o desenvolvimento e aperfeiçoamento de instrumentos que permitiram muitos avanços tecnológicos. Os materiais magnéticos possuem uma infinidade de aplicações, desde ímãs de geladeira àqueles utilizados em motores elétricos e em discos rígidos de computadores para gravação magnética de dados. A maior parte das informações atualmente disponíveis está armazenada por meio de gravações magnéticas. Esse tipo de armazenamento possibilitou uma redução nas dimensões dos sistemas que o utilizam e aumento da capacidade no acúmulo de informações, diferentemente da tecnologia de gravação em bobinas, ou fitas de rolo, utilizada na década de 30.

A origem do magnetismo sempre foi um estudo de grande interesse devido à sua complexidade. Os fenômenos magnéticos despertam a curiosidade humana há milhares de anos. A bússola magnética ou compasso magnético tem sua utilização bem difundida já no início do século XIII na Europa, onde o instrumento já era amplamente conhecido em todo o

continente. A bússola tornou-se instrumento indispensável no avanço econômico e expansão territorial devido as grandes navegações.

Havia estudos anteriores, teóricos e experimentais, sobre magnetismo que foram a base para pesquisas recentes. No século XVI, Willian Gilbert publicou resultados de estudos sobre magnetismo e fenômenos associados. Sua obra mais conhecida chamada “De magnete” apresenta explicações de diversos fenômenos observados por ele, assim como um estudo sobre imãs e a descoberta de que a terra possui um campo magnético, semelhante a um imã gigante, o que explica a orientação para o polo norte da agulha numa bússola, uma vez que há um alinhamento entre a agulha magnetizada e o campo magnético terrestre¹.

Estudos sobre a teoria do eletromagnetismo demonstram que cargas elétricas em movimento geram campo magnético e esse, também em movimento, geraria corrente elétrica. Esses estudos foram abraçados por James Clerk Maxwell que consolidou as bases para eletromagnetismo observando a relação entre campos elétricos e magnéticos e a formação de ondas eletromagnéticas. Após a descoberta do elétron por Joseph Thomson surge a comprovação do eletromagnetismo, devido à observação da força magnética no movimento orbital comum a elétrons.

É sabido que todo imã gera ao seu redor um campo magnético apresentando dois polos magnéticos opostos que se atraem. Ao se dividir um imã surgirão dois novos polos, o que resultará em dois novos imãs. Chamamos essa característica de princípio da inseparabilidade. Esse fenômeno pode ser explicado considerando-se que cada molécula apresenta a essência do magnetismo como uma unidade básica de origem. Cada vez que dividimos um imã estaremos nos aproximando dessa unidade básica.

Os primeiros imãs descobertos pelos gregos foram identificados possuindo em sua composição óxido de ferro II, FeO, e óxido de ferro III, Fe₂O₃, e sua fórmula molecular representada por Fe₃O₄ ficou conhecida como magnetita.

Com o avanço nas pesquisas que tentam estabelecer um modelo para os átomos temos diversas contribuições que revolucionaram a compreensão de fenômenos magnéticos e como o átomo é visto. A dificuldade na determinação da base para o fenômeno do magnetismo e a separação entre os fenômenos elétricos e magnéticos a partir dos estudos do eletromagnetismo fez buscar explicações além da mecânica clássica. Surgem, então, os conceitos da Mecânica Quântica, estabelecida na década de 20 como uma nova forma de explicar o comportamento atômico. Estudos relativos à existência do corpo negro, tendo como maior contribuinte Marx Planck, assim como ao efeito fotoelétrico, analisado posteriormente por Albert Einstein,

marcam estudos relacionados à nova área da física que vem prosperando e contribuindo de forma significativa para a compreensão de fenômenos nunca inteiramente explicados pela mecânica clássica. No que se refere a partículas microscópicas, temos a mecânica clássica sendo colocada em desuso para introdução dos conceitos quânticos que explicavam muitos fenômenos restringidos pelos conceitos clássicos. Apesar de muitos conceitos sobre o magnetismo serem bem interpretados pela mecânica semiclássica, atualmente a compreensão da essência do mesmo só é possível através da mecânica quântica.

A partir dos estudos quânticos houve uma melhor compreensão sobre a origem dos fenômenos magnéticos. Hoje, sabe-se que o magnetismo possui natureza intrinsecamente quântica, o que permite compreender muitos fenômenos relacionados ao magnetismo. Observa-se pelos estudos existentes que não podemos levar em consideração apenas a distribuição dos elétrons nesses átomos. A confirmação da existência do spin, por meio da equação de Dirac, possibilitou uma análise detalhada dos elétrons. As propriedades associadas ao seu movimento tornaram-se ainda mais estudadas a partir da descoberta de que a origem do magnetismo estaria associada ao movimento dos elétrons ao redor do núcleo atômico². Porém, esse movimento está ligado a uma propriedade denominada momento angular orbital, que relaciona-se à quantidade de movimento desse elétron e sua distância relativa ao núcleo. Há também outra característica chamada momento angular de spin, que ocorre a partir da forma que os elétrons ocupam os níveis de energia. São denominados dois estados de spin para o elétron ao ocupar um determinado nível de energia: “*spin up*” ou “*spin down*”. Essa é apenas uma diferenciação entre duas situações nas quais o elétron pode se apresentar. A compreensão da dependência do momento magnético com os momentos angulares orbital e de spin é a base da explicação para fenômenos magnéticos. Apenas elétrons desemparelhados contribuem para o magnetismo uma vez que o momento magnético relacionado ao “*spin up*” é cancelado pelo ordenamento do “*spin down*” quando os mesmos estão emparelhados. No caso dos elétrons, a interação dos momentos angulares (orbital e spin) que essas partículas possuem dá origem às propriedades magnéticas da matéria. Assim podemos considerar que o magnetismo surge essencialmente dos elétrons, contribuindo com dois termos intrínsecos a ele. O momento magnético líquido de um átomo é igual à soma dos momentos magnéticos de cada um dos seus elétrons constituintes. Entende-se como contribuições as relações entre orbital e spin. Quando tem-se materiais com camadas completamente preenchidas ocorre o cacelemento das contribuições³.

A figura 1 é uma representação semiclássica das contribuições: momento angular orbital e momento angular de spin. Com o avanço nas pesquisas foi possível, adicionalmente a descoberta do spin, a manipulação da corrente de spin, o que abriu espaço para o surgimento de uma nova área da física que tem como base o estudo das propriedades magnéticas relacionadas ao spin, chamada eletrônica de spin ou spintrônica.

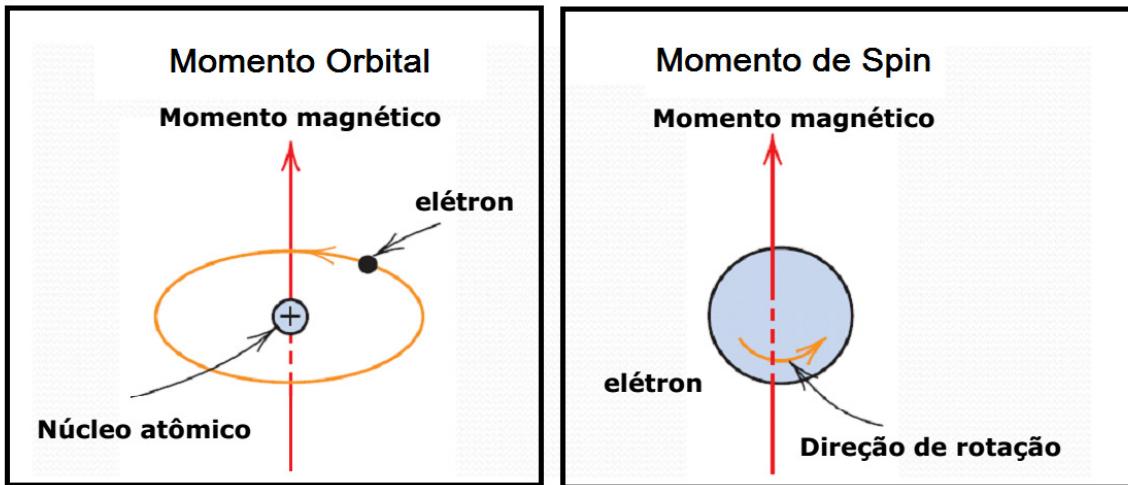


Figura 1. Representação semiclássica dos momentos magnéticos atômicos associados ao (a) momento orbital e (b) momento de spin eletrônico (Adaptado da ref. 4).

1.2 MATERIAIS MAGNÉTICOS

Ao submeter um material sólido à presença de um campo magnético externo H , há uma indução no interior do material chamado densidade de fluxo magnético ou indução magnética (B). A equação 1.1 representa a relação entre esses campos⁵.

$$\vec{B} = \mu_0 (\vec{H} + \vec{M}) \quad (1.1)$$

onde M é a magnetização do meio (momento magnético por unidade de volume) e μ_0 é a permissividade no vácuo. Com a presença do campo a tendência é o alinhamento dos momentos magnéticos na direção do mesmo e sua componente ($\mu_0 M$) representa essa interação. A magnitude de M é proporcional para pequenos campos aplicados sendo dada pela equação 1.2:

$$M = \chi_m H \quad (1.2)$$

O valor de χ_m é a susceptibilidade magnética, ou seja, medida da capacidade de um material em magnetizar-se ao ser submetido à presença de um campo magnético:

$$\chi_m = \mu_r - 1 \quad (1.3)$$

μ_r é chamado permeabilidade relativa e descreve o grau de magnetização de um material em resposta ao campo magnético, ou seja, a facilidade de conduzir o fluxo magnético.

O momento magnético nuclear surge a partir da análise do número quântico de spin nuclear (I), ou seja, número quântico magnético. Sendo I maior que zero, o núcleo irá apresentar um momento magnético μ_N , interagindo com um campo H sempre que exposto ao mesmo. Isso pode ser representado matematicamente pelo hamiltoniano:

$$\hat{H} = -\mu_N H \quad (1.4)$$

μ_N é muito pequeno devido à massa do próton ser 1836 vezes maior que a do elétron e por isso sua contribuição para o momento magnético é desprezível. Podemos calculá-lo pela relação:

$$\mu_N = \frac{e\hbar}{2m_p} \quad (1.5)$$

onde e é a carga do elétron ($1,602 \times 10^{-19}$ C), $\hbar = h/2\pi$ sendo h a constante de Planck ($6,626 \times 10^{-34}$ J.s) e m_p é a massa do próton ($1,672 \times 10^{-27}$ kg). O momento magnético de um elétron livre é igual a 1,73 magneton de Bohr (μ_B) e pode ser calculado por:

$$Ms = g[S(S+1)]^{1/2} \quad (1.6)$$

sendo S o valor absoluto do número quântico de spin; e $[S(S+1)]^{1/2}$ fornece o momento angular do elétron. Se não considerarmos as interações spin-órbita, os momentos magnéticos e cada contribuição seriam analisados independentemente, porém esse acoplamento é muito importante ao descrever o magnetismo e consideraremos o momento angular total (J) como o somatório vetorial dos momentos magnéticos de spin dos elétrons (S) e o momento angular orbital (L), representado pela equação 1.7.

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad (1.7)$$

A relação $\vec{\mu}_j = \vec{\mu}_L + \vec{\mu}_S$ não é colinear com a equação 1.7, devido ao acoplamento entre L e S terem projeções fixas em J. A equação 1.8 e 1.9 mostram como determinar os momentos magnéticos orbital e spin respectivamente⁶:

$$\vec{\mu}_L = -\frac{g_L \mu_B}{\hbar} \vec{L} \quad (1.8)$$

$$\vec{\mu}_S = -\frac{g_S \mu_B}{\hbar} \vec{S} \quad (1.9)$$

onde g_L e g_S representam os fatores giromagnéticos orbitais e de spin, μ_B é o magneton de Bohr. Sendo assim $\vec{\mu}_j$ pode ser descrito com⁷:

$$\vec{\mu}_j = g \mu_B m_j \quad (1.10)$$

O fator g também chamado de fator de Landé é dado pela equação 1.11 e demonstra as contribuições⁷:

$$g = 1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2l(j+1)} \quad (1.11)$$

Após uma breve introdução sobre os parâmetros que definem o magnetismo podemos relacioná-los aos diversos tipos de materiais e suas respostas à aplicação do campo magnético. Os materiais magnéticos, de maneira geral, podem ser classificados de acordo com o magnetismo como: diamagnéticos, paramagnéticos, ferromagnéticos, ferrimagnéticos ou antiferromagnéticos.

1.2.1 Diamagnetismo

Diamagnetismo é um efeito indutivo no qual um campo externo produz um dipolo magnético com orientação antiparalela em relação ao campo, segundo a lei proposta pelo físico russo Heinrich Lenz. Se houver diminuição do fluxo magnético, a corrente induzida irá criar um campo magnético com o mesmo sentido do fluxo; se houver aumento do fluxo

magnético, a corrente induzida irá criar um campo magnético com sentido oposto ao sentido do fluxo, sendo assim, tem-se um momento não permanente e uma susceptibilidade negativa. Todos os materiais apresentam essa propriedade⁸. Nos casos em que não há paramagnetismo ou ferromagnetismo, o diamagnetismo é predominante. Esse fenômeno pode ser ilustrado classicamente empregando a Lei de Lenz, mas, de fato, é um efeito quântico assim como o paramagnetismo e ferromagnetismo. Dentre os materiais diamagnéticos temos Zn Cd Cu, Ag, Sn.

1.2.2 Paramagnetismo

Paramagnetismo baseia-se na indução que os dipolos magnéticos atômicos sofrem na presença de um campo magnético externo ocasionando um alinhamento paralelo ao campo aplicado. O momento magnético possui susceptibilidade maior que zero, porém ainda considerada pequena para materiais magnéticos. Classicamente é explicado por Langevin onde os momentos são idênticos e não interagem em nenhuma direção específica mantendo-se aleatoriamente sem a presença de campo (não há interação entre eles). Possuem momentos considerados permanentes e susceptibilidade positiva como acontece no Al, Ca, Pt e Ti. A função de Brillouin pode ser utilizada para descrever o comportamento do campo magnético em função da temperatura, o que também pode ser associado ao comportamento paramagnético. Ao diminuir continuamente a temperatura ocorre um alinhamento progressivo dos momentos magnéticos aumentando consequentemente a magnetização. Em contrapartida, um aumento de temperatura iria desordenar os momentos magnéticos e sua magnetização seria cada vez menor⁹.

Materiais diamagnéticos são repelidos por uma região de campo mais intenso. Já os paramagnéticos são atraídos, porém essa atração é considerada de pequena intensidade quando comparada aos materiais ferromagnéticos que são fortemente atraídos por uma região do campo mais intenso, figura 2.

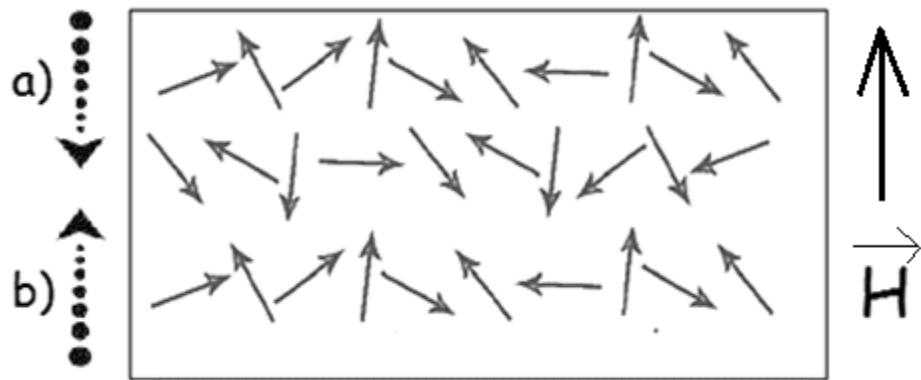


Figura 2. Após aplicação do campo magnético (H) tem-se: a) alinhamento diamagnético (sendo repelido pelo campo) e b) paramagnético (sendo atraído pelo campo).

1.2.3 Ferromagnetismo

Os materiais Ferromagnéticos são aqueles cuja organização dos spins ocorre paralelamente, figura 3. Pode-se descrever o ferromagnetismo utilizando o modelo de campo molecular de Weiss¹⁰. Esses materiais conseguem manter a magnetização exceto quando excedem a temperatura de Curie (T_C), temperatura limite para que o material mantenha-se ferromagnético, voltando ao estado inicial após resfriamento. Como exemplos de substâncias ferromagnéticas temos o ferro, o cobalto, o níquel e as ligas que são formadas por essas substâncias. Os materiais ferromagnéticos são muito utilizados quando se deseja obter campos magnéticos de altas intensidades.

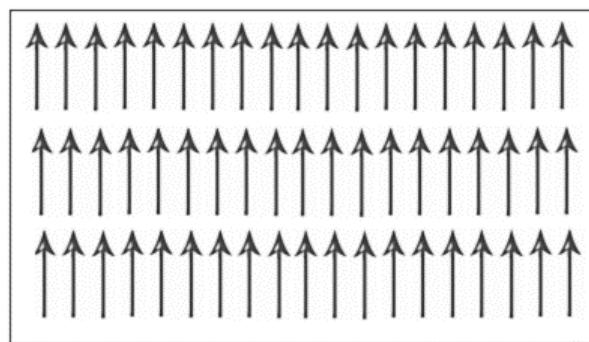


Figura 3. Representação de materiais ferromagnéticos

1.2.4 Antiferromagnetismo

Ao serem submetidos a baixas temperaturas os spins no material dispõem-se antiparalelos, ou seja, abaixo da temperatura crítica (temperatura de Néel) esses materiais se

tornam antiferromagnéticos. Ao ser aplicado um campo magnético no material haverá magnetização. Se aumentarmos a temperatura até ultrapassar T_N , o material torna-se paramagnético, isto é, acima de T_N o sistema perde seu acoplamento antiparalelo de dipolos magnéticos tornando uma estrutura paramagnética. A figura 4 ilustra a disposição dos momentos magnéticos em relação ao fluxo de indução de materiais antiferromagnéticos.

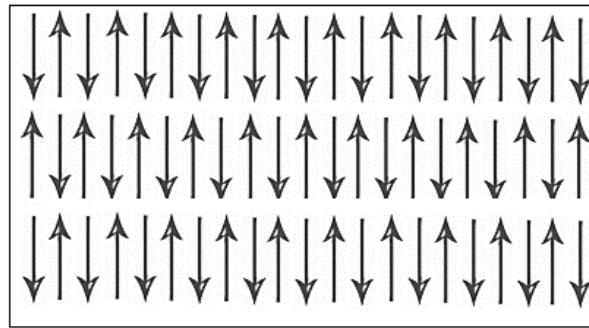


Figura 4. Representação de materiais antiferromagnéticos

1.2.5 Ferrimagnetismo

Materiais ferrimagnéticos são permanentemente magnéticos independentemente do campo aplicado. Um exemplo de um material desta natureza é o minério magnetita (Fe_3O_4), assim como a maioria dos óxidos metálicos. Os momentos de dipolo magnético dos íons estão em sentidos opostos, mas diferentemente dos antiferromagnéticos possuem magnitudes distintas o que permite a permanência do estado magnético, figura 5.

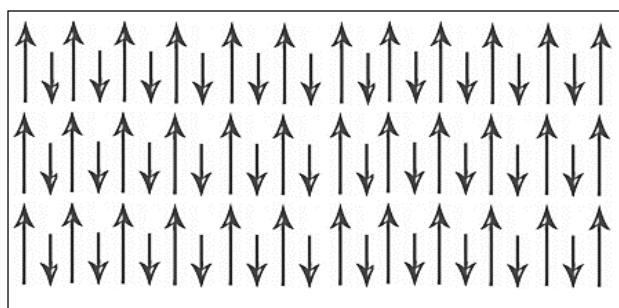


Figura 5. Representação de materiais ferrimagnéticos

O alinhamento antiparalelo de momentos magnéticos de átomos vizinhos por serem diferente e não se cancelarem resultam em um momento líquido resultante. A magnitude da magnetização é forte assim como para materiais ferromagnéticos. Experimentalmente foi possível observar diferenças entre materiais ferromagnéticos e ferrimagnéticos devido aos

valores encontrados para magnetização de saturação para ambos os casos. A explicação para o fenômeno veio através de Neél, que estudando as ferritas propôs para o material o ordenamento antiparalelo e com diferentes magnitudes.

1.2.6 Ferritas

Uma divisão comum para as estruturas das ferritas normalmente estudadas as classificam em quatro tipos: espinélio (AB_2O_4), magnetoplumbita ($AFe_{12}O_{19}$), granadas ($A_3Fe_5O_{12}$) e perovskita (ABO_3) e podem apresentar estrutura cristalina cúbica ou hexagonal¹¹. O interesse nessas estruturas está relacionado principalmente às ferritas do tipo espinélio normal e inversa devido a suas propriedades que permitem uma vasta gama de aplicações em diferentes áreas.

Nas ferritas do tipo espinélio existem dois sítios: tetraédrico e octaédrico, nos quais são distribuídos os cátions Fe^{+2} e Fe^{+3} , apresentando estrutura geral $(A^{2+}) [B_2^{3+}] O_4^{2-}$, onde A e B são cátions divalentes e trivalentes respectivamente, figura 6.

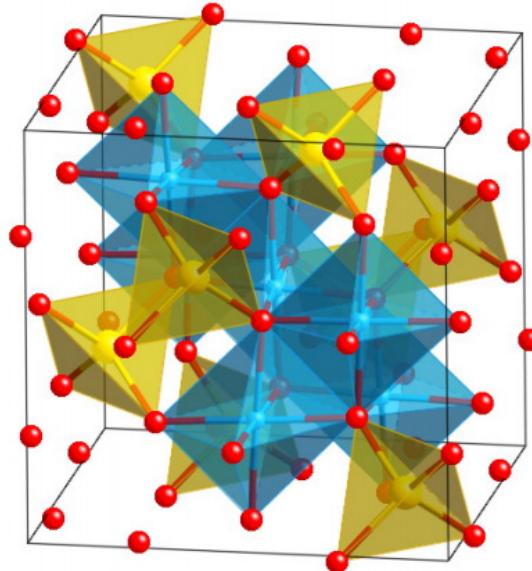


Figura 6. Representação da estrutura espinélio do $MgAl_2O_4$ onde os sítios tetraédricos (Mg^{+2}) estão em amarelo e os sítios octaédricos (Al^{+3}) em azul.

De acordo com a quantidade de sítios presentes na célula unitária da ferrita e analisando sua fórmula molecular podemos encontrar oito moléculas AFe_2O_4 , que somadas demonstram um total de 56 átomos na célula unitária de fórmula molecular $A_8Fe_{16}O_{32}$. Desses 56 átomos,

metade são átomos de oxigênio e a outra metade é ocupada pelos cátions metálicos. Os oxigênios acabam por preencher os espaços entre os cátions metálicos formando uma estrutura cúbica de face centrada. Devido ao elevado número de sítios tetraédricos e octaédricos e a possibilidade de ocupação dos mesmos por cátions de diferentes valências, a estrutura torna-se um meio propício à movimentação desses cátions entre os sítios no momento da formação do material. A mobilidade dos átomos proporciona uma variação nas propriedades magnéticas do material dependendo:

- ✓ do método utilizado para sua preparação;
- ✓ da composição química;
- ✓ da temperatura;
- ✓ da distribuição de cátions entre os sítios (A) e (B).

A magnetita é um material com magnetização permanente à temperatura ambiente, porém ao ser submetido a temperaturas acima da T_C o material passa a apresentar comportamento paramagnético. Com fórmula molecular Fe_3O_4 muitos estudos a descrevem como uma combinação de óxidos férrico e ferroso e representam sua estrutura como $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$. Devido à ocupação dos sítios tetraédricos e octaédricos no cristal por cátions com valências distintas é comum à obtenção de ferritas nas quais os íons ferro são substituídos por diferentes cátions bivalentes. Dopar ferrita com outros metais, como Zn^{+2} , Ni^{+2} , Cr^{+2} , Co^{+2} e Cu^{+2} gera mudanças, principalmente nas propriedades magnéticas do material, o que pode torná-lo útil para diversas finalidades a partir dessa adaptação. Ferro, cobalto e níquel possuem características semelhantes que justificam a substituição dos íons, como o fato de serem ferromagnéticos.

Existem dois tipos de propriedades gerais das ferritas, intrínsecas e extrínsecas, que determinam suas características elétricas e magnéticas. Chamamos propriedades intrínsecas aquelas relacionadas à estequiometria como anisotropia magneto-cristalina, temperatura de Curie e magnetização de saturação. Já as propriedades extrínsecas baseiam-se nos aspectos microestruturais como permeabilidade magnética e coercitividade. Temos alguns tipos de anisotropia que relacionam diversas características dos materiais. Para os que se baseiam nos eixos cristalográficos da estrutura, na forma geométrica e nas tensões existentes na amostra que provocam alterações em suas propriedades são dados os nomes de anisotropia magneto-cristalina, anisotropia de forma e anisotropia magnetoelástica, respectivamente¹². Sendo assim, para a anisotropia magnetocristalina, quanto maior for o valor da anisotropia, mais fácil será a magnetização nesta direção e consequentemente haverá uma redução energética de

anisotropia e poderemos considerar essa direção como de fácil magnetização¹³. Neste trabalho abordaremos apenas a anisotropia magneto-cristalina considerada uma característica intrínseca do material, sendo as demais extrínsecas ou induzidas.

Outras propriedades como permeabilidade magnética e magnetização são dependentes da anisotropia, sendo a permeabilidade magnética uma representação do grau de magnetização de um material ao ser exposto a um campo magnético. Já a temperatura de Curie é o valor no qual ocorre a transição do ordenamento ferromagnético para o paramagnético, e por fim, a magnetização de saturação é o processo de ordenamento de todos os spins na direção de um determinado campo magnético forte e suficiente para levar o material ao limite físico de intensidade da magnetização.

1.2.7 Ferrita de cobalto

As ferritas de cobalto, foco deste trabalho, são bastante estudadas em diversas áreas devido as suas propriedades magnéticas como alta coercitividade, magnetização de saturação moderada, dureza mecânica e estabilidade química¹⁴. A CoFe₂O₄ tem sido utilizada atualmente em diversos campos tecnológicos incluindo a criação de dispositivos com alta capacidade de armazenamento magnético até aplicações na saúde por meio de nanopartículas magnéticas capazes de realizar o carregamento de fármacos otimizando sua absorção e eficácia. As Nanopartículas (NPs) magnéticas têm sido cada vez mais utilizadas na área de saúde. Utilizadas na detecção e no tratamento de câncer vem ganhando cada vez mais atenção. Por exemplo, ferrofluidos (FFs) de NPs magnéticas como meio de contraste para a Ressonância Magnética podem ser usados na detecção e posterior tratamento de câncer através do processo de hipertermia magnética. Essa classe de materiais tornou-se amplamente conhecida devido a robustas aplicações tecnológicas e biomédicas. Dentre os materiais mais frequentemente utilizados encontram-se as estruturas do tipo *core-shell* de ferritas dopadas com cobalto e manganês. Nestes materiais, o acoplamento magnético *core-shell* fornece melhor eficiência no aquecimento e conversão de energia eletromagnética. Além disso, essas partículas vêm apresentando, conforme estudos recentes (Filomeno et al. 2016), valores para a taxa de perda específica (SLP - *Specific Loss Power*) maiores que os das nanopartículas de óxido de ferro usadas convencionalmente. Sendo assim, os FFs baseados em NPs *core-shell* são apresentados como bons precursores para este tipo de aplicação. Na hipertermia magnética realiza-se o acoplamento de anticorpos às nanopartículas magnéticas capazes de

reconhecer tumores. Quando as nanopartículas são injetadas no paciente, aplica-se um campo magnético alternado capaz de aumentar a atividade dessas nanopartículas elevando a temperatura até que as células do câncer sejam destruídas.

Outra vantagem na utilização dessas NPs é o fato de que dependendo do tamanho não haverá formação de domínios magnéticos, o que potencializa as propriedades magnéticas das nanopartículas. Sendo assim ao contrário da magnetita que apresenta nanopartículas com diâmetro suficientemente pequeno para formar monodomínio com cerca de 20 nm, as NPs de ferrita de cobalto tem um valor médio de 34 nm, ou seja, sua síntese torna-se mais fácil assim como a manutenção das NPs separadamente.

Uma das principais vantagens na utilização da ferrita dopada com cobalto é a dificuldade de absorção do cobalto pelo organismo quando comparado ao ferro, o que torna o material biocompatível. Atenção especial tem sido dada a ferritas substituídas com estrutura espinélio devido à capacidade em controlar e melhorar suas propriedades magnéticas para aplicações específicas.

A ferrita de cobalto possui três tipos de estrutura: espinélio normal, inversa e parcialmente inversa ou também chamada mista dependendo apenas da distribuição dos cátions nos sítios tetra- e octaédricos. Devido à estrutura mais comum ser parcialmente inversa, a fórmula da ferrita de cobalto é generalizada como $(Co_{\delta} Fe_{1-\delta})[Co_{1-\delta}Fe_{1+\delta}]O_4$. Quando $\delta = 1, \delta = 0$ ou $0 < \delta < 1$ a estrutura é dita espinélio normal, espinélio inversa ou espinélio parcialmente inversa também chamada mista, respectivamente. Experimentalmente já foram encontrados até 24% dos íons Co^{+2} nos sítios tetraédricos e o valor de δ depende do tratamento térmico podendo variar de 0,61 a 0,87¹⁵.

Na espinélio normal os sítios tetraédricos são ocupados pelos átomos de cobalto, já os octaédricos por átomos de ferro, ou seja, 8 sítios tetraédricos são ocupados por íons Co^{+2} e os 16 sítios octaédricos por Fe^{+3} . Para a estrutura espinélio inversa temos a troca dos dois cátions na ocupação dos sítios, ou seja, temos 8 sítios tetraédricos ocupados por Fe^{+3} e nos 16 sítios octaédricos estão distribuídos os íons Co^{+2} e Fe^{+3} . Assim, para determinar o momento magnético resultante de uma célula unitária do tipo espinélio é necessário considerar a diferença dos momentos magnéticos dos íons que ocupam os dois sítios na estrutura.

A estrutura espinélio cúbica pertence ao grupo espacial Fd3m, que é uma descrição da simetria do cristal, com parâmetro de rede de aproximadamente 0,834 nm. Segundo Nokagomi¹⁶ a ferrita de cobalto pode ser considerada, dentre o grupo das ferritas, com

estrutura espinélio cúbica, como magneticamente dura, o que pode ser observado por uma grande anisotropia magnetocristalina, característica de materiais duros.

O CoFe_2O_4 é considerado ferrimagnético, porém, estudos demonstram que quando reduzidas à nanopartículas a Ferrita de Cobalto é conduzida ao estado superparamagnético¹⁷. Ao atingir temperaturas superiores à T_C a ferrita de cobalto passa para o estado paramagnético. A mudança no tamanho do material acentua suas propriedades magnéticas⁹. Ao atingir a temperatura de 793K, que corresponde a T_C , a ferrita de cobalto tem uma rápida diminuição na sua magnetização de saturação¹⁸.

Para o cálculo do momento magnético da ferrita de cobalto diversos valores são encontrados de acordo com a estequiometria dos íons Fe^{+2} , Fe^{+3} e Co^{+2} presentes na estrutura espinélio que pode ser normal, inversa ou mista, mas experimentalmente são produzidas principalmente na forma mista onde a ocupação dos sítios tetra- e octaédricos pelos íons variam em diferentes proporções.

Hou et al.¹⁹ realizou cálculos ab-initio com diferentes estruturas para ferrita de cobalto $(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_{\text{Tet}}(\text{Co}_x\text{Fe}_{2-x})_{\text{Oct}}\text{O}_4$ onde $x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$ e $1,0$, a fim de avaliar a influência da quantidade de íons, Co^{+2} , Fe^{+2} e Fe^{+3} em cada sítio, nas propriedades magnéticas do material. Seus cálculos mostram que a estrutura espinélio normal é energeticamente desfavorável quando comparada a estrutura inversa, apresentando consequentemente momentos magnéticos distintos para a estrutura CoFe_2O_4 variando de $7 \mu_B$ a $3 \mu_B$ de acordo com a estequiometria adotada. Valores experimentais obtidos por Liu et al.¹¹ para ferrita de cobalto também com estrutura mista na proporção $(\text{Co}_{0,31}\text{Fe}_{0,69})_{\text{Th}}(\text{Co}_{0,34}\text{Fe}_{0,66})_{\text{Oh}}$, por meio da técnica de difração de nêutrons, os valores $-3.08 \mu_B$ e $3.21 \mu_B$ para os momentos magnéticos dos íons nos sítios tetra- e octaédricos respectivamente.

Muitos trabalhos mostram a medida experimental dos estados de spin da ferrita de cobalto. Dentre eles muitos identificam o estado sexteto, principalmente a baixas temperaturas, como predominante para nanopartículas de ferrita de cobalto, sendo considerado o estado magnético mais estável para a estrutura analisada. Observando estruturas de ferrita de cobalto do tipo core-shell, Soares e equipes de pesquisa²⁰ encontraram dois estados de spin característicos, dubleto e sexteto, sendo o sexteto encontrado a temperaturas muito baixas, já os dubletos apareceram quando houve acréscimo de temperatura. De maneira semelhante Rajendran et al.²¹ obteve, de acordo com parâmetros Mössbauer, o estado sexteto para cristais nanométricos (30 nm) de ferrita de cobalto também em baixas temperaturas, assim como o estado dubleto foi observado com o aumento da

temperatura e diminuição do tamanho do cristalito. A transição entre os estados sexteto e dubletos indicam uma mudança no ordenamento dos spins no material, os quais saem de um estado ordenado (sexteto) para um estado desordenado (dubletos) tornando o sistema superparamagnético. Segundo Galdino¹³ dois estados de spin sexteto, obtidos experimentalmente na análise da ferrita de cobalto por espectro de Mössbauer, correspondem à contribuição da interação hiperfina magnética entre os sítios A e B da estrutura espinélio inversa. Utilizando a mesma técnica experimental e a proporção de átomos em cada sítio segundo a relação $(Co_{0.31}Fe_{0.69})_{Th}(Co_{0.34}Fe_{0.66})_{Oh}$, Liu et al¹¹, obteve para nanopartículas de ferrita de cobalto picos referentes ao estado de spin sexteto para a estrutura analisada.

Esses estudos mostram o estado sexteto em nanopartículas de ferrita de cobalto com diferentes estruturas, sejam elas normais ou mistas, como estado magnético energeticamente favorável, o que nos permite observar a baixa relação entre a proporção de átomos em cada sítio da estrutura espinélio e a disposição dos spins nos átomos que as compõem.

1.3 SPINTRÔNICA

O controle do fluxo de corrente elétrica é o método utilizado atualmente em computadores no processamento de informações. No modelo da eletrônica de spins, o objetivo é controlar o fluxo de corrente em um dispositivo não somente pela carga dos elétrons, mas também pelo spin, o que aperfeiçoaria o processo, deixando os equipamentos mais rápidos, e ao mesmo tempo diminuiria consideravelmente a dissipação de energia, considerada como impedimento no desenvolvimento desses materiais, pois ao contrário da carga do elétron o spin não é afetado por um campo elétrico, mas por campos magnéticos.

Segundo Oliveira, esse estudo proporcionará o desenvolvimento de algoritmos de computação mais elaborados, assim como uma melhor compreensão dos fenômenos magnéticos, desenvolvimento de novas técnicas de processamento e armazenamento, pois utilizariam uma nova propriedade, o spin, auxiliado por diversas técnicas de computação quântica².

Ao analisarmos o magnetismo como uma propriedade baseada no estudo quântico e observando os materiais magnéticos utilizados em nosso cotidiano, tem-se uma mudança referente à como esses materiais podem ser explorados e quais novas finalidades podem ter. Sobre esse estudo temos a chamada eletrônica de spin ou também chamada spintrônica, nova área da física que tem como base o estudo das propriedades magnéticas relacionadas ao spin.

Particularmente, para esse trabalho, faremos análises quantitativas e qualitativas das propriedades magnéticas do bulk por meio de cálculos utilizando um cluster reduzido em número de átomos. Esse fenômeno surge a partir da interação entre spins vizinhos, uma vez que o movimento intrínseco faz com que sejam gerados pequenos campos magnéticos nos elétrons que ao serem expostos a um campo magnético externo reagem interagindo uns com os outros provocando uma propagação nos spins mais próximos e gerando a chamada onda de spin, Figura 7.

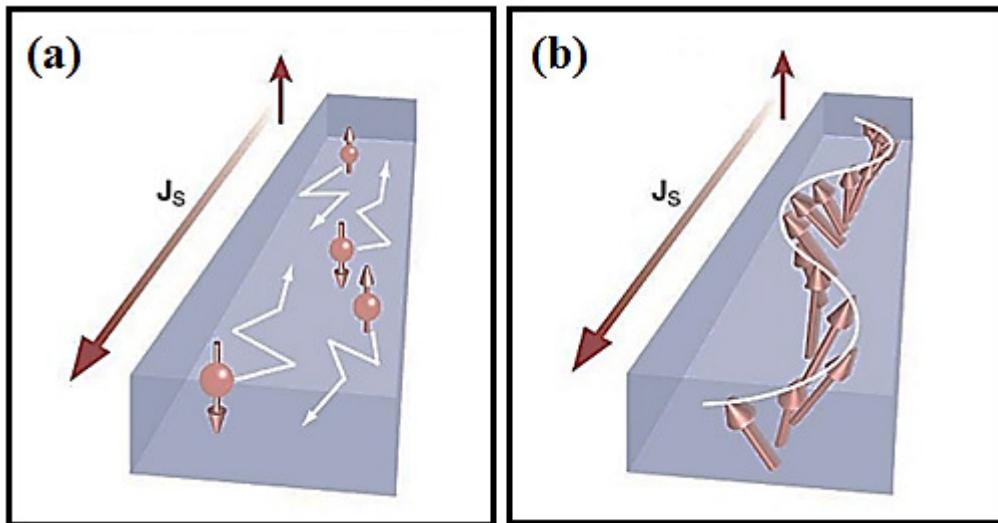


Figura 7. Dois tipos de correntes de spin em sólidos onde J_S é o momento angular. a) corrente de spin - condução de elétron. b) representação de uma onda de spin. (Adaptado da referencia 22).

A teoria inicial sobre ondas de spin foi proposta por Bloch. A ideia era ter os spins sendo desviados de seu estado fundamental e essa modificação se propagando como ondas através da rede cristalina⁴. As excitações de propagação coletiva entre os spins, as quais chamamos ondas de spin, derivam em materiais ferromagnéticos por meio do acoplamento de spins vizinhos que possuem uma interação de troca, chamada *exchange*²³. As excitações derivadas das ondas de spin são quantizadas e seu quantum é chamado *magnon*. Em comparação com o fônon que é considerado o quantum da oscilação das vibrações da rede, os magnons estariam relacionados às oscilações dos spins e obedecem à estatística de Bose-Einstein sendo influenciados pela temperatura desde que esta seja inferior a temperatura crítica²⁴.

As ondas de spin se propagam com frequências na faixa de poucos MHz. Experimentalmente têm-se diversas maneiras de se calcular ondas de spin em materiais

ferromagnéticos, ferrimagnéticos e antiferromagnéticos, dentre elas utilizam-se espalhamento de luz, espalhamento de nêutrons, espectroscopia na região de micro-ondas e ressonância magnética. No estado fundamental com spins ordenados paralelamente temos uma oscilação uniforme de maneira a permanecerem paralelos. Ao analisar as oscilações que contribuem coletivamente temos uma diferença de fase onde os spins não permanecem alinhados como no estado uniforme citado anteriormente. A distância entre a oscilação inicial e a influencia nos vizinhos até o retorno ao estado inicial é calculada como sendo equivalente a 2π , ou seja, é da ordem de um comprimento de onda²³. Ao mesmo tempo em que o comprimento de onda diminui ocorre o aumento do ângulo entre os spins, e consequentemente há um aumento na contribuição da energia de intercâmbio para a energia da excitação²⁴.

Os magnons podem ser imaginados como uma precessão completa distribuída ao longo de uma cadeia de spins. A distribuição de velocidade de tais magnons não é tão simples quanto os fôtons. A velocidade de um fóton em espaço livre, na maioria dos casos, não depende da direção de propagação nem da frequência, já os magnons dependem do ângulo entre a direção de propagação e o campo magnético externo e das frequências de precessão.

Há estudos baseados no confinamento da propagação de ondas de spin em estruturas magnéticas. O controle sobre ondas de spin se faz necessário para entendimento e consequente produção de materiais magnéticos que utilizem essa propriedade ao invés da corrente de elétrons²⁵.

A possibilidade de utilização de materiais que carreguem essa propriedade vem ganhando ênfase devido à possível aplicação a materiais magnéticos em que a perda de energia seja mínima diferentemente dos materiais atualmente utilizados. Um exemplo desses materiais são as memórias magnéticas onde o grande inconveniente é o superaquecimento dependendo de sistemas de resfriamento acoplados.

A ferrita de cobalto vem sendo muito estudada na área de eletrônica de spin e a comprovação da presença de ondas de spin no composto possibilitaria a utilização da ferrita de cobalto em equipamentos que necessitam de magnetismo, mas que tornam-se inviáveis devido ao elevado aquecimento provocado pela utilização da tradicional corrente elétrica. Muitos dos estudos com semicondutores podem ser beneficiados pelo estudo do spin. A maioria do que se faz em eletrônica utiliza semicondutores, como transistores, diodos e chips. A possibilidade de utilizar o spin em semicondutores abre grandes possibilidades para desenvolvimento de novas tecnologias associadas que acoplam múltiplas funções e baixos custos.

Além da sua utilização em materiais eletrônicos que necessitem de magnetismo a ferrita de cobalto vem ganhando destaque na área da saúde. Suas Nanopartículas (NPs) magnéticas de têm sido cada vez mais utilizadas na detecção e no tratamento de câncer. Por exemplo, ferrofluidos (FFs) de NPs magnéticas como meio de contraste para a Ressonância Magnética podem ser usados na detecção e posterior tratamento de câncer através do processo de hipertermia magnética. Essa classe de materiais tornou-se amplamente conhecida devido a robustas aplicações tecnológicas e biomédicas. Dentre os materiais mais frequentemente utilizados encontram-se as estruturas do tipo core-shell de ferritas dopadas com cobalto e manganês. Nestes materiais, o acoplamento magnético core-shell fornece melhor eficiência no aquecimento e conversão de energia eletromagnética.

Na hipertermia magnética realiza-se o acoplamento de anticorpos às nanopartículas magnéticas capazes de reconhecer tumores. Quando as nanopartículas são injetadas no paciente, aplica-se um campo magnético alternado capaz de aumentar a atividade dessas nanopartículas elevando a temperatura até que as células do câncer sejam destruídas

1.4 MECÂNICA QUÂNTICA E O MAGNETISMO

A estrutura da matéria sempre foi uma área de muito fascínio devido às tentativas de explicar seu surgimento e as interações entre as partículas presentes nos átomos. Para tanto, não suportada pelos conceitos clássicos, a explicação para tais fenômenos vem sendo sustentada pela mecânica quântica. Uma das abordagens principais e mais difundidas de representação da estrutura da matéria está na análise dos termos da função de onda representada pelas equações de Schrödinger que serão detalhadamente abordadas na seção 3.3.

Como dito anteriormente os estudos relacionados à composição da matéria, principalmente a partir do modelo de Bohr contribuíram significativamente para os estudos quânticos. Vários nomes além de Niels Henrick David Bohr (1885 - 1962) incrementaram os conceitos quânticos. Marx Karl Ernst Ludwig Planck (1858-1947), Wolfgang Ernst Pauli (1900-1958), Albert Einstein (1879-1955), Louis de Broglie (1892-1987), Erwin Rudolf Josef Alexander Schrödinger (1887-1961), Werner Karl Heisenberg (1901-1976) e Paul Dirac (1902-1984), entre outros, são alguns nomes fundamentais para o entendimento dos princípios da mecânica quântica.

O magnetismo é um fenômeno pelo qual certos materiais exercem uma força ou influência atrativa e repulsiva sobre outros materiais. Considerando o magnetismo como possuindo uma natureza puramente quântica não temos como analisa-lo classicamente. Cálculos envolvendo magnetismo baseiam-se na análise dos movimentos das partículas no átomo que possam produzir atração ou repulsão gerando os chamados momentos magnéticos dos materiais, ou seja, as propriedades magnéticas macroscópicas podem ser encontradas através do somatório dos momentos magnéticos dos elétrons individualmente. Ernst Pauli foi o postulador da unidade principal para momentos magnéticos, chamada magnéton de Bohr (μ_B) por meio de estudos sobre a origem do momento magnético atômico²⁶. Como visto na equação 1.5 o magnéton de Bohr depende de valores constantes o que fornece como resultado $0,927 \times 10^{-21} \text{ erg.G}^{-1} = 9,274 \times 10^{-24} \text{ J.T}^{-1}$.

O momento magnético, calculado por meio do magnéton de Bohr (μ_B) surge a partir de elétrons dos orbitais *d* e *f* que, quando desemparelhados, podem ser associados a um dipolo magnético. Cada elétron desemparelhado equivale em momento magnético a 1 μ_B . Sendo assim o momento magnético teórico calculado para os íons Fe^{+3} , Fe^{+2} , Zn^{+2} , Ni^{+2} , Cr^{+2} , Co^{+2} e Cu^{+2} são respectivamente 5 μ_B , 4 μ_B , 0 μ_B , 2 μ_B , 4 μ_B e 1 μ_B ¹¹. Já para os átomos de ferro, cobalto e níquel no estado fundamental temos respectivamente 4,90 μ_B , 3,87 μ_B , e 2,83 μ_B . Porém, no bulk, devido às interações entre os átomos metálicos os momentos magnéticos são alterados e passam a 2,22 μ_B , 1,72 μ_B e 0,60 μ_B respectivamente¹⁶.

1.5 MECÂNICA QUÂNTICA E A QUÍMICA COMPUTACIONAL

Com os grandes avanços tecnológicos relacionados à capacidade de armazenamento de informações, a velocidade de processamento de dados, atrelado a novas descobertas no campo da ciência, a utilização da “Química Computacional” vem ganhando cada vez mais destaque. A ideia de prever resultados e até provar ou complementar teoricamente resultados experimentais se torna bastante interessante para o meio científico, pois agrega precisão de resultados e baixos custos. Com o desenvolvimento de novas técnicas de cálculos, principalmente de química quântica, tem-se a expansão das áreas de aplicação desses cálculos computacionais, o que demonstra o grande potencial oferecido por essa técnica.

Há poucas décadas tinham-se muitas dificuldades na resolução de problemas matemáticos envolvendo estudos quânticos devido ao alto nível de complexidade das deduções e aproximações envolvendo a equação de Schrödinger e o não acompanhamento

tecnológico nessa área. Apesar dos desafios ainda enfrentados atualmente, tivemos avanços extraordinários na área de processamento e análise de dados, o que permitiu ao homem descobrir situações, por meio de simulações computacionais, antes consideradas impossíveis. Atualmente são utilizados, de maneira geral, três métodos químicos computacionais: ab-início, também chamado primeiros princípios, semiempíricos (SE) e o método da teoria do funcional de densidade (DFT). Os três métodos tentam simplificar, devido sua complexidade, a equação de Schrödinger a fim de torná-la factível.

Utilizando-se o método dos primeiros princípios é possível a realização de cálculos com resultados precisos principalmente ao utilizamos moléculas pequenas, pois as aproximações realizadas são bem definidas e podem ser sistematicamente melhoradas até um resultado convergente. Em contrapartida o método SE pode ser utilizado para moléculas com grande número de átomos, assim como o DFT, porém há uma queda na precisão dos dados obtidos como consequência dos ganhos em termos de velocidade de processamento. Ao escolher o cálculo computacional a ser utilizado é preciso listar os objetivos para tal assim como analisar qual método se adequa melhor ao sistema fornecendo resultados confiáveis. A escolha do método vai desde a necessidade de precisão (qualitativa ou quantitativa) dos resultados ao tipo de elementos presentes na molécula estudada. Para o nosso estudo priorizaremos o método do funcional de densidade que utiliza o funcional da densidade eletrônica para predizer muitas características distintas do material. A principal vantagem desse método é à elevada precisão dos resultados eletrônicos calculados, além da baixa sobrecarga computacional, podendo ser considerado o mais popularmente utilizado²⁶. A teoria do funcional de densidade será abordada detalhadamente na seção 3.5 deste trabalho.

A análise experimental pode, em muitos casos, ser custosa e demandar longos períodos, o que pode ser minimizado por meio de análises computacionais que demonstrem propriedades de interesse desses materiais de forma rápida, barata e com alta confiabilidade de resultados.

2. OBJETIVO

2.1 GERAL

Propor um modelo molecular para analisar as propriedades magnéticas da ferrita de cobalto.

2.2 ESPECÍFICOS

- ✓ Desenvolver um modelo de cluster para representar a célula unitária da ferrita de cobalto;
- ✓ Selecionar os métodos mais adequados e realizar cálculos computacionais em nível DFT para analisar estabilidade de estados eletrônicos, momentos de dipolo magnético e outras propriedades do cluster da ferrita de cobalto;
- ✓ Analisar qualitativamente a distribuição da densidade de spins do cluster para identificar o estado de spin predominante em cada sítio da estrutura e prever o eixo de fácil magnetização para a ferrita de cobalto.
- ✓ Comparar a distribuição de spin em cada eixo cartesiano a fim de identificar o fenômeno de anisotropia na ferrita de cobalto.

3. METODOLOGIA

No início deste capítulo apresentamos os modelos de cluster propostos para ferrita de cobalto (seção 3.1), discorremos sobre métodos computacionais (seção 3.2) complementando com a descrição da Equação de Schrödinger (seção 3.2.1) a aproximação de Born-Oppenheimer (seção 3.2.3) e equações base para utilização do método computacional DFT (seção 3.2.4). Todos os cálculos computacionais de Química Quântica utilizados nesta pesquisa foram realizados através do uso do pacote computacional *Gaussian09*.

3.1 MODELOS DE CLUSTER

Neste trabalho utilizamos como referência para criação dos modelos de clusters as células unitárias com estruturas espinélio normais obtidas por Hou et al. (2010)¹⁹ e Rieck e Thijssen (2007)²⁷ e para a célula do tipo espinélio inversa utilizamos os dados de Proskurina et al. (2004)²⁸. Inicialmente obtemos a estrutura da célula unitária utilizando o programa *PowderCell 2.4*. Os seguintes dados cristalográficos, para obtenção dos clusters CoFe_2O_4 , $\text{CoFe}_2\text{O}_{12}$ e $\text{CoFe}_4\text{O}_{20}$, foram utilizados: grupo espacial $Fd\bar{3}m$ (2 2 7) para a estrutura da célula unitária. Os sítios tetraédricos ocupados pelos cátions divalentes Co^{2+} (Td) (0, 0, 0), posição espacial de Wyckoff 8a. Cátions trivalentes Fe^{+3} ocupando sítios octaédricos (Oh) (5/8,5/8,5/8), posições de Wyckoff 16d. Para os átomo de oxigênio utilizamos 32e (u,u,u) sendo $u = 0.378$ ¹⁹. Para os clusters CoFe_2O_4 (ref1) e $\text{Co}_4\text{FeO}_{20}$ utilizamos os dados cristalográficos de acordo com as referencias 27 e 28 respectivamente

Em seguida utilizamos o programa *GaussView 5.0* para análise detalhada da célula obtida e posterior redução da mesma, assim como para realização de cálculos posteriores utilizamos o programa *Gaussian09*. A célula unitária extraída da referência 19 está representada na figura 8 e representa a mesma estrutura utilizada na referencia 27.

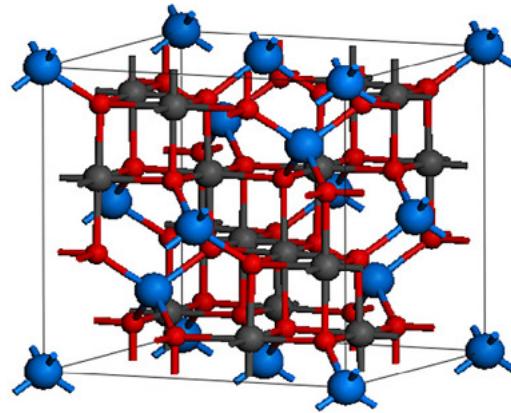


Figura 8. Estrutura espinélio da ferrita de cobalto. Extraída da referencia 19.

Após obtenção da célula unitária realizamos uma redução da mesma mantendo os mesmos parâmetros de rede, apenas eliminando átomos vizinhos e obtivemos 4 modelos de cluster para análise das propriedades de nanopartículas de ferrita de cobalto. As figuras 9, 10 e 11 destacam nossos modelos de cluster para a ferrita de cobalto com estruturas espinélio normais e a figura 13 mostra o cluster com estrutura espinélio inversa.

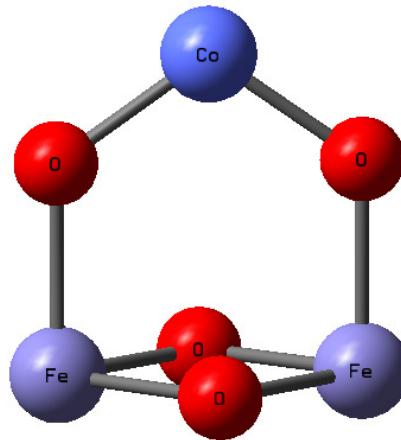


Figura 9. Modelo de cluster CoFe_2O_4 .

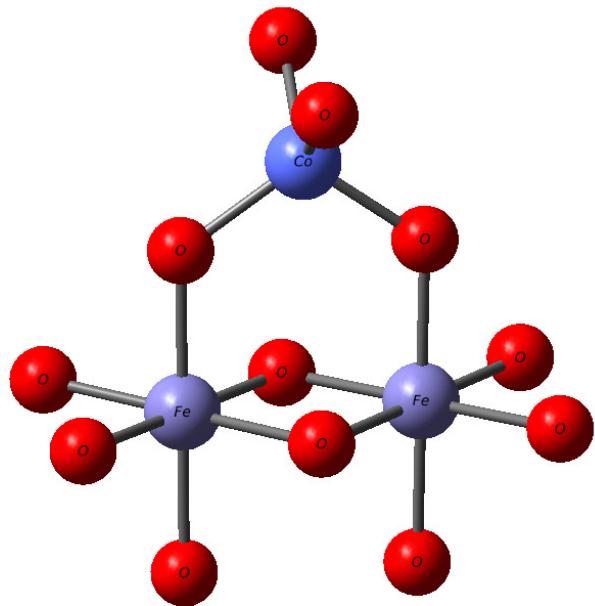


Figura 10. Modelo de cluster $\text{CoFe}_2\text{O}_{12}$.

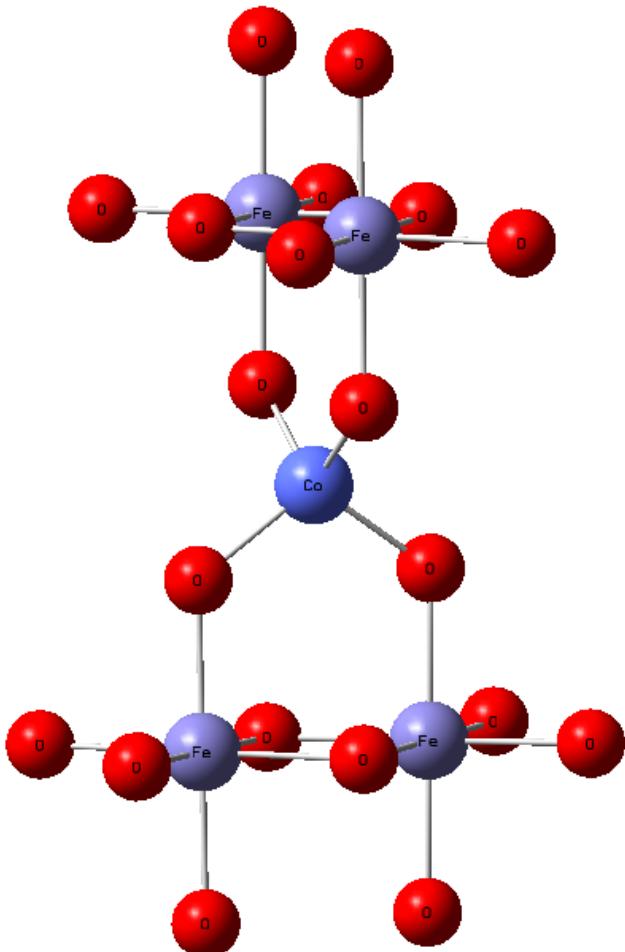


Figura 11. Modelo de cluster $\text{CoFe}_4\text{O}_{20}$.

Adicionalmente obtivemos um modelo utilizando a célula unitária para a ferrita de cobalto com estrutura espinélio inversa onde os sítios tetraédricos estariam ocupados pelos íons ferro e os sítios octaédricos divididos entre Cobalto e ferro. Chamamos esse modelo de $\text{Co}_4\text{FeO}_{20}$ e está representado na figura 12.

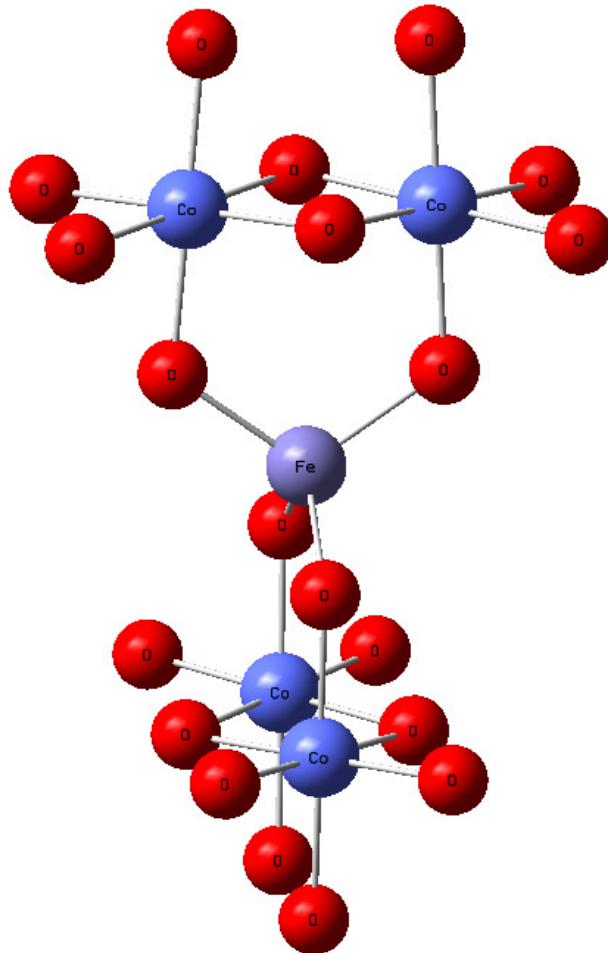


Figura 12. Modelo de cluster $\text{Co}_4\text{FeO}_{20}$.

Comparativamente obtivemos o modelo a partir de dados da referência 27, figura 13, e realizamos os mesmos tipos de cálculos afim de analisar a reproduzibilidade dos modelos propostos.

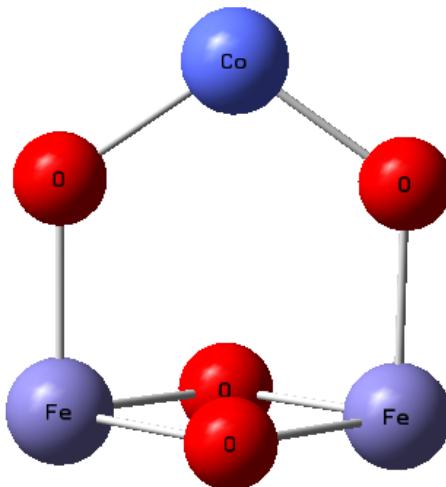


Figura 13. Modelo de cluster CoFe_2O_4 (ref 1).

Pavão, Santos e Taft²⁹ realizaram cálculos com modelos de cluster para ferro, cobalto e níquel e obtiveram excelentes resultados, por meio de cálculos computacionais, ao analisarem as propriedades magnéticas dos cristais. Apesar de utilizarem um modelo molecular extremamente simples, com apenas dois átomos, foi possível a obtenção de resultados semelhantes aos valores experimentais, provando ser um modelo eficiente para análise do magnetismo 3d.

Ao observar a célula unitária da ferrita de cobalto verificamos a presença de um número elevado de átomos, pois a mesma obedece aos critérios de estabilidade para cada átomo de forma que eles estejam neutros e rodeados pelo complemento de elétrons. Porém, no modelo de cluster proposto CoFe_2O_4 para o cristal adotamos um número de átomos correspondente à relação estequiométrica mínima para a ferrita de cobalto de 1:2:4 referentes ao cobalto, ferro e oxigênio respectivamente, mas mantendo o complemento das valências de todos os átomos. Na distribuição de átomos da célula unitária temos $\text{Co}_8\text{Fe}_{16}\text{O}_{32}$. Já no modelo de cluster os sete átomos estão distribuídos segundo a fórmula molecular CoFe_2O_4 . Para os modelos propostos foram considerados como ocupantes dos sítios tetraédricos os cátions metálicos bivalentes, assim como os sítios octaédricos estariam preenchidos em sua maioria pelos cátions trivalentes. Desta forma as distâncias atômicas não foram otimizadas e foram empregados os valores experimentais para os parâmetros de rede¹⁹, mostrados na tabela 1.

Tabela 1. Distâncias interatômicas utilizadas nos modelos de clusters CoFe₂O₄ e CoFe₂O₁₂, CoFe₄O₂₀ e Co₄FeO₂₀.

Ligaçāo	Distânciā interatômica (Å)				
	CoFe₂O₄	CoFe₂O₁₂	CoFe₄O₂₀	CoFe₂O_{4(Ref1)}	Co₄FeO₂₀
Fe-O	2,09013	2,07111	2,07111	2,06409	1,97540
Co-O	1,83182	1,85878	1,85878	1,85241	2,00850
Fe-Co	3,48004	3,47582	3,47582	3,46397	3,47665

Realizamos cálculos baseados na densidade de spin por orbital (DSO) em cada eixo cartesiano do cluster. Para medir a contribuição dos orbitais utilizamos aproximações baseadas nas projeções dos mesmos no plano cartesiano. A figura 14 mostra como se projetam os diferentes orbitais nos eixos *x*, *y* e *z*. Utilizamos em determinados casos a projeção de um orbital em mais de um eixo, como o orbital $3d_{x^2-y^2}$, que possui contribuições nos eixos *x* e *y*.

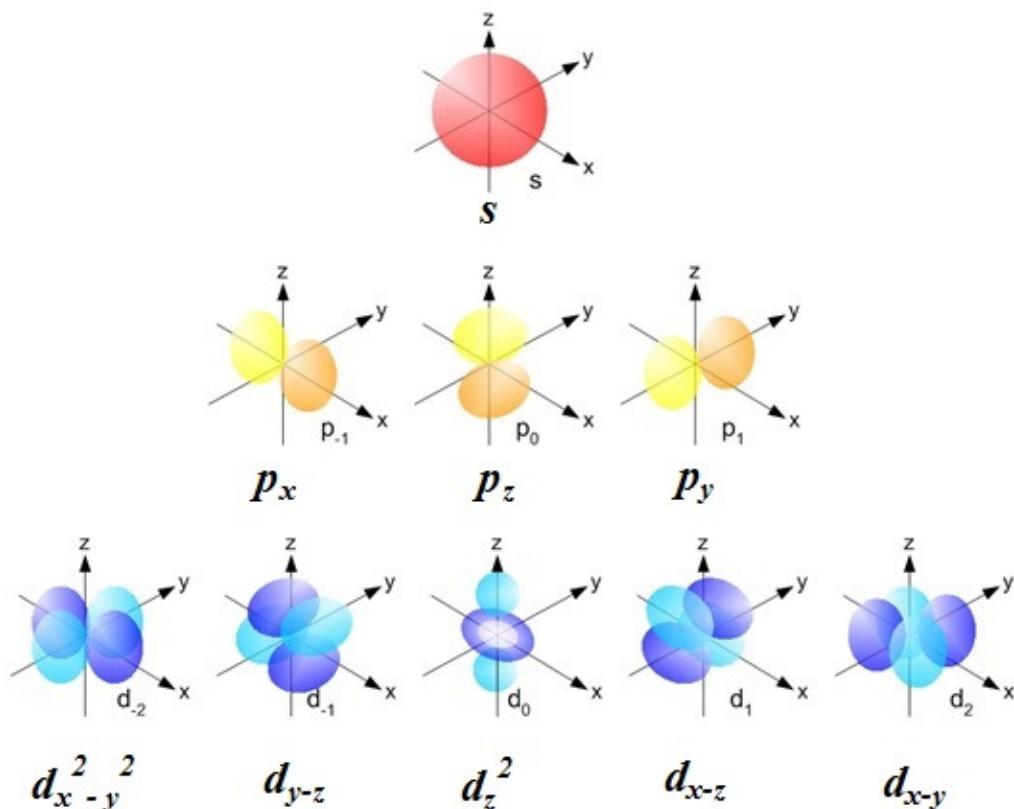
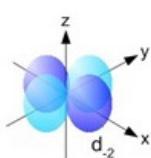
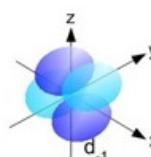
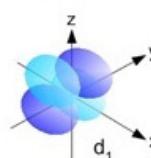
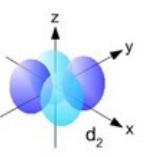


Figura 14. Distribuição dos orbitais s, p e d no plano cartesiano.

Para orbitais com contribuição em diferentes eixos utilizamos as equações de projeção dos orbitais apresentadas na Tabela 2. Considerando a contribuição dos orbitais *s* como igualitária em todos os eixos e os orbitais p_x , p_y e p_z contribuindo apenas para os eixos *x*, *y* e *z* respectivamente os valores desses orbitais foram utilizados sem tratamento matemático, assim como d_z^2 que possui contribuição majoritária no eixo cartesiano *z*.

Tabela 2. Equações utilizadas para obtenção da DSO nos eixos cartesianos.

ORBITAIS	DENSIDADE ELETRÔNICA DE SPIN POR ORBITAL
	Projeção em <i>x</i> : $\frac{\text{DSO}}{2}$
$d_{x^2-y^2}$	Projeção em <i>y</i> : $\frac{\text{DSO}}{2}$
	Projeção em <i>y</i> : $\text{DSO. cos } 45^\circ$ Projeção em <i>z</i> : $\text{DSO. sen } 45^\circ$
d_{y-z}	
	Projeção em <i>x</i> : $\text{DSO. cos } 45^\circ$ Projeção em <i>z</i> : $\text{DSO. sen } 45^\circ$
d_{x-z}	
	Projeção em <i>x</i> : $\text{DSO. cos } 45^\circ$ Projeção em <i>y</i> : $\text{DSO. sen } 45^\circ$
d_{x-y}	

Adicionalmente calculamos os momentos magnéticos referentes aos íons dos sítios tetraédricos e octaédricos no cluster por meio da análise da população de spin considerando a contribuição dos orbitais *s* e *d* para os mesmos. Apesar da pequena contribuição dos orbitais *s*,

os mesmos são considerados devido às interações com o núcleo que são mais evidentes para os elétrons desses orbitais.

3.2 MÉTODOS COMPUTACIONAIS

Realizamos cálculos para os estados de spin dublet, quarteto, sexteto, octeto e deceto a fim de comparar energeticamente o estado mais estável, assim como propriedades derivadas para os clusters moleculares CoFe_2O_4 e $\text{CoFe}_2\text{O}_{12}$, $\text{CoFe}_4\text{O}_{20}$ e $\text{CoFe}_2\text{O}_{4(\text{Ref1})}$, utilizando o programa *Gaussian 09*, por meio de cálculos DFT com os funcionais de densidade UB3LYP e UB3PW91. Utilizamos para átomos metálicos a função de base LANL2DZ e para o oxigênio as funções de base 6-31G e 6-311G. A escolha das bases se deu a partir do tipo de elemento químico e pelas propriedades a serem calculadas uma vez que diferentes bases adotam diferentes aproximações e formas de análise das interações entre as partículas no átomo, assim como as diferenças ao analisar as interações entre os elétrons de caroço e os elétrons de valência.

O programa *Gaussian 09* tornou-se uma ferramenta extremamente útil na modelagem molecular e análise de propriedades podendo prever energias, frequências vibratórias, propriedades moleculares e reações por meio de diversos ambientes químicos. Sua utilização atinge químicos, engenheiros químicos, bioquímicos, físicos e outros cientistas em diversas áreas. O software baseia-se nas leis fundamentais da mecânica quântica, podendo ser utilizado em espécies com propriedades difíceis de serem observadas experimentalmente, como estados intermediários de vida curta e estruturas de transição. Além disso, é possível: a modelagem de reações de sistemas muito grades com ONIOM (método híbrido de cálculo ab-initio ou semi-empírico, bastante utilizado em sistemas biomoleculares, metais de transição e catalisadores), a otimização dos estados de transição, cálculo em soluções, utilização do método semi-empírico de PDDG, estudo dos estados excitados na fase gasosa ou em solução, realização de cálculos de DFT dependente do gradiente do tempo, uso de funcionais DFT (correções de longo alcance, dispersão empírica, duplo híbrido) assim como novos recursos de caminhos da reação usando a coordenada de reação intrínseca (IRC) e determinação de frequência de IR e intensidade Raman. É possível modelar sistemas complexos e resolver problemas com baixos custos computacionais quando comparado a versões anteriores e até a outros softwares disponíveis no mercado. O *Gaussian 09* é suportado em sistemas Unix/Linux, sistemas Windows e sistemas Mac OS X (Licenças single)³⁰.

Para realização dos cálculos DFT é necessária à escolha dos funcionais a serem utilizados. O funcional B3LYP escolhido é muito utilizado em cálculos envolvendo metais de transição. Hoje, esse funcional pode ser considerado um dos mais utilizados em cálculos computacionais pelo ganho na velocidade de processamento e pelos resultados com alta confiabilidade. É um funcional híbrido, pois inclui contribuições do método Hartree-Fock e da aproximação do gradiente generalizado (GGA), que depende tanto da densidade eletrônica quanto do gradiente da densidade. O significado da sigla vem dos seus descobridores Becke, Lee, Yang e Parr dando origem ao chamado funcional B3LYP. O número 3 indica três parâmetros empíricos utilizados na optimização do método³¹. O funcional PW91 é um método DFT puro, uma vez que não utiliza as contribuições de HF, sendo também considerado um método ab-initio. O B3PW91 assim como o B3LYP são funcionais híbridos que associa 3 gradiente de correlação de Becke, Perdew e Wang possuindo também contribuição do método HF. A sigla é uma incorporação dos gradientes de correlação de Perdew e Wang associados no ano 1991.

3.2.1 Equação de Schrödinger

Em geral, a equação de Schrödinger é não separável em suas variáveis, o que inviabiliza seu tratamento analítico exato. Existem muitos métodos utilizando aproximações para resolve-la.

Supondo uma partícula quântica com massa m e movendo-se sob a influência de uma energia potencial $V(x,y,z,t)$. Em derivadas parciais teríamos a equação dependente do tempo satisfeita por:

$$i\hbar \frac{d\psi}{dt} = \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + V(x,y,z,t) \right) \psi \quad (3.1)$$

onde $\mu = \frac{m_e m_p}{m_e + m_p}$ é a massa reduzida, sendo m_e a massa do elétron e m_p a massa do próton.

Essa equação foi proposta pelo físico austriaco Erwin Schrödinger, em 1926. Na descrição de sistemas atômicos e moleculares uma das simplificações utilizadas é o hamiltoniano que desconsidera os efeitos relativísticos e sua dependência com o tempo.

A versão da equação de Schrodinger independentemente do tempo é denotada por:

$$E\Psi = \left(\frac{-\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + V(x, y, z) \right) \Psi \quad (3.2)$$

ou,

$$\hat{H} \Psi = E\Psi \quad (3.2.1)$$

em que \hat{H} é o operador hamiltoniano, Ψ é a função de onda e E é a energia. Convencionalmente em cálculos de estrutura eletrônica é usada à separação dos movimentos nucleares e eletrônicos, a chamada aproximação de Born-Oppenheimer, chegando-se a uma forma nova da Eq. 3.2:

$$H(r, R)\Psi(r)\Psi(R) = E\Psi(r)\Psi(R) \quad (3.3)$$

onde $R = (R_1, R_2, R_3, \dots, R_n)$ se refere às coordenadas nucleares e $r = (r_1, r_2, r_3, \dots, r_n)$ às coordenadas eletrônicas. O operador Hamiltoniano \hat{H} é descrito como a soma dos operadores de energia cinética T e potencial V . O operador T corresponde ao somatório dos operadores de energia cinética nuclear (T_{Nu}) e eletrônica (T_e). O operador V é o somatório dos operadores potenciais de interação elétron-elétron (V_{ee}), elétron-núcleo (V_{eN}) e núcleo-núcleo (V_{NN}). O hamiltoniano então fica:

$$\hat{H} = T_{Nu} + T_e + V_{ee} + V_{eN} + V_{NN} \quad (3.4)$$

As contribuições são dadas por:

$$T_{Nu} = - \sum_{a=1}^M \frac{\hbar^2}{2M_a} \nabla_a^2 \quad (3.5)$$

$$V_{NN} = \sum_{a=1}^M \sum_{b>a}^M \frac{Z_a Z_b e^2}{|\vec{r}_{ab}|} \quad (3.6)$$

$$T_e = - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 \quad (3.7)$$

$$V_{ee} = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{|\vec{r}_{ij}|} \quad (3.8)$$

$$V_{en} = - \sum_{a=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_a e^2}{|\vec{r}_{ia}|} \quad (3.9)$$

Para as equações 3.5 a 3.9 temos ∇_a^2 sendo o operador gradiente relativo às coordenadas nucleares, M_a a massa do núcleo, ∇_i^2 indica o operador gradiente relativo às coordenadas eletrônicas, e é a carga do elétron e os termos \vec{r}_{ij} representam a distância entre o elétron i e j , \vec{r}_{ia} a distância entre o elétron i e o núcleo a , \vec{r}_{ab} a distância entre o núcleo a e b , Z_a a carga do núcleo a e Z_b a carga do núcleo b ³².

Substituindo os termos das equações 3.4 a 3.8 na equação 3.3 obtemos o hamiltoniano para uma molécula com N elétrons (r_i) e M núcleos (R_a) temos a equação 3.10 que corresponde à função de onda do sistema:

$$\hat{H} = - \sum_{a=1}^M \frac{\hbar^2}{2M_a} \nabla_a^2 - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{|\vec{r}_{ij}|} - \sum_{a=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_a e^2}{|\vec{r}_{ia}|} + \sum_{a=1}^M \sum_{b>a}^M \frac{Z_a Z_b e^2}{|\vec{r}_{ab}|} \quad (3.10)$$

3.2.2 Aproximação Hartree-Fock

Dentre muitas aproximações para solução da equação de Schrödinger, uma das mais utilizadas e historicamente pioneira é o método de Hartree-Fock. Este adota uma análise eletrônica individual, considerando que um elétron interage com o campo médio formado pelos demais elétrons e núcleos movendo-se muito mais lentamente com seu deslocamento parametrizado. Para a definição deste campo médio usa-se a interpretação física para a função de onda Ψ foi dada por Born e demonstra a probabilidade (p) de encontrar um elétron numa dada região entre x_1 e x_2 e pode ser representado pela equação 3.10:

$$\rho = \int_{x_1}^{x_2} \Psi(x)^* \Psi(x) dx \quad (3.11)$$

A proposta considera a aproximação do campo central, definindo o potencial de campo médio que pode ser representado pela integral:

$$V(r_i) = \int \frac{\rho_{N-1}}{|\vec{r}_i - \vec{r}'|} dr \quad (3.12)$$

onde ρ_{N-1} representa a densidade de probabilidade de encontrar a nuvem de elétrons de N-1 elétrons em r .

Desta forma desconsideram-se as interações relativas ao núcleo e o sistema é calculado segundo as contribuições eletrônicas, equação 3.9. Assim o hamiltoniano que descreve o movimento eletrônico³³

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{|\vec{r}_{ij}|} - \sum_{a=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_a e^2}{|\vec{r}_{ia}|} \quad (3.13)$$

Desta forma a equação 3.12 representa a energia total eletrônica para uma dada configuração dos núcleos Ra.

3.2.3 Determinante de Slater

Uma das formas mais simples de descrever a função Ψ satisfazendo o princípio de Pauli, ou seja, que a função de onda eletrônica é antissimétrica, é um determinante de Slater (ϕ):

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{bmatrix} \Psi_1(1) & \dots & \Psi_n(1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_1(n) & \dots & \Psi_n(n) \end{bmatrix}, \langle \Psi_i | \Psi_j \rangle = \delta_{ij}, \begin{cases} \Psi_i = \phi\alpha \\ \Psi_j = \phi\beta \end{cases} \text{ ou} \quad (3.14)$$

Uma opção é tomar as funções Ψ no determinante de Slater representando os spin-orbitais. Estes são chamados dessa forma, pois são um produto de uma função orbital ϕ por uma função de spin (α ou β).

Neste caso o método Hartree-Fock baseia-se nos seguintes conceitos: (i) a utilização de um determinante de Slater, apresentado na equação (3.13) como função de onda aproximada; (ii) a utilização do método variacional para obter uma função de onda que minimiza a energia total; e (iii) a substituição das repulsões eletrônicas sofridas por cada elétron por um campo médio criado pelos outros elétrons do sistema³³.

3.2.4 Teoria do Funcional de Densidade

Uma alternativa a formulação de Schrödinger é a Teoria do Funcional de Densidade (do inglês DFT), proposta em 1964 por Hohenberg e Kohn³⁴, considera a utilização da densidade eletrônica para o cálculo da energia de um sistema de muitos corpos e diferentemente do método HF, esta teoria leva em conta o efeito de correlação eletrônica, o que em princípio permite melhores resultados no cálculo de propriedades. O funcional de energia é dado segundo a expressão:

$$E[\rho(r)] = \int v(r)\rho(r)dr + F(\rho) \quad (3.15)$$

O nome funcional deriva do fato da função ser dependente de outra função que nesse caso seria $F(\rho) = \langle \Psi | T + V_{ee} | \Psi \rangle$.

O método do funcional de densidade está entre os métodos computacionais mais utilizados em geral, e em particular, para metais de transição, uma vez que possuem alta confiabilidade de resultados e rapidez de processamento.

Aperfeiçoamentos para o método foram propostos por Kohn e Sham que sugerem descrever o sistema, onde os elétrons não interagem entre si com o objetivo de encontrar inicialmente o hamiltoniano para esse sistema, além de incluírem efeitos de correlação eletrônica. Ainda assim, um cálculo DFT não é exato para sistemas com mais de dois corpos, sendo necessárias aproximações. Dentre as principais utilizadas temos a aproximação da densidade local (LDA), a aproximação da densidade de spin (LSDA) utilizada para sistemas de camada aberta e a aproximação do gradiente generalizado (GGA). Existem também as aproximações utilizando a junção das energias de troca calculadas pelo método HF e as energias de correlação e de troca calculadas com métodos DFT. A essas associações damos o nome de funcionais híbridos³².

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Iremos apresentar nesse capítulo os resultados obtidos na investigação de propriedades magnéticas utilizando modelos moleculares da ferrita de cobalto. Primeiramente discutiremos dados referentes à obtenção do estado de spin sexteto como representante para o magnetismo na nanopartícula de ferrita de cobalto (seção 4.1), adicionalmente analisaremos os momentos magnéticos nos clusters CoFe_2O_4 , $\text{CoFe}_2\text{O}_{12}$ e $\text{CoFe}_4\text{O}_{20}$ comparando os resultados obtidos com dados experimentais (seção 4.2). Por fim faremos a identificação da distribuição de spin por orbital (DSO) associando-a ao fenômeno de anisotropia para os clusters propostos (seção 4.3).

4.1 ANÁLISE DA ESTABILIDADE DE ESTADOS ELETRÔNICOS

Apesar da simplificação, os modelos de cluster propostos representam de forma significativa à unidade básica do composto, o que permitiu uma boa comparação com resultados experimentais. O modelo molecular contendo apenas sete átomos representa não só a unidade básica, mas o cluster com infinitos átomos, pois encontra-se com suas valências saturadas o que não ocorre na superfície dos materiais onde encontramos valências livres caracterizando o fenômeno da anisotropia de superfície. Levando em consideração o magnetismo como um fenômeno local que se estende por todo o cristal é possível prever propriedades magnéticas utilizando modelos bastante simplificados, mas que representem bem todo o sistema.

Após análise dos resultados DFT realizados, focamos o modelo para o estado de spin sexteto, que representa bem o estado magnético da ferrita de cobalto e corrobora com resultados experimentais^{19,11,20,21}. O estado sexteto foi obtido para todos os clusters exceto para o $\text{Co}_4\text{FeO}_{20}$ no qual o quinteto mostrou-se como estado menos energético.

Utilizando os resultados para análise do estado de spin mais estável, por meio de cálculos computacionais, chegamos à relação $2S+1=6$ para a estrutura da ferrita de cobalto normal e $2S+1=5$ para a estrutura inversa. Desta forma propusemos um modelo molecular considerando dois spins magnéticos paralelos em cada centro de ferro e apenas um para os centros de cobalto. Uma parte da contribuição de cada átomo para o magnetismo no cluster

pode ser atribuída à polarização por átomos vizinhos como os átomos de oxigênio e às interações entre os átomos metálicos.

Utilizamos para o cálculo de energia os funcionais B3LYP e B3PW91 e encontramos, para ambos, resultados semelhantes que demonstram o sexteto como estado de spin energeticamente mais estável. Na Tabela 3 estão os resultados para o cálculo utilizando o funcional B3LYP e as bases LANL2DZ para ferro e cobalto e 6-31G para oxigênio dos três clusters propostos CoFe_2O_4 , $\text{CoFe}_2\text{O}_{12}$ e $\text{CoFe}_4\text{O}_{20}$ assim como para os cluster CoFe_2O_4 Ref1.

Tabela 3. Energia total B3LYP de diferentes estados de spin para o CoFe_2O_4 , $\text{CoFe}_2\text{O}_{12}$, $\text{CoFe}_4\text{O}_{20}$ e CoFe_2O_4 Ref1.

$2S + 1$	CoFe_2O_4	$\text{CoFe}_2\text{O}_{12}$	$\text{CoFe}_4\text{O}_{20}$	CoFe_2O_4 Ref1
	Energia	Energia	Energia	Energia
	(kcal/mol)	(kcal/mol)	(kcal/mol)	(kcal/mol)
2	-95668,05	-134232,34	-222056,94	-95672,21
4	-95668,51	-134233,46	-222057,77	-95672,99
6	-95.669,37	-134234,01	-222.057,82	-95673,52
8	-95668,45	-134230,94	-222056,45	-95672,16
10	-95667,59	-134227,11	-222056,33	-95671,94

Nossos cálculos com diferentes funcionais de energia e utilizando diferentes funções de base indicam unanimemente que o estado sexteto é o mais estável, conforme mostram as figuras 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22.

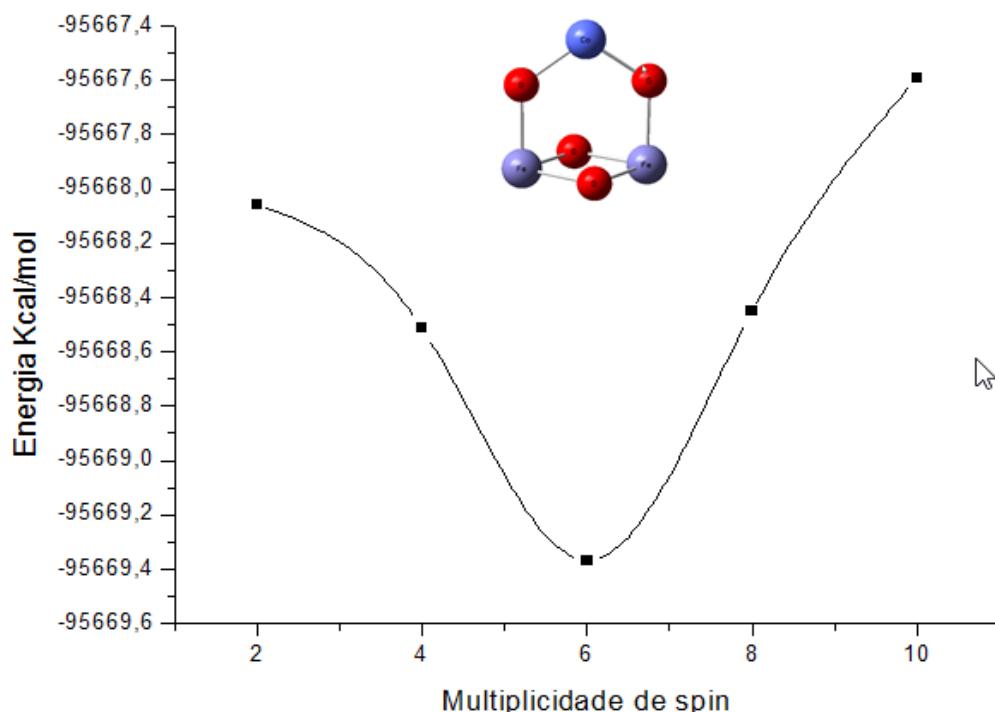


Figura 15. Resultado para cálculo da multiplicidade de spin, para o cluster CoFe_2O_4 , com funcional B3LYP e as bases LANL2DZ para Ferro e Cobalto e 6-31G para Oxigênio.

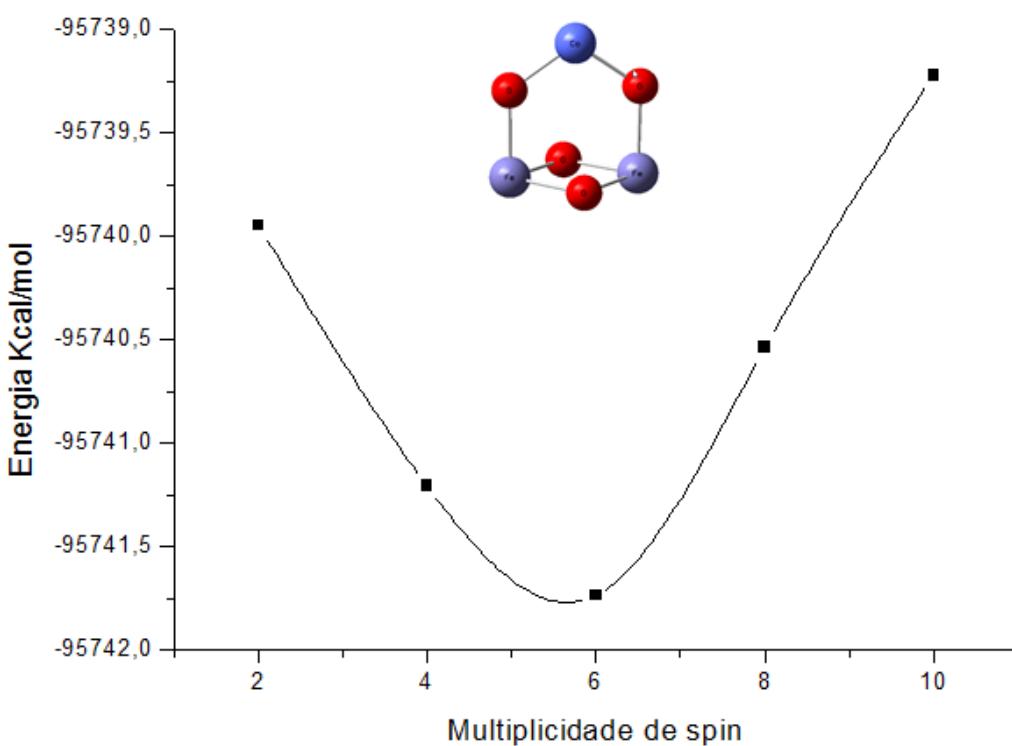


Figura 16. Resultado para cálculo da multiplicidade de spin, para o cluster CoFe_2O_4 , com funcional B3LYP e as bases LANL2DZ para Ferro e Cobalto e 6-311G para Oxigênio.

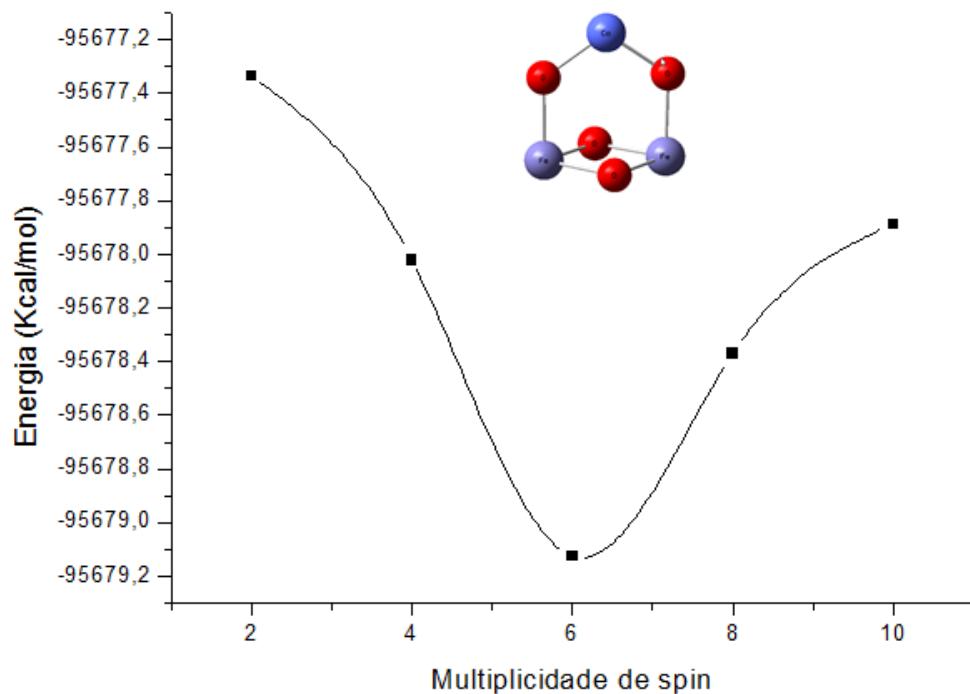


Figura 17. Resultado para cálculo da multiplicidade de spin, para o cluster CoFe_2O_4 , com funcional B3PW91 e as bases LANL2DZ para Ferro e Cobalto e 6-31G para Oxigênio.

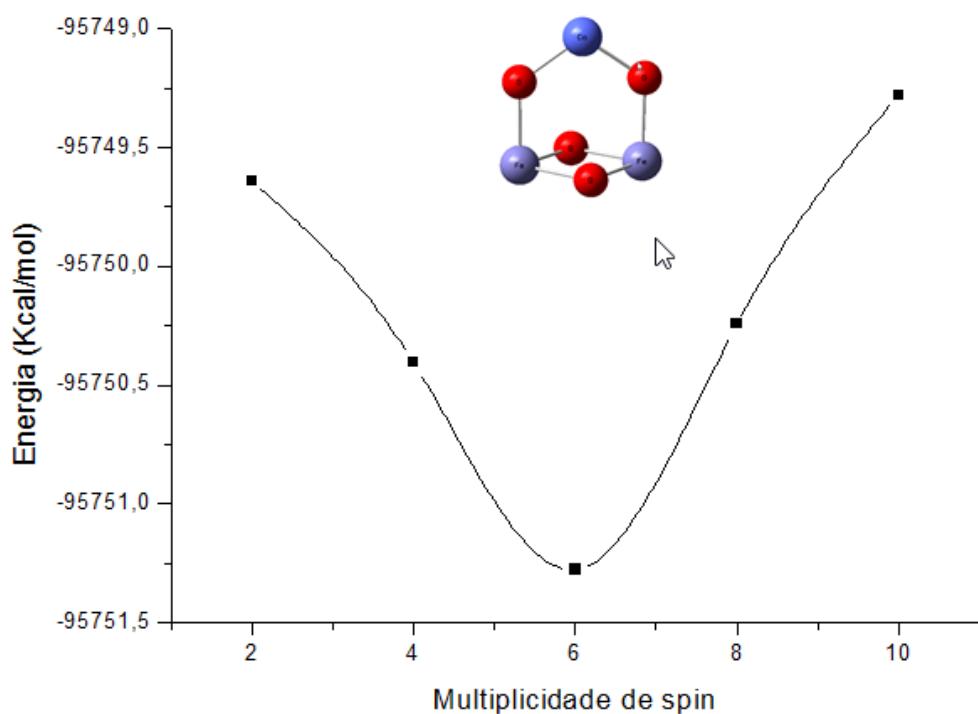


Figura 18. Resultado para cálculo da multiplicidade de spin, para o cluster CoFe_2O_4 , com funcional B3PW91 e as bases LANL2DZ para Ferro e Cobalto e 6-311G para Oxigênio.

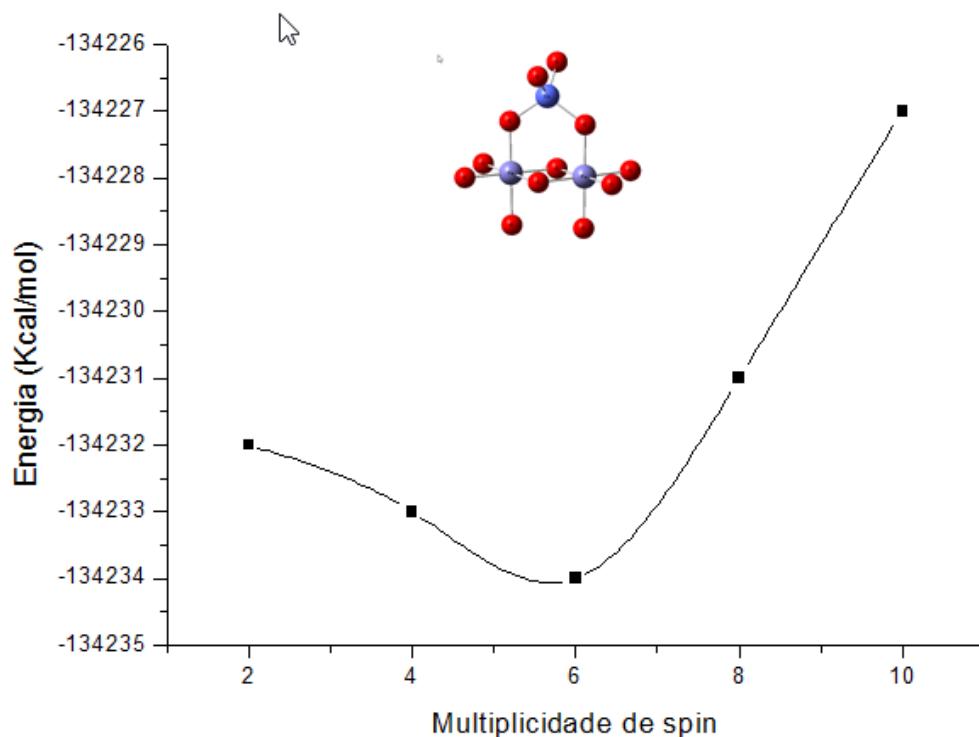


Figura 19. Resultado para cálculo da multiplicidade de spin, para o cluster $\text{CoFe}_2\text{O}_{12}$, com funcional B3LYP e as bases LANL2DZ para Ferro e Cobalto e 6-31G para Oxigênio.

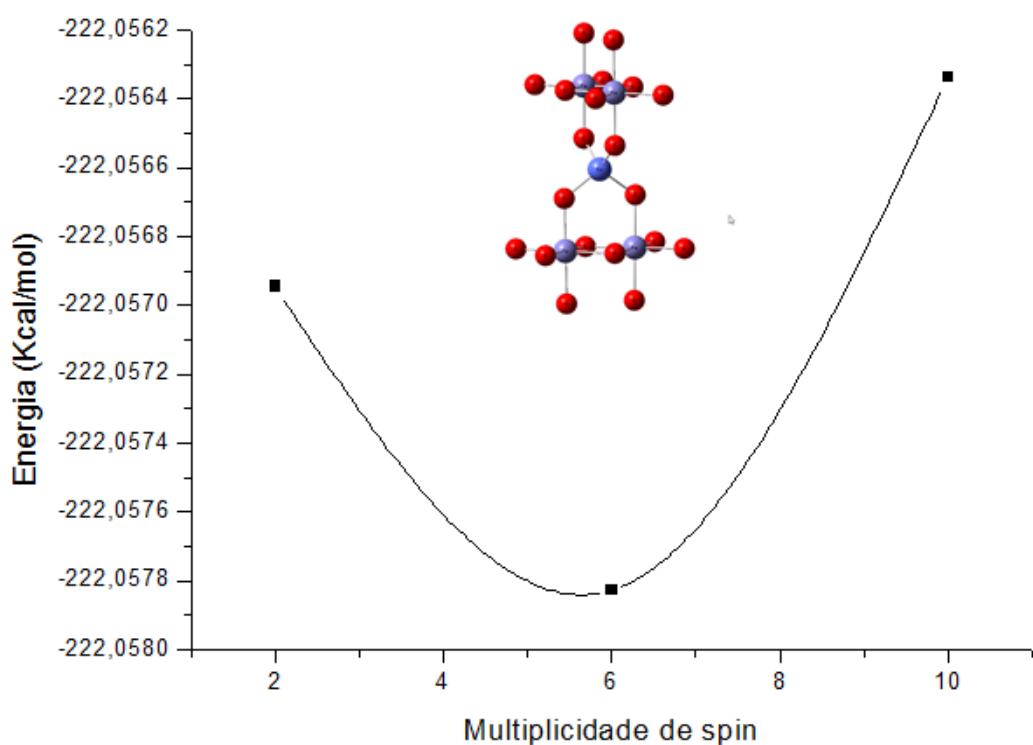


Figura 20. Resultado para cálculo da multiplicidade de spin, para o cluster $\text{CoFe}_4\text{O}_{20}$, com funcional B3LYP e as bases LANL2DZ para Ferro e Cobalto e 6-31G para Oxigênio.

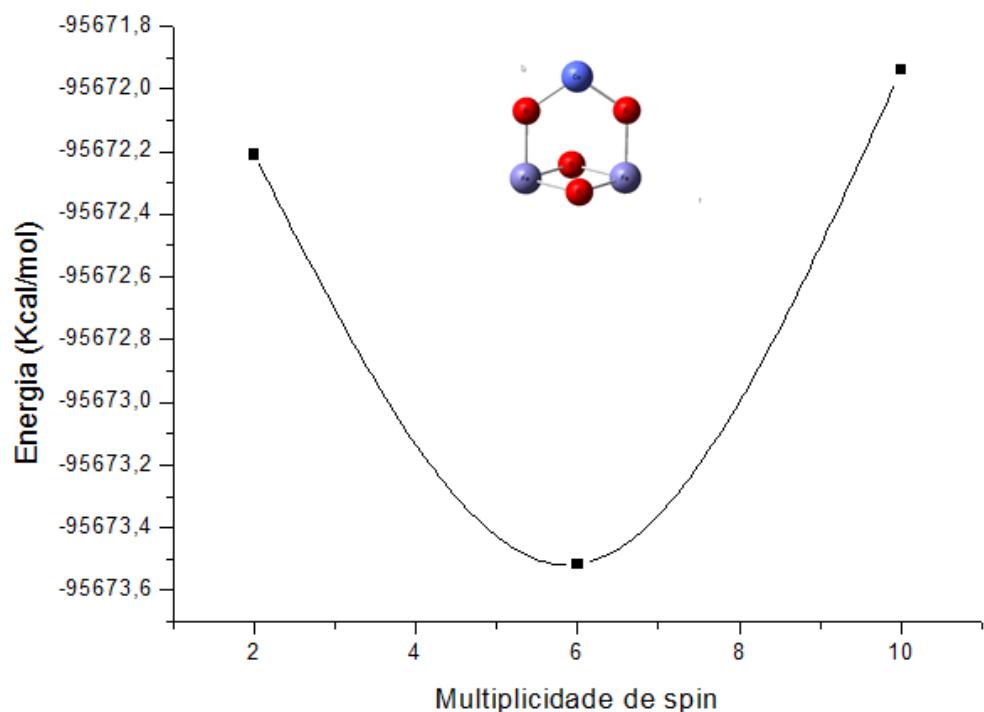


Figura 21 .Resultado para cálculo da multiplicidade de spin, para o cluster $\text{CoFe}_2\text{O}_4(\text{Ref1})$, com funcional B3LYP e as bases LANL2DZ para Ferro e Cobalto e 6-31G para Oxigênio.

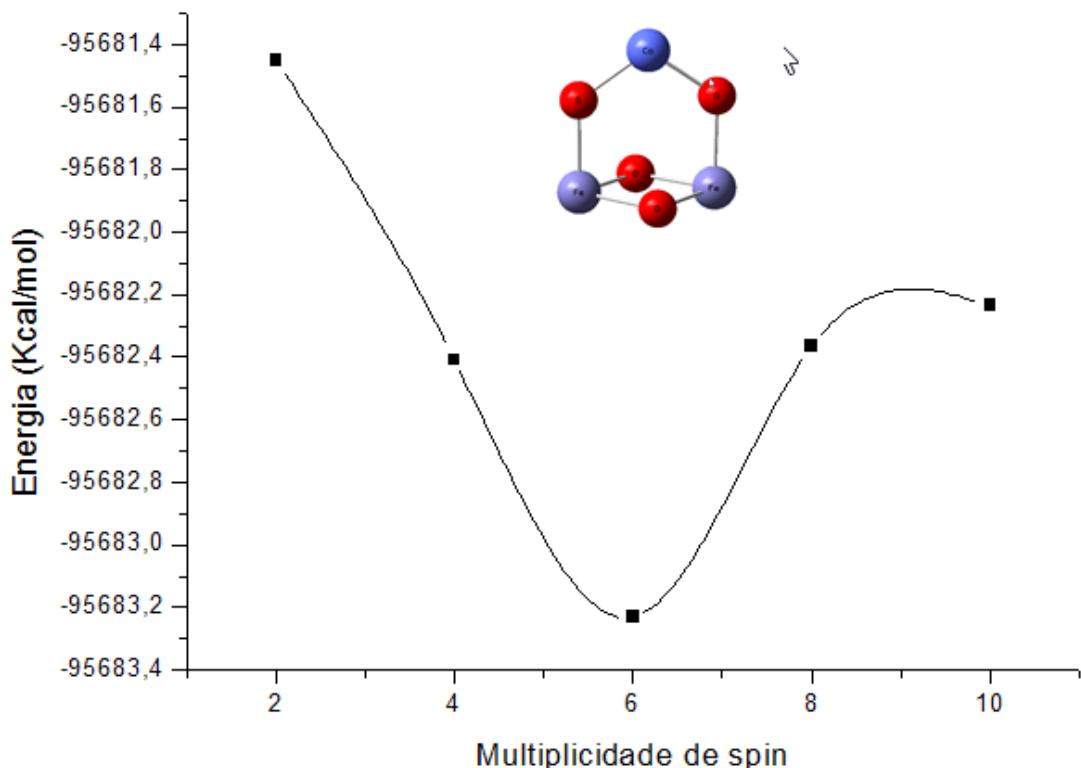


Figura 22. Resultado para cálculo da multiplicidade de spin, para o cluster $\text{CoFe}_2\text{O}_4(\text{Ref1})$, com funcional B3PW91 e as bases LANL2DZ para Ferro e Cobalto e 6-31G para Oxigênio.

Em contrapartida o cluster $\text{Co}_4\text{FeO}_{20}$ apresenta, como estado menos energético, o quinteto. Porém com valores menores em relação aos outros clusters obtidos a partir de uma célula unitária com estrutura espinélio normal, o que indicaria um aumento na estabilidade do composto ao haver a troca entre os cátions do sítios octa- e tetraédricos. Essa tendência é observada experimentalmente, uma vez que ao produzir o composto as estruturas obtidas possuem distribuição predominantemente mista. Os dados de energia total em cada estado para o cluster $\text{Co}_4\text{FeO}_{20}$ encontram-se detalhados na tabela 4.

Tabela 4. Energia total B3LYP de diferentes estados de spin para o $\text{Co}_4\text{FeO}_{20}$.

2S+1	Energia (Kcal/mol)
1	-230500,16
3	-230512,53
5	-230514,04
7	-230512,94
9	-230512,50

Na figura 23 está representado o estado quinteto como menos energético para o cluster $\text{Co}_4\text{FeO}_{20}$, o qual fornece a relação $2S+1=5$ e a distribuição dos spins por centro é semelhante quando comparado as estruturas normais. Devido a dificuldade experimental em obter a ferrita de cobalto com estrutura espinélio inversa não há resultados para o momento magnético assim como não há para o estado de spin. O resultado teórico obtido pode expressar uma tendência da ferrita de cobalto com estrutura mista em acoplar-se de maneira distinta as ferritas com diferentes estruturas, apresentando assim o estado quinteto como menos energético e mais favorável.

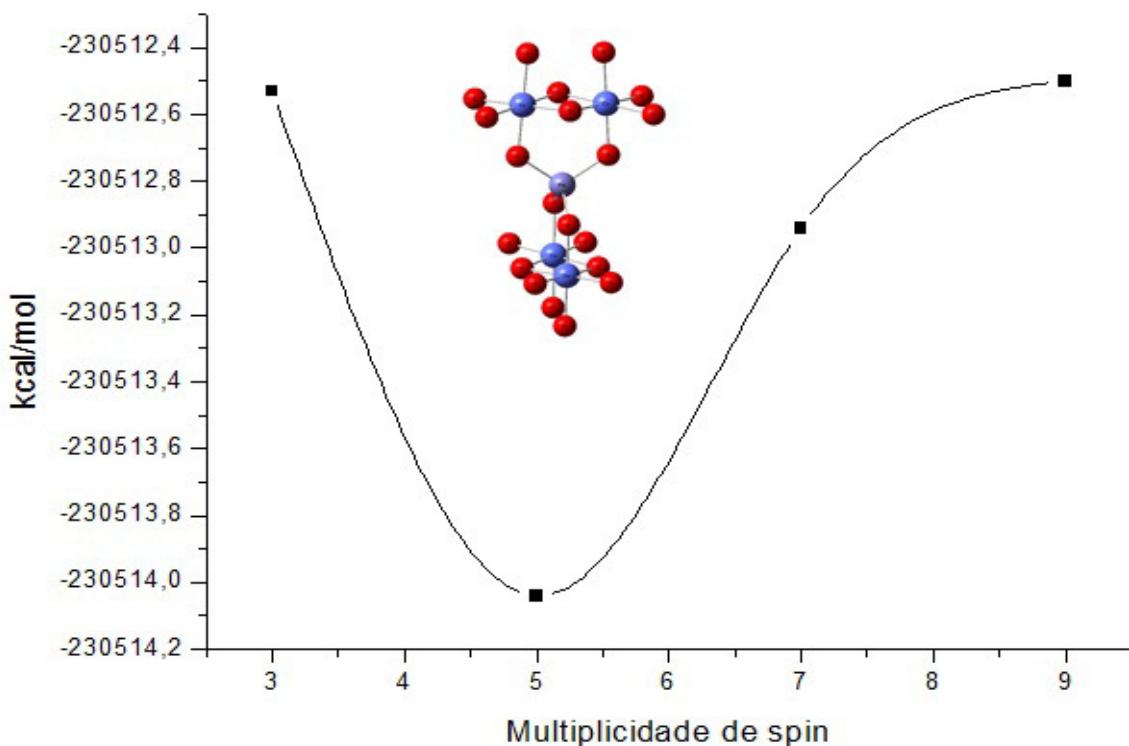


Figura 23. Resultado para cálculo da multiplicidade de spin, para o cluster $\text{Co}_4\text{FeO}_{20}$, com funcional B3LYP e as bases LANL2DZ para Ferro e Cobalto e 6-31G para Oxigênio.

Apesar da dificuldade em produzir a estrutura inversa da ferrita de cobalto, uma vez que a estrutura mista se torna predominante, temos um indicativo do estado magnético para a estrutura a ser analisada experimentalmente.

4.2 MOMENTOS MAGNÉTICOS NOS CLUSTERS COFE_2O_4 , $\text{COFE}_2\text{O}_{12}$ E $\text{COFE}_4\text{O}_{20}$

A ferrita de cobalto possui magnetização bem característica de materiais ferrimagnéticos. De acordo com a distribuição dos spins por centro em cada átomo propomos os modelos admitindo o alinhamento do cobalto tipo “*spin down*”, figura 23. Ao observar os resultados obtidos nos cálculos computacionais, para densidade de spin dos elétrons mais externos, encontramos valores que permitem uma avaliação qualitativa do alinhamento dos spins de cada íon. Com valores para o momento angular de spin para o cobalto, -0,35, -0,24 - 0,59 e 1,27 e 0,56, 0,55 para o ferro nos clusters CoFe_2O_4 , $\text{CoFe}_2\text{O}_{12}$ e $\text{CoFe}_4\text{O}_{20}$

respectivamente podemos demonstrar a distribuição antiparalela dos spins nos clusters propostos.

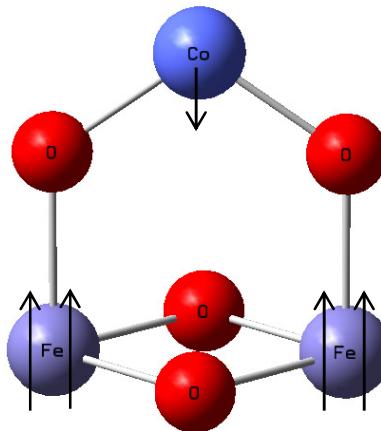


Figura 24. Demonstração da distribuição dos spins no modelo proposto.

Apesar da orientação antiparalela, os momentos magnéticos não se anulariam devido à diferença em suas magnitudes, mantendo desta forma a magnetização do composto e o estado ferrimagnético. Os valores negativos referentes ao cobalto são, se considerá-los em módulo, inferiores aos valores para o átomo de ferro, o que demonstra uma maior contribuição para o magnetismo por esse átomos, tabela 5.

Tabela 5. Momentos magnéticos experimentais e teóricos para ferrita de cobalto com diferentes estruturas.

Cluster	Momento Magnético (μ_B)		
	Sítio A	Sítio B	Total
Experimental, Mista	-3,08*	3,21*	3,40 - 3,90*
Teórico, Normal	-2,42**	4,12**	7,00**
Teórico, Inversa	-2,61**	4,10**	3,00**
Calculado, CoFe_2O_4	- 2,72	3,49	4,57
Calculado, $\text{CoFe}_2\text{O}_{12}$	-2,47	3,99	5,52
Calculado, $\text{CoFe}_4\text{O}_{20}$	-2,69	3,92	3,56
Calculado, $\text{Co}_4\text{FeO}_{20}$	-2,49	5,22	3,25

* Referencia 11.

**Referencia 19.

Essa afirmação é justificada de acordo com os momentos magnéticos individuais de cada átomo, os quais são em magnitude superiores para o ferro. Porém, para os clusters em estudo se faz necessário considerarmos a contribuição dos momentos angulares orbitais (μ_l), uma vez que não são nulos e contribuem para o momento magnético total. Sendo assim para análise do momento magnético total (μ_j) para os clusters consideramos $\mu_j = \mu_l + \mu_s$ e os dados obtidos estão representados na tabela 6. Observamos um aprimoramento nos resultados a medida que utilizamos clusters com número maior de átomos chegando a valores em boa concordância com os resultados experimentais ao utilizarmos clusters com 25 átomos.

Dados obtidos por Hou et al.¹⁹, demonstram o ordenamento entre spins nos cátions dos diferentes sítios com organização antiparalela e atribui a magnetização da ferrita aos oito íons Fe⁺³ dos sítios octaédricos que não foram cancelados pelos spins antiparalelos do Fe⁺² nos sítios tetraédricos. Sendo assim, ao substituir íons Fe²⁺ nos sítios tetraédricos por Co²⁺ este teria comportamento semelhante ao ocupar o sítio dos íons ferro. Os valores positivos para o ferro e negativo para o cobalto em todos os cluster demonstram essa tendência na ocupação e distribuição de spins no cristal.

Após análise da população orbital total do estado sexteto dos modelos de cluster para ferrita de cobalto comprovamos a influência desse estado na compreensão da magnitude dos momentos magnéticos para cada átomo metálico no cristal. O momento magnético no ferro e cobalto é devido a elétrons desemparelhados presentes nesses metais. Nos modelos utilizados para os quais propomos a distribuição de dois “spins up” para o centro de ferro e apenas um “spin down” para o cobalto os resultados obtidos corroboram com a distribuição proposta, uma vez que teríamos para cada elétron desemparelhado em cada átomo metálico uma contribuição equivalente a $+1/2$ ou $-1/2$. As contribuições do ferro e cobalto calculadas são inferiores à quantidade de spins considerados, porém a análise em termos qualitativos demonstram as diferentes contribuição de cada átomo incluindo a magnitude dos momentos, que apesar da obtenção de valores abaixo dos encontrados experimentalmente, representam maior contribuição para os átomos de ferro presentes no cluster em relação ao cobalto. Na tabela 6, temos os respectivos momentos magnético orbital (μ_l) e spin (μ_s) e a contribuição total (μ_j) para os clusters CoFe₂O₄, CoFe₂O₁₂, CoFe₄O₂₀ e Co₄FeO₂₀.

Valores experimentais e calculados podem apresentar diferenças devido à mobilidade dos íons entre os sítios na estrutura espinélio, não sendo caracterizada na maioria dos casos como totalmente normal ou inversa, ou seja, dependendo do método de preparação e de fatores estequiométricos podemos ter diferentes estruturas para a ferrita de cobalto. Para

estrutura espinélio mista o momento magnético experimental varia³⁵ de 3,0 μ_B a 7,0 μ_B . O momento magnético obtido utilizando os clusters propostos da Ferrita de Cobalto com estrutura espinélio normal foram 4,57, 5,52 e 3,56 μ_B . Os resultados dos momentos magnéticos obtidos para cada sitio representam a relação entre os momentos magnéticos dos metais na estrutura, uma vez que o ferro possui uma contribuição magnética superior a do cobalto. Acreditamos também que é possível novos modelos de cluster que representem melhor aspectos quantitativos esperados para a ferrita de cobalto.

Tabela 6. Momento angular orbital, de spin e total dos clusters CoFe₂O₄, CoFe₂O₁₂ CoFe₄O₂₀ CoFe₂O₄(Ref1) e Co₄FeO₂₀.

Cluster	Momento Magnético (μ_B)		
	μ_s	μ_t	μ_j
CoFe₂O₄	2,20	2,37	4,57
CoFe₂O₁₂	0,90	4,62	5,52
CoFe₄O₂₀	1,34	2,22	3,56
Co₄FeO₂₀	0,76	2,49	3,25

A diferença nos valores para os momentos magnéticos calculados e experimentais pode ser explicada devido aos íons ferro presentes no sítio tetraédrico anularem a contribuição dos íons ferro presentes nos sítios octaédricos sendo o momento magnético restante relativo apenas ao cobalto que não foi anulado. Sendo assim o momento magnético para a estrutura inversa é menor que as demais estruturas da ferrita de cobalto. Além disso, ao tratarmos de nanopartículas de ferrita de cobalto os íons metálicos não mostram tendência a ocupar sítios específicos, ou seja, as nanopartículas de CoFe₂O₄ são predominantemente mistas. Dados obtidos por Maciel (2016)³⁶ demonstram que quando há uma inversão total dos cátions nos sítios tetraédricos e octaédricos, os íons Fe³⁺ e Fe²⁺ são divididos nos dois sítios e os íons Co²⁺ ocupam o restante dos interstícios octaédricos, formando a estrutura espinélio inversa. Sendo assim em presença de um campo magnético os íons Fe²⁺ e Fe³⁺ pertencentes aos sítios tetra e octaédricos, respectivamente, se opõem e consequentemente são anulados o que demonstra ser a contribuição preferencialmente para o magnetismo da estrutura devido aos cátions Co²⁺ dos sítios octaédricos. De acordo com dados obtidos por Hou et al (2010)¹⁹ o momento magnético dos íons Co²⁺ calculados podem ter valores até 0,04 μ_B /íon dependendo dos parâmetros utilizados para os cálculos DTF.

4.3 IDENTIFICAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO DE SPIN POR ORBITAL

Com a correta identificação do estado magnético sexteto para o cluster do CoFe_2O_4 e a análise dos momentos magnéticos em concordância com valores experimentais adicionalmente foram observadas as distribuição de spins nos eixos x , y e z como forma de analisar o fenômeno da anisotropia magnetocristalina presente na ferrita de cobalto. A tabela 7 mostra a distribuição eletrônica de spin por orbital obtida para os clusters da ferrita de cobalto.

Tabela 7. Distribuição eletrônica de spin por orbital para o cluster CoFe_2O_4 .

Orbital	Projeção (DSO)
s	0,98431
p_x	0,55367
p_y	0,05531
p_z	0,38881
d_z^2	0,48174
$d_x^2 y^2$	1,17278
d_{yz}	1,07634
d_{xz}	0,11702
d_{xy}	0,08830

Utilizando os valores apresentados na tabela 7 calculamos a porcentagem referente à projeção e a densidade eletrônica de spin por orbital segundo as aproximações descritas no capítulo 3 deste trabalho. Os valores encontrados estão apresentados na tabela 8. Diferentemente dos eixos x e y que apresentaram contribuições equivalentes, o eixo z não possui a mesma contribuição quando comparado. Esse resultado indica que a ferrita de cobalto não é isotrópica. O resultado também expressa a tendência do composto em magnetizar-se em uma direção específica. Essa propriedade vem sendo bastante estudada nesses materiais, apesar de não existirem muitos resultados experimentais. A preferência pelo eixo z na distribuição de spins explica em partes o fato desses compostos possuírem anisotropia magnetocristalina elevada.

No momento que temos contribuições diferentes em algum dos eixos teremos respostas diferenciadas no movimento intrínseco afetando as propriedades relacionadas a anisotropia e o eixo de fácil magnetização.

Tabela 8. Distribuição da densidade de spin por eixo para o cluster CoFe₂O₄.

Eixo	Densidade spin (%)
x	31,25%
y	31,25%
z	37,5%

Podemos verificar que a distribuição da densidade de spins nos átomos do cluster CoFe₂O₄ se estabelece preferencialmente nos íons Fe⁺³ o que pode ser explicado facilmente devido a contribuição desse átomo para o magnetismo no cristal. A distribuição de spins representada na figura 24 mostra apenas as regiões positivas do cluster, ou seja, a contribuição relativa aos átomos metálicos uma vez que o oxigênio não contribui diretamente para o magnetismo do cristal.

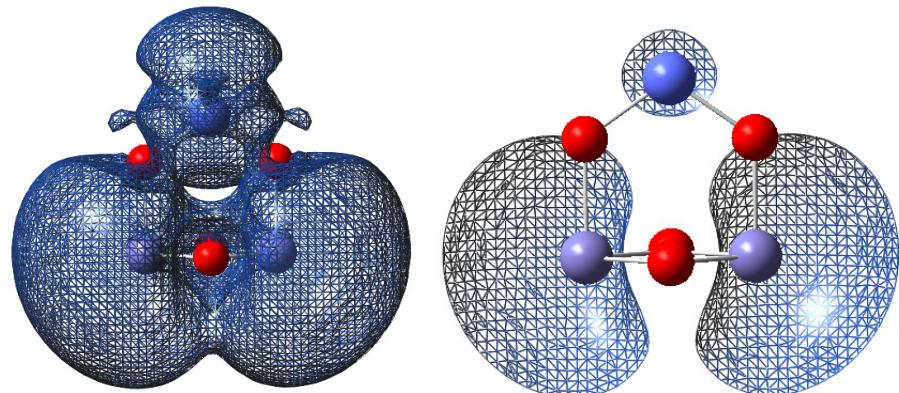


Figura 25. Representação gráfica da densidade de spin nos orbitais moleculares.

De maneira predominante os orbitais são apresentados nos átomos metálicos e são referentes à ocupação dos elétrons e consequentemente demonstram a maior facilidade de cada átomo em perdê-los. Verificamos uma maior contribuição na ocupação desses orbitais pelos átomos de ferro presentes no cluster o que pode ser associado ao momento magnético do ferro ser superior ao momento do cobalto e sua contribuição para o magnetismo da molécula ser mais evidente.

5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

O cluster CoFe_2O_4 é uma das formas limite mais simples possíveis envolvendo as interações entre os átomos em um cristal. Apesar da célula unitária da ferrita de cobalto apresentar 56 átomos e os clusters propostos, CoFe_2O_4 , $\text{CoFe}_2\text{O}_{12}$, $\text{CoFe}_4\text{O}_{20}$ e $\text{Co}_4\text{FeO}_{20}$, representa-la com um número reduzido de átomos, 7, 15, 25 e 25 respectivamente, foi possível uma boa análise qualitativa de algumas de suas propriedades. Os modelos apontam corretamente o sexteto como estado magnético mais estável corroborando com resultados experimentais que demonstram os estados dubletos (em altas temperaturas) e sexteto (em baixas temperaturas). Os cálculos realizados consideram a ferrita de cobalto a 0K e dessa forma representa bem o estado magnético encontrado. Apesar da diferença na proporção entre os átomos nos diversos clusters houve uma manutenção dos resultados mesmo utilizando uma proporção maior entre os átomos de ferro, cobalto e oxigênio. Devido a constatação da origem dos fenômenos magnéticos como sendo localizada na estrutura, os resultados obtidos para o cluster com fórmula mínima (CoFe_2O_4) corresponde aos dos clusters maiores podendo representar também o bulk.

Para a análise da DSO foi possível identificar o eixo z como o de fácil magnetização, mostrando que no caso da ferrita de cobalto, a distribuição de spin não é isotrópica. Já ordenamento antiferrimagnético da ferrita de cobalto foi constatado com a análise da disposição entre os spins do ferro e cobalto nos sítios tetraédricos e octaédricos. Os valores negativos para os spins do cobalto (-0,35, -0,24 - 0,59) e positivos (1,27 e 0,56, 0,55) para o ferro demonstram alinhamento antiparalelo corroborando com resultados experimentais já obtidos para a ferrita de cobalto.

A análise dos momentos magnéticos calculados para os modelos de cluster, representantes das estruturas espinélio da ferrita de cobalto, demonstram um refinamento de resultados à medida que o tamanho do cluster aumenta: 4,57; 5,52; 3,56 e 3,25, chegando a resultados em concordância com valores experimentais que encontram-se na faixa de 3,4 a 3,9.

Estes resultados indicam ser possível a utilização de modelos de cluster para estudos de materiais magnéticos existentes ou projetados. Podem servir como base para estudos em spintrônica, visando materiais com a capacidade de processamento e armazenamento de dados de maneira mais rápida e com maior capacidade, reduzindo os custos e otimizando o sistema devido a redução significativa de dissipação de energia, como na fabricação de cartões

magnéticos e memórias magnéticas, além de sua utilização atualmente em nanopartículas magnéticas para carregamento de fármacos.

As perspectivas incluem o estudo de ferritas dopadas com outros metais como níquel, cobre, magnésio, cromo e terras raras, assim como análise de estruturas *core-shell* da ferrita de cobalto muito estudada devido a incríveis propriedades magnéticas adicionais ao unir essas estruturas.

REFERÊNCIAS

1. GILBERT, W. **De Magnete**. Dover, New York, 1958..
2. OLIVEIRA, A. A estranha magia do magnetismo. **Instituto Ciência Hoje**. 2007. Disponível em: <<http://www.cienciahoje.org.br>>. Acesso em: 30 junho 2017.
3. CALLISTER, W.D. **Materials Science and Engineering**. 8th ed. John Wiley & Sons Ltd, 2009.
4. SOUZA JÚNIOR, J. B. **Nanopartículas magnéticas de cobalto metálico e ferrita de cobalto recobertas com ouro como materiais biocompatíveis visando aplicações em biomedicina**. 2012. Dissertação (Mestrado em físico-química), Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Carlos, São Carlos, 2012.
5. FRIEDMAN. R. **Quanta, Matter, and Change: A Molecular Approach to Physical Chemistry**. Oxford Univerdity Press, Oxford, 2014.
6. TERIN, R.C. **Estudo Teórico de Ligas Fe-V e Fe-Co**. 2013. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2013.
7. O'HANDLEY R. **Modern Magnetic Materials**. Wiley-Interscience, New York, 2000.
8. NOVAK, M. A. **Introdução ao Magnetismo**. IV Escola Brasileira de Magnetismo. 2003. Palestra da II Escola Brasileira de Magnetismo, 2003.
9. SANTOS, B.B. **Investigação do magnetismo local em compostos intermetálicos do tipo RZn(R = Ce, Gd, Tb, Dy) e GdCu pela espectroscopia de correlação angular gama-gama perturbada**. 2010. Dissertação (Mestrado Tecnologia Nuclear). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.
10. SANTOS, J. R. S. **Um modelo molecular para o magnetismo em ferro, cobalto e níquel**, 2009. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2009.
11. LIU, C.; ZOU, B.; RONDINONE, A. J.; ZHANG, Z. J. Chemical control of superparamagnetic properties of magnesium and cobalt spinel ferrite nanoparticles through atomic level magnetic couplings. **Journal American Chemical Society**. v. 122 (26), p. 6263-6267, 2000.
12. AMORIM, B. F. **Síntese e caracterização estrutural e magnética das ferritas de cobalto manganês (Co_{1-x}Mn_xFe₂O₄ E Co_{1,2}Fe_{1,8-x}Mn_xO₄)**. 2015. Tese (Doutorado em Física), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2015.

13. SOARES JÚNIOR, F. H.. **Efeitos de superfície nas propriedades magnéticas do nanocompósito de $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Ag}$.** 2012. Dissertação (Mestrado em física da matéria condensada). Universidade do Estado do Rio Grande do Norte, Mossoró, 2012.
14. RUBIO, F. M. **Influência da ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) na formação da fase β em compósitos magnetoelétricos à base de poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF).** 2014. Dissertação (Mestrado em Química), Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal da Grande Dourados, Dourados, 2014.
15. CAMILO, R. L. **Síntese e caracterização de nanopartículas magnéticas de ferrita de cobalto recobertas por 3-aminopropiltretoxissilano para uso como material híbrido em nanotecnologia.** 2006. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.
16. NAKAGOMI, F. **Efeitos da Distribuição da População de Cobalto e Magnésio nas Propriedades Estruturais e Magnéticas de Nanopartículas de $\text{Co}_x\text{Fe}_{(3-x)}\text{O}_4$ e $\text{Mg}_x\text{Fe}_{(3-x)}\text{O}_4$.** 2008. Dissertação (Mestrado em Física), Instituto de Física, Universidade de Brasília, Brasília, 2008.
17. SONG, Q.; ZHANG, Z. Correlation between spin-orbital coupling and the superparamagnetic properties in magnetite and cobalt ferrite spinel nanocrystals. **The Journal of Physical Chemistry B.** 110(23), p. 11205-11209, 2006.
18. CULLITY, B. D., GRAHAM, C.D. **Introduction to Magnetic Materials.** Hoboken: John Wiley & Sons I, New Jersey, 2009.
19. HOU, Y.H., ZHAO, Y.J., LIU, Z.W. Structural, electronic and magnetic properties of partially inverse spinel CoFe_2O_4 : a first-principles study. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 43(44), 445003, 2010.
20. SOARES, J.M.; CONCEIÇÃO, O.L.A.; MACHADO, F.L.A.; PRAKASH, A.; RADHA, S.; NIGAM, A.K. Magnetic couplings in $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{FeCo-FeO}$ core-shell nanoparticles. **J Magn Magn Mater.** v. 374, p.192-196, 2015
21. RAJENDRAN, M.; PULLAR, R. C.; BHATTACHARYA, A. K.; DAS, D.; CHINTALAPUDI, S. N.; MAJUMDAR, C. K. Magnetic properties of nanocrystalline CoFe_2O_4 powders prepared at room temperature: Variation with crystallite size. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials.** v. 232(1-2), p. 71-83, 2001.

22. KAJIWARA, Y.; HARI, K.; TAKAHASHI, S. et al. Transmission of electrical signals by spin-wave interconversion in a magnetic insulator. **Nature**, v. 464(7286), p. 262-266, 2010.
23. REZENDE, S. M. **Ressonância Ferromagnética e Ondas de Spin**. 1999. Anais da II Escola Brasileira de Magnetismo. Departamento de Física, Universidade Federal de Pernambuco, Rio de Janeiro, 1999.
24. ULRICHS, H, LENK, B, MÜNZENBERG, M. Magnonic spin-wave modes in CoFeB antidot lattices. **Applied Physics Letters**, v. 97(9), p. 1-4, 2010.
25. ANSELMO, D.H.A. L. **Espectro das Ondas de Spin Lineares e Não-lineares em Multicamadas Magnéticas Anisotrópicas**. 2010. Tese (Doutorado em Física), Universidade do Rio Grande do Norte, Natal, 1999.
26. KADUK, B.; KOWALCZYK, T.; VOORHIS, T. V. Constrained Density Functional Theory. **Chemical Reviews**. v. 112(1), 321-370, 2012.
27. RIECK, G. D.; THIJSEN, J. J. M. The cation distribution in CoFe₂O₄. **Crystal Chemistry**, v. 24(7), p. 982-983, 1968.
28. PROSKURINA, N. V.; CHEREPANOV, V. A.; GOLYNETS, O. S.; VORONIN, V. I. Phase equilibria and structure of solid solutions in the La-Co-Fe-O system at 1100°C / Proskurina. **Journal of Inorganic Materials**. v. 40, p. 955-959, 2004.
29. PAVÃO, A.C.; SANTOS, J.R.S.; TAFT, C.A. Ab initio calculation of magnetism in Fe, Co and Ni. **Molecular Simulation**. v. 35(4), p. 287-291, 2009.
30. Gaussian 09. Disponível em: <http://www.software.com.br/p/gaussian-09?gclid=CISXqMSi7NECFYEEkQodgIoH7A#product-description>. Acesso em: 31/08/2016.
31. ZHAO, Y.; PU, J.; LYNCH, B.J.; TRUHLAR, D.G. Development and Assessment of a New Hybrid Density Functional Model for Thermochemical Kinetics. **Journal of Physical Chemistry A**. v. 108(14), p. 2715-2719, 2004
32. TRSIC, M.; PINTO, M.F.S. **Química Quântica - Fundamentos E Aplicações**. Manole, Barueri, 2009.
33. WILLIAN, F. S. J. H. **Fundamentos de Engenharia E Ciência de Materiais**. AMGH Ltda. Porto Alegre; 2010.
34. HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas. **Physical Review Letters**. v. 136, p. 864-871, 1964.

35. JACINTHO, G.V. M. (**M=Fe e Co**) modificadas pela adsorção de ácidos graxos derivados de óleos vegetais. 2007. Dissertação (Mestrado em Química), Instituto de Química, Universidade de Brasília, 2007.
36. MACIEL, S.A. **Preparação e Caracterização de Compósitos de CoFe₂O₄/ZrO₂**. 2016. Dissertação (Mestrado em Química), Instituto de Química, Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2016.