



**MODELO MOLECULAR PARA O MAGNETISMO EM FERRO, COBALTO
E NÍQUEL**

TESE DE DOUTORADO

JOSÉ RIBAMAR DA SILVA SANTOS

Orientador: Dr. Antonio Carlos Pavão

Coorientador: Dr. Carlton A. Taft



**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL**

TESE DE DOUTORADO

**MODELO MOLECULAR PARA O MAGNETISMO EM FERRO, COBALTO
E NÍQUEL**

JOSÉ RIBAMAR DA SILVA SANTOS

**TESE APRESENTADA AO DEPARTAMENTO DE
QUÍMICA FUNDAMENTAL DO CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
E DA NATUREZA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
DOUTOR EM QUÍMICA.**

**Área de concentração: Físico-Química
Orientador: Prof. Dr. Antonio Carlos Pavão
Coorientador: Dr. Carlton A. Taft**

Recife – Janeiro/2009

Santos, José Ribamar da Silva

Modelo molecular para o magnetismo em ferro, cobalto e níquel / José Ribamar da Silva Santos. - Recife : O Autor, 2009.

X, 197 folhas : il., fig., tab.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Pernambuco. CCEN. Química Fundamental, 2009.

Inclui bibliografia.

1.Físico-química. 2. Magnetismo. 3. Cálculo de orbitais moleculares. 4.

Bandas de energia . I. Título.

541.3

CDD (22.ed.)

FQ2009-07

Tese submetida ao Corpo Docente do Programa de Pós-Graduação em Química do Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Grau de Doutor em Química.

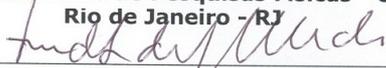
Aprovada:



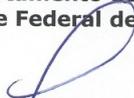
Prof. Antonio Carlos Pavão
(Orientador)
Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco



Prof. Carlton Anthony Taft
Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas - CBPF
Rio de Janeiro - RJ



Prof. Fernando Luiz de Araújo Machado
Departamento de Física
Universidade Federal de Pernambuco



Prof. Alfredo Arnóbio de Souza da Gama
Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco



Prof. Marcelo Brito Carneiro Leão
Departamento de Química
Universidade Federal Rural de Pernambuco

"Modelo Molecular Para o Magnetismo em Ferro, Cobalto e Níquel"

por

José Ribamar da Silva Santos

Departamento de Química Fundamental
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Universidade Federal de Pernambuco
Recife-PE-Brasil
27 de fevereiro de 2009

ÍNDICE GERAL

| | |
|---|-------------|
| Resumo | III |
| Abstract | IV |
| Objetivo geral e Objetivos específicos | V |
| Lista de figuras | VI |
| Lista de figuras | VII |
| Lista de tabelas | VIII |
| Lista de tabelas | IX |
| Agradecimentos | X |
| 1. Histórico e Fundamentos do magnetismo | 1 |
| 1.1. Aplicações do magnetismo | 4 |
| 1.2. O magnetismo da matéria | 18 |
| 1.2. Magnetismo em Fe, Co e Ni | 30 |
| 1.3. Teorias e Modelos sobre o Ferromagnetismo | 36 |
| 1.3.1. O modelo de campo molecular de Pierre Weiss | 37 |
| 1.3.2. O modelo de Hubbard | 44 |
| 1.3.3. O modelo de Mary Beth Stearns | 50 |
| 1.3.4. A teoria de Linus Pauling | 54 |
| 1.3.5. O critério de Stoner | 60 |
| 2. PROCEDIMENTO TEÓRICO | 63 |
| 2.1. A importância da mecânica quântica | 63 |
| 2.2. A função de onda | 64 |
| 2.3. A equação de Schrödinger | 67 |
| 2.4. Aproximação de Born-Oppenheimer | 71 |
| 2.5. Métodos Teóricos | 73 |
| 2.6. Teoria do Funcional de Densidade | 75 |
| 2.6.1. Energia Potencial | 77 |
| 2.6.2. Energia Cinética | 77 |
| 2.7. Funções de Base de Slater e Gaussianas | 82 |
| 2.8. Metodologia | 83 |
| 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES | 84 |

| | |
|--|------------|
| 3.1. Introdução ao modelo de cluster M_2 | 84 |
| 3.2. Estado eletrônico, energia total e nível de Fermi dos estados tripleto, quinteto e septeto dos clusters Fe_2, Co_2 e Ni_2 | 96 |
| 3.3. Saturação dos clusters Fe_2, Co_2 e Ni_2 com átomos de hidrogênio – método da abordagem do átomo ligado | 123 |
| 3.5. Larguras de bandas, desdobramento de spin e diagramas de energia | 128 |
| 3.6. O momento magnético em Fe_2, Co_2 e Ni_2 | 157 |
| 3.7. Proposição de um modelo para o magnetismo em Fe, Co e Ni | 165 |
| 4. CONCLUSÕES | 176 |
| PERSPECTIVAS | 180 |
| REFERÊNCIAS | 183 |

RESUMO

Nesta tese de doutorado, propomos um modelo molecular para o magnetismo em *Fe*, *Co* e *Ni*. Para atingir nosso objetivo, realizamos cálculos *ab-initio* de orbitais moleculares usando os funcionais de densidade UB3LYP, UBLYP, UBHLYP, UBP86, UBP386, UB3PW91, PBE1PBE e LSDA. Também fizemos uso dos métodos: UHF, CIS e MP4. As funções de bases utilizadas foram 6-311G(d,p), LanL2DZ e LanL1mb. Os cálculos computacionais que realizamos, utilizando o programa Gaussian, dizem respeito aos estados de spin tripleto, quinteto e septeto dos clusters *Fe₂*, *Co₂* e *Ni₂*. Em nossa proposta de trabalho, focamos o modelo para o cristal em que o estado de spin quinteto representa muito bem o estado magnético desses três metais de transição. Não tivemos a pretensão de estudar as moléculas diatômicas. Para cada um dos clusters *Fe₂*, *Co₂* e *Ni₂* fizemos a análise da configuração eletrônica, da energia total, da largura da banda d, do desdobramento de spin, da profundidade da banda s, da população orbital total do estado quinteto e das energias HOMO (nível de Fermi). Dentre outros fundamentos, utilizamos as teorias de Stoner e Pauling para o ferromagnetismo. Constatamos que o nosso modelo molecular, apresentado nessa tese de doutorado, nos conduz a uma boa compreensão do magnetismo 3d.

Esse trabalho está dividido em quatro capítulos. No primeiro capítulo, tecemos algumas considerações sobre o histórico e fundamentos do magnetismo. No segundo capítulo, descrevemos o procedimento teórico que utilizamos nesse trabalho. No terceiro capítulo, apresentamos nossos resultados e discussões. Finalmente, no quarto capítulo encontram-se nossas conclusões e nossas perspectivas no caminho da construção de um modelo simples e eficiente para o magnetismo.

Palavras chaves: Magnetismo; química quântica; cálculo de orbitais moleculares.

ABSTRACT

We have proposed a molecular model to magnetism in *Fe*, *Co* e *Ni*. To we carried through molecular orbital ab initio calculations using the density functionals UB3LYP, UBLYP, UBHLYP, UBP86, UBP386, UB3PW91, PBE1PBE e LSDA. We, also use the methods UHF, CIS and MP4.

The basis used were 6-311G(d,p), LanL2DZ e LanL1mb. The computacional calculations mention the states to it triplet, quintet and septet of the *Fe₂*, *Co₂* e *Ni₂* clusters. We did not consider we self to study the isolated molecule *Fe₂*, *Co₂* e *Ni₂*, and yes a model for our crystal. We analyze for each in the distance interatomic system, the total energy, the width of bands, exchange splittings magnetic and energies HOMO in the level of Fermi (E_F). We point out the fact of that Stoner stops, the ferromagnetism is conditional to the presence of strong antibonds states in the level Fermi (E_F) and this was evidenced in our research. Finally, we verify that the molecular model pointed out we show a good understanding of the 3d magnetism.

This work is organized in four chapters. In the chapter, we consider the historic and the fundamentals of the magnetism. In the second chapter, we describe the theoretical procedure that we utilized in this work. In the third chapter, we presented our results and discussions. Lastly in the last chapter, we pointed out ours conclusions that are quite relevants in respect to this study, our perspectives, and the references.

Keywords: Magnetism; quantum chemistry; molecular orbital calculation.

OBJETIVO GERAL E OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Objetivo Geral:

Elaboração de um modelo molecular para o magnetismo em Fe, Co e Ni.

Objetivos Específicos:

Descrever o modelo para o magnetismo em ferro, cobalto e níquel metálicos.

Determinar o estado eletrônico, a energia total e o nível de Fermi para os estados de spin tripleto, quinteto e septeto dos clusters diatômicos Fe₂, Co₂ e Ni₂, sem saturação e com saturação com átomos de hidrogênio, com os funcionais de densidade, métodos e funções de base descritos no item anterior.

Calcular a largura da banda d, o desdobramento de spin e a profundidade da banda s para o estado de spin quinteto dos clusters diatômicos Fe₂, Co₂ e Ni₂, sem saturação e com saturação com átomos de hidrogênio, utilizando-se o programa Gaussian para a realização de cálculos *ab-initio* de orbitais moleculares com os funcionais de densidade UB3LYP, UBLYP, UBHLYP, UBP86, UBP386, UB3PW91, PBE1PBE, LSDA e dos métodos UHF, CIS e MP4. As funções de bases utilizadas foram 6-311G(d,p), LanL2DZ e LanL1mb.

Determinar o momento magnético para estado de spin quinteto dos clusters diatômicos Fe₂, Co₂ e Ni₂ com as funções de base e os funcionais de densidade e métodos descritos no primeiro item.

Propor um modelo para descrever o magnetismo em ferro, cobalto e níquel metálicos.

Os objetivos específicos citados acima estão contidos e claramente explicados nos itens 3.1 ao 3.6 que fazem parte do capítulo três de nossa tese.

Lista de Figuras

| | |
|---|----|
| 1.1 William Gilbert fazendo uma demonstração para a rainha Elisabeth I | 1 |
| 1.2 Tabela Periódica dos Elementos Químicos | 2 |
| 1.3 Imã de geladeira | 4 |
| 1.4 Grade magnética | 4 |
| 1.5 Filtro magnético | 5 |
| 1.6 Pinça magnética | 5 |
| 1.7 Gerador | 6 |
| 1.8 Transformador | 6 |
| 1.9 Pig | 8 |
| 1.10 Sensor magnético | 8 |
| 1.11 Bússola | 15 |
| 1.12 Divisão de um ímã | 16 |
| 1.13 O sistema solar | 18 |
| 1.14 Linhas de indução de um campo magnético | 18 |
| 1.15 Ciclo de histerese | 21 |
| 1.16 Elétron gerando um momento magnético ao descrever uma órbita de raio r | 22 |
| 1.17 Momento angular de uma partícula em relação a um ponto o | 23 |
| 1.18 Estrutura cristalina dos elementos | 34 |
| 1.19 Estrutura ccc (Fe) | 35 |
| 1.20 Estrutura cfc (Ni) | 35 |
| 1.21 Estrutura hcp (Co) | 35 |
| 1.22 Função de onda espacial simétrica | 39 |
| 1.23 Função de onda espacial antissimétrica | 39 |
| 1.24 Estado fundamental dos cristais ferromagnéticos | 40 |
| 1.25 Estado fundamental dos cristais antiferromagnéticos | 41 |
| 1.26 Estado fundamental dos cristais ferrimagnéticos | 41 |
| 1.27 Diagrama ilustrando o movimento de carga negativa (um elétron) oriunda do cátodo para o ânodo por meio de sucessivas ressonâncias da ligação covalente | 59 |
| 1.28 Critério de Stoner para o ferromagnetismo | 61 |
| 2.1 Um ponto no espaço representado em termos de coordenadas cartesianas (x, y, z) e em coordenadas esféricas polares (r, θ, ϕ) | 68 |

Lista de Figuras

| | |
|---|-----|
| 2.2 Sistema de coordenadas para um átomo com dois elétrons | 69 |
| 3.1 Estrutura cúbica de corpo centrado para o α -Fe | 85 |
| 3.2 Estrutura hexagonal compacta para o Co | 86 |
| 3.3 Estrutura cúbica de face centrada para o Ni | 87 |
| 3.4 Formação de bandas de energia em sólidos | 129 |
| 3.5 Diagrama de energia ${}^5\text{Fe}_2$ – B3PW91/Lan12dz | 136 |
| 3.6 Diagrama de energia para o ${}^5\text{Ni}_2$ – B3PW91/Lan12dz | 136 |
| 3.7 Diagrama de energia para o ${}^5\text{Fe}_2$ – B3P86/Lan12dz | 137 |
| 3.8 Diagrama de energia para o ${}^5\text{Co}_2$ – B3P86/Lan12dz | 137 |
| 3.9 Diagrama de energia para o ${}^5\text{Ni}_2$ – B3P86/Lan12dz | 138 |
| 3.10 Diagrama de energia para o ${}^5\text{Fe}_2$ – B3LYP/6-311G(d,p) | 138 |
| 3.11 Diagrama de energia para o ${}^5\text{Co}_2$ – B3LYP/6-311G(d,p) | 139 |
| 3.12 Diagrama de energia para o ${}^5\text{Ni}_2$ – B3LYP/6-311G(d,p) | 139 |
| 3.13 Diagrama de energia para o ${}^5\text{Fe}_2$ – B3LYP/Lan1mb | 140 |
| 3.14 Diagrama de energia para o ${}^5\text{Co}_2$ – B3LYP/Lan1mb | 140 |
| 3.15 Diagrama de energia para o ${}^5\text{Ni}_2$ – B3LYP/Lan1mb | 141 |
| 3.16 Diagrama de energia para o ${}^5\text{Fe}_2$ – B3P86/6-311G(d,p) | 141 |
| 3.17 Diagrama de energia para o ${}^5\text{Co}_2$ – B3P86/6-311G(d,p) | 142 |
| 3.18 Diagrama de energia para o ${}^5\text{Ni}_2$ – B3P86/6-311G(d,p) | 142 |
| 3.19 Diagrama de energia para o ${}^5\text{Fe}_2$ – MP4/6-311G(d,p) | 143 |
| 3.20 Diagrama de energia para o ${}^5\text{Co}_2$ – MP4/6-311G(d,p) | 143 |
| 3.21 Diagrama de energia para o ${}^5\text{Ni}_2$ – MP4/6-311G(d,p) | 144 |
| 3.22 Espectros de fotoelétron de ângulo resolvido para o desdobramento de spin ferromagnético para superfícies de cristal isolado de Ni | 154 |
| 3.23 Relação de aproximadamente $1eV/\mu_B$ entre o exchange splitting magnético dos estados 3d e o momento magnético local | 156 |
| 3.24 Dois spins paralelos em cada centro atômico do cluster M_2 | 166 |
| 3.25 Dois spins paralelos, sendo um em cada centro atômico do cluster M_2 | 168 |

Lista de Tabelas

| | |
|--|-----|
| 1.1 Distribuição de momentos magnéticos de Spin ²⁶ para os íons Fe ²⁺ e Fe ³⁺ em uma célula unitária de Fe ₃ O ₄ | 14 |
| 3.1 Distâncias interatômicas experimentais em ângstrom utilizadas no modelo de <i>cluster</i> M ₂ | 97 |
| 3.2 Estado eletrônico, energia total e nível de Fermi para os estados tripleto, quinteto e septeto do Fe ₂ , Co ₂ e Ni ₂ com o uso de UB3LYP, UBLYP e UBHLYP. Base 6-311G(d,p) | 98 |
| 3.3 Estado eletrônico, energia total e nível de Fermi para os estados tripleto, quinteto e septeto do Fe ₂ , Co ₂ e Ni ₂ com o uso de UB3LYP, UBLYP e UBHLYP com quebra de simetria. Base 6-311G(d,p) | 101 |
| 3.4 Estado eletrônico, energia total e nível de Fermi para os estados tripleto, quinteto e septeto do Fe ₂ , Co ₂ e Ni ₂ com o uso de UB3LYP, UBLYP e UBHLYP. Uso da base Lanl1mb | 103 |
| 3.5 Estado eletrônico, energia total e nível de Fermi para os estados tripleto, quinteto e septeto do Fe ₂ , Co ₂ e Ni ₂ com o uso de UB3P86, UBP86 e LSDA. Uso da base 6-311G(d,p) | 105 |
| 3.6 Estado eletrônico, energia total e nível de Fermi para os estados tripleto, quinteto e septeto do Fe ₂ , Co ₂ e Ni ₂ com o uso de UB3P86, UBP86 e LSDA. Uso da base Lanl1mb | 107 |
| 3.7 Estado eletrônico, energia total e nível de Fermi para os estados tripleto, quinteto e septeto do Fe ₂ , Co ₂ e Ni ₂ com o uso de UB3LYP, UBLYP e UBHLYP. Uso da base Lanl2dz | 109 |
| 3.8 Estado eletrônico, energia total e nível de Fermi para os estados tripleto, quinteto e septeto do Fe ₂ , Co ₂ e Ni ₂ com o uso de PBE1PBE, UBP386 e UBP86. Uso da base Lanl2dz | 111 |
| 3.9 Estado eletrônico, energia total e nível de Fermi para os estados tripleto, quinteto e septeto do Fe ₂ , Co ₂ e Ni ₂ com o uso de UHF, CIS e MP4. Base 6-311G(d,p) | 113 |
| 3.10 Coordenadas do Cluster Fe ₂ H ₁₄ | 124 |
| 3.11 Coordenadas do Cluster Co ₂ H ₆ | 124 |
| 3.12 Cluster Ni ₂ H ₈ com as coordenadas em angstrom | 125 |

Lista de tabelas

| | |
|--|-----|
| 3.13 Estado eletrônico, energia total e nível de Fermi para os estados tripleto, quinteto e septeto do Fe_2H_{14} , Co_2H_6 e Ni_2H_8 . Funcionais UB3LYP, UBLYP e UBHLYP e base 6-311G(d,p) | 126 |
| 3.14 Largura da banda d ocupada, desdobramento de spin magnético e fundo da banda s em eV para o Fe_2 através dos funcionais UB3P86, UB3PW91 e PBE1PBE. A função de base é Lanl2dz | 144 |
| 3.15 Largura da banda d ocupada, desdobramento de spin magnético e fundo das banda s em eV para o Fe_2 , Co_2 e Ni_2 através dos funcionais UB3LYP e LSDA e funções de base 6-311G(d,p) e Lanl1mb | 145 |
| 3.16 Largura da banda d ocupada, desdobramento de spin magnético e fundo da banda s em eV para o Fe_2 , Co_2 e Ni_2 através dos funcionais UBP86, UBHLYP e do método MP4. As funções de base usadas são Lanl1mb e 6-311G(d,p) | 146 |
| 3.17 Largura da banda d ocupada, desdobramento de spin magnético e fundo da banda s em eV para o Fe_2 , Co_2 e Ni_2 através dos funcionais UB3LYP/6-311G(d,p), UBLYP/6-311G(d,p), UBHLYP/6-311G(d,p) e função de base 6-311G(d,p) com quebra de simetria | 147 |
| 3.18 Largura da banda d ocupada, desdobramento de spin magnético e fundo das banda s em eV para o Fe_2H_{14} , Co_2H_6 e Ni_2H_8 através dos funcionais UB3LYP, UBLYP e UBHLYP e UB3P86 e função de base 6-311G(d,p) | 149 |
| 3.19 População de spin s e d e momento magnético em magneton de Bohr calculado e experimental para os <i>clusters</i> Fe_2 , Co_2 e Ni_2 | 161 |
| 3.20 População de spin s e d e momento magnético em magneton de Bohr calculado e experimental para os <i>clusters</i> Fe_2 , Co_2 e Ni_2 | 162 |

AGRADECIMENTOS

Ao único que é digno de receber o poder, e riquezas, e sabedoria, e força, e honra, e glória, e ações de graças. Todas as coisas foram feitas por ele e sem ele nada do que foi feito se fez.

Ao Dr. Antonio Carlos Pavão, pelas suas ricas orientações, pela sua sabedoria, pelo seu admirável profissionalismo e pelos seus prestimosos incentivos.

A todos os docentes da pós-graduação do DQF, sem exceção de nenhum deles. Reconheço que, são inteligentes, profissionais competentes, responsáveis e prestativos. Tenho para mim, que são como pontes fortes e resistentes, vencendo as intempéries do tempo, ajudando-nos a chegar do “outro lado”. Deixo agradecimentos especiais ao Dr. Oscar Loureiro Malta, ao Dr. Ricardo Longo, ao Dr. Severino Alves Júnior e ao Dr. João Bosco.

Ao Dr. Fernando Machado, do Departamento de Física da UFPE e ao Dr. Alfredo Arnóbio da Gama, do Departamento de Química fundamental da UFPE, pelas ricas sugestões que deram quando participaram da banca na minha qualificação ao doutorado. Além disso, testemunho o fato que das vezes em que procurei o Dr. Fernando Machado para ouvir e aprender com ele algo mais sobre o nosso modelo, ele foi muito receptivo e amigável.

Ao Dr. Ivan Oliveira, do CBPF, e ao Dr. Miguel A. C. Gusmão, do Instituto de Física da UFRGS, pelas suas orientações que foram úteis para que eu dirimisse algumas dúvidas.

A todos os funcionários do DQF, principalmente a Maurílio e a Patrícia.

Aos bibliotecários, de modo especial à Joana e Ana.

A todos os colegas da pós-graduação do DQF. Destaco os meus colegas do grupo do Dr. Antonio Carlos Pavão, até mesmo porque convivemos mais tempo com eles. Cito então: Joacy Vicente Ferreira, Cristiano Bastos, José Carlos, Jorge Manso, Gerson Paiva, Karina Barros, Marconi Bezerra e Priscila Sobreira.

À minha família, pela compreensão e apoio.

Ao professor Raul Duarte, pela sua colaboração.

Ao CNPq, pelo suporte financeiro que foi bastante relevante.

CAPÍTULO 1

1. Histórico e Fundamentos do Magnetismo

O Primeiro relato científico sobre magnetismo foi feito pelo filósofo grego Thales de Mileto, quem, no século seis antes de Cristo, estudou a atração de materiais tais como o ferro pela magnetita¹, o constituinte dos imãs naturais.

William Gilbert (1544-1603) nascido em Colchester, cidade localizada a 90 Km a nordeste de Londres, influenciou bastante a ciência de seu tempo. Além de sua atuação na medicina, onde chegou a ser médico da rainha Elizabeth I, destacou-se brilhantemente nos estudos concernentes aos fenômenos elétricos e magnéticos entre o final do século XVI e início do século XVII. Em 1600, publicou o seu livro sobre magnetismo e eletricidade, mais conhecido como De magnete. Na verdade, o título completo desse livro é De magnete magneticisque corporibus et de magno magnete tellure physiologia nova. Nesse livro, ele discorre sobre o imã², corpos magnéticos e sobre a terra, o imã gigante. Esse livro constituiu-se na base firme de sua fama duradoura. Suas pesquisas ao longo de cerca de dezoito anos, podem parecer amplas para ocupar o lazer de um eminente físico. A figura 1.1 mostra William Gilbert fazendo uma demonstração para a rainha Elizabeth I.



Figura 1.1 William Gilbert e a rainha Elizabeth I

Apesar do magnetismo ter atraído, inicialmente, numerosos filósofos e, posteriormente físicos, a sua explicação física, só foi possível com o desenvolvimento da mecânica quântica. O magnetismo das substâncias (materiais) não pode ser separado da mecânica quântica, uma vez que um sistema clássico em equilíbrio térmico não pode possuir um momento magnético diferente de zero, mesmo quando submetido a um campo magnético externo.

O magnetismo é um efeito puramente quântico, que surge das propriedades do spin do elétron³. Nesse fenômeno, uma carga em movimento exerce uma força sobre outras cargas também em movimento, sendo a interação mediada por um campo produzido por uma e sentido pelas outras. A força sentida por uma carga em movimento em um campo magnético é perpendicular à velocidade da partícula e ao campo magnético, sendo proporcional à componente da velocidade perpendicular ao campo.

Na tabela periódica dos elementos químicos, figura 1.2, os metais que apresentam esse fenômeno são principalmente *Fe*, *Co*, *Ni* e *Gd*.

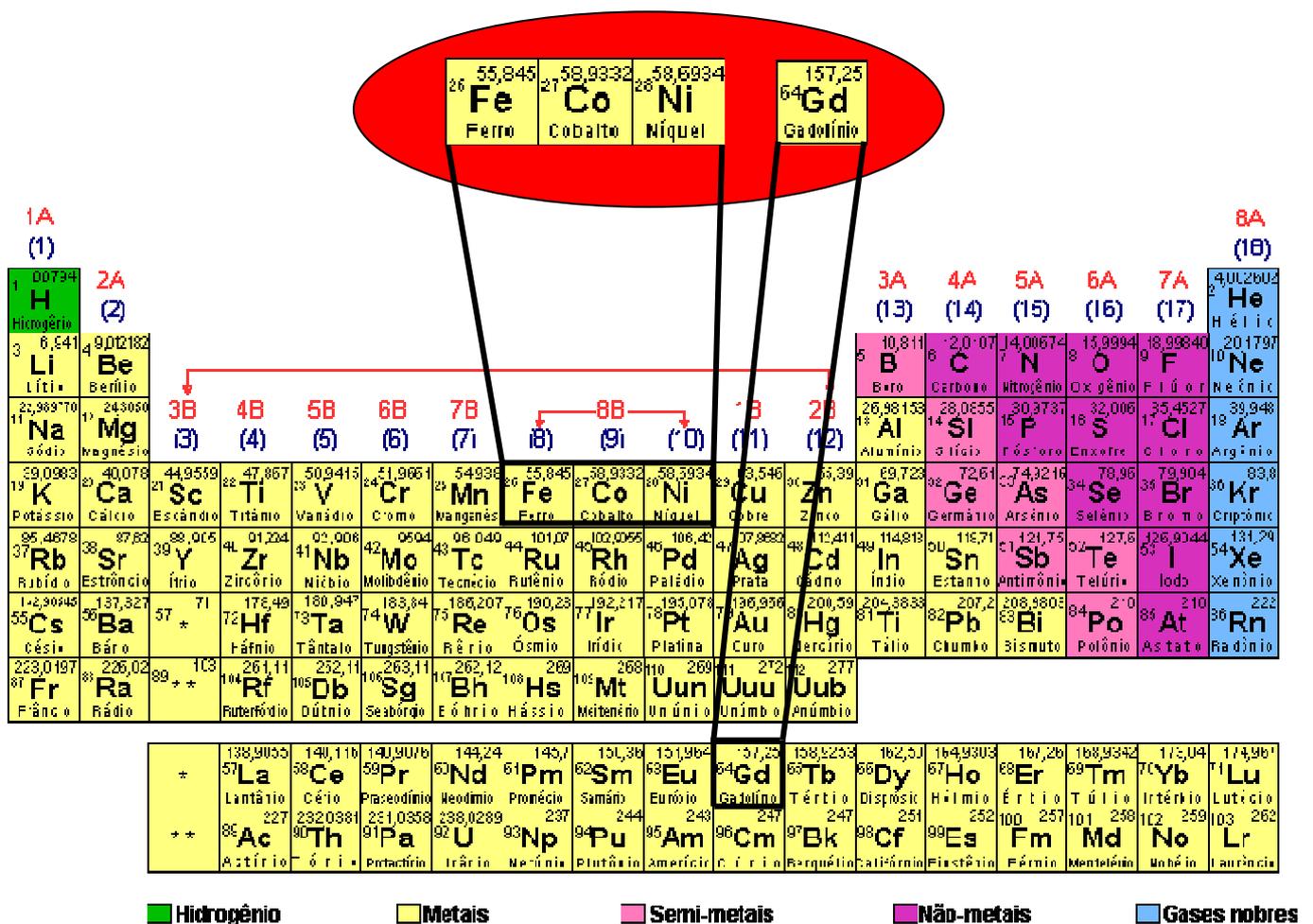


Figura 1.2 Tabela Periódica dos Elementos Químicos

Embora os metais de transição 3d, 4d e 5d apresentem os estados d localizados não ocupados, apenas certos metais 3d formam sólidos magnéticos, como é o caso do ferro, cobalto e níquel. Átomos de manganês e cromo possuem elevados momentos magnéticos, $5\mu_B$ e $6\mu_B$, respectivamente. No sólido, tanto o manganês como o cromo estão

antiferromagneticamente ordenados⁴ abaixo de suas respectivas temperaturas de Néel, cujo valor é de 95 K e 312 K. Nenhum dos sólidos 4d ou 5d são magnéticos. No entanto, esses elementos são caracterizados por significativo acoplamento spin-órbita e se eles pudessem ser magnéticos, eles estabeleceriam uma nova classe de materiais magnéticos com aumentada anisotropia cristalina. O acoplamento spin-órbita é uma interação magnética entre os momentos magnéticos do spin e do momento angular orbital. Quando os momentos angulares são paralelos entre si, os momentos magnéticos apresentam alinhamento desfavorável. Se os momentos angulares forem opostos entre si, os momentos magnéticos terão alinhamento favorável. O acoplamento spin-órbita é responsável pela divisão de uma configuração em níveis. Por outro lado, Anisotropia significa que um determinado material possui diferentes propriedades em diferentes direções. A anisotropia magnetocristalina é a preferência dos ímãs atômicos se orientarem de acordo com certos eixos cristalinos do material. Por exemplo, o ferro devido cristalizar no sistema cúbico, possui três eixos cristalográficos dados pelos seguintes índices de Miller: [001] que é a direção preferencial (eixo fácil), [110] e [111] que é a direção menos favorável (eixo difícil). É necessária uma grande quantidade de energia quando os ímãs atômicos são movimentados da direção preferencial para a direção que é menos favorável. A diferença de energia para a magnetização do cristal nessas duas direções é chamada energia de anisotropia magnetocristalina. A anisotropia cristalina é responsável pela dificuldade na rotação dos momentos atômicos e como consequência acontece retenção da magnetização em certos materiais. A origem de anisotropia magnética em filmes magnéticos ultrafinos é um tópico de interesse atual^{5,6}.

Os elementos ródio e paládio não são magnéticos. Porém, pequenos clusters (aglomerados) de ródio e também pequenos clusters de paládio são ferromagnéticos^{7,8}. Esse ferromagnetismo desaparece quando os clusters, aglomerados de átomos, contém cerca de cem átomos⁹. Foi demonstrado através da descoberta de momentos induzidos gigantes em paládio que é possível magnetizar grupos de átomos 3d. Foi demonstrado que impurezas 3d implantadas em paládio induzem a hospedagem da polarização de spin estendendo-a até a quarta camada de átomos de paládio. Para impurezas de ferro, esses domínios magnéticos têm um momento magnético gigante que fica em torno de $10 \mu_B$ a $12 \mu_B$.

Duas quantidades de importância no estudo de magnetismo são os momentos magnéticos em cada posição atômica e a natureza de seus acoplamentos. Estes são governados pela simetria, dimensionalidade e números de coordenação local, os quais tem

conduzido para o aumento dos momentos magnéticos de clusters sobre seus correspondentes valores de bulk em ferro, cobalto e níquel. Esses clusters equivalem a seus bulk, permanecendo ferromagnéticos. Está bem estabelecido que o momento magnético por átomo aumenta quando o tamanho do sistema ou a sua dimensionalidade é diminuída. Isto ocorre porque ambos os fatores reduzem o número de coordenação e portanto reduzem a largura da banda. Conseqüentemente, a densidade de estados próxima à energia de Fermi é aumentada originando um aumento no momento magnético. Experimentos com clusters, nanoestruturas e filmes ultrafinos apóiam essa descrição qualitativa.

Um dos resultados mais controversos sobre magnetismo, em materiais bulk não magnéticos, acontece em clusters de vanádio. Por exemplo, um número de cálculos teóricos com vários graus de aproximação têm vaticinado que monocamadas de vanádio são magnéticas. Porém, existem resultados experimentais conflitantes. Enquanto medidas de fotoemissão de spin-polarizado não demonstram nenhuma evidência para o ferromagnetismo de vanádio sobre Ag (001), magnetismo de camadas de vanádio impressadas em camadas de prata tem sido observado usando-se um magnetômetro SQUID¹⁰. O estudo de magnetismo de clusters de vanádio livres, também sofrem dessa mesma controvérsia. Um experimento confirmou que pequenas partículas de vanádio contendo de 100 a 1000 átomos são magnéticas. No entanto, um outro experimento não detectou nenhuma evidência de magnetismo em clusters de vanádio livre contendo como uns nove átomos. Essa discordância entre os dois resultados experimentais, talvez seja em virtude das diferentes técnicas experimentais usadas na preparação das amostras. Por outro lado, a discordância entre resultados teóricos é menos severa. Todos os cálculos realizados para clusters de vanádio, tendo sido esses clusters confinados para a estrutura cristalina cúbica de corpo centrado do bulk e também levando-se em conta o espaçamento interatômico no bulk, previram que pequenos clusters de V são magnéticos, embora tenha-se encontrado diferentes magnitudes para os momentos magnéticos onde estes dependem das aproximações usadas¹⁰.

1.1 APLICAÇÕES DO MAGNETISMO

O magnetismo exerce fascínio e “sedução”. Para comprovar tal afirmação, lembremo-nos dos materiais magnéticos. Em nossas casas podem existir peças e partes de utensílios domésticos que utilizam algum material magnético para o seu funcionamento. Poderemos encontrá-los em etiquetas de calendários “colados” à geladeira, em alto-

falantes da televisão e dos aparelhos de som, em interfone, em portão automático, em disquetes de computador, em fitas de gravadores, em motores de eletrodomésticos, em brinquedos, em fechaduras, em alarmes. Só para citar mais um exemplo, um automóvel moderno emprega cerca de 200 peças contendo materiais magnéticos¹¹.

As figuras 1.3 a 1.11 representam aplicações do magnetismo.



Figura 1.3 Imã de geladeira



Figura 1.4 Grade magnética



Figura 1.5 Filtro magnético



Figura 1.6 Pinça magnética

Nas aplicações tradicionais, como em motores, geradores e transformadores, os materiais magnéticos, são utilizados em três categorias principais. A primeira categoria é a dos ímãs permanentes. A segunda categoria é a dos materiais magnéticos duros que também são chamados de materiais permeáveis. A terceira categoria é a gravação magnética. Ímãs permanentes são dispositivos usados para criar um campo magnético estável em uma dada região do espaço, sendo a mais antiga aplicação dos materiais magnéticos. Eles exercem um papel importante na tecnologia moderna, sendo amplamente usados em dispositivos eletromagnéticos (motores, geradores etc.), dispositivos acústicos (alto-falantes, fone, agulhas magnéticas etc.), equipamentos médicos (sistemas de ressonância magnética nuclear, marca-passos etc.), instrumentos científicos, entre outros. Como por exemplo, os ímãs utilizados em um carro moderno. E como materiais magnéticos duros (permeáveis), que são magnetizados e desmagnetizados com facilidade e produzem um campo magnético muito maior ao que seria criado apenas por uma corrente

enrolada na forma de espira. Sobre a terceira grande categoria de aplicação, a chamada gravação magnética, ela adquiriu grande importância nas últimas décadas. Essa propriedade é baseada na propriedade que o cabeçote de gravação tem de gerar um campo magnético em resposta a uma corrente elétrica. Com esse campo, é possível alterar o estado de magnetização de um meio magnético próximo, o que possibilita armazenar nele a informação contida no sinal elétrico. A recuperação (ou a leitura) da informação gravada é realizada pelo processo inverso. Isto é, a mídia magnetizada e em movimento sobre o cabeçote de leitura induz nele uma corrente elétrica. Hoje, além do fenômeno de indução, também são utilizados novos materiais estruturados artificialmente, formados por multicamadas magnéticas conhecidas como “válvulas de spin”. A gravação magnética é essencial para o funcionamento de gravadores de som e vídeo, bem como de inúmeros equipamentos acionados por cartões magnéticos, como caixas eletrônicos de banco¹¹.



Figura 1.7 Gerador



Figura 1.8 Transformador

O mercado mundial em gravação magnética é estimado em torno de US\$ 100 bilhões por ano e vem se expandindo a uma taxa próxima a 17% ao ano¹². Nos materiais magnéticos são utilizados mais recursos em todo o mundo do que a fabricação de semicondutores, materiais básicos usados na construção de circuitos integrados e chips de computadores.

Os materiais magnéticos cristalinos possuem uma ordem magnética de longo alcance para os seus átomos que o constituem. Por outro lado, eles podem ser totalmente desordenados no que diz respeito aos momentos magnéticos como é verificado nas soluções sólidas dos elementos magnéticos em que as posições atômicas são fixadas pela estrutura cristalina enquanto a magnitude dos momentos magnéticos sofre uma variação não periódica e randômica¹³.

Nos materiais magnéticos amorfos os átomos estão distribuídos randomicamente. Nesses materiais, é possível encontrarmos uma ordem magnética de longo alcance. Isto é,

os momentos magnéticos estão ordenados de forma periódica. As principais aplicações desses materiais estão apoiadas na alta magnetização de saturação, no baixo campo coercivo e na alta permeabilidade magnética, que são as suas características magnéticas “doces”. Tais características são devidas, principalmente, a ausência de uma anisotropia cristalina¹³.

Nos últimos anos, a pesquisa em materiais magnéticos foi grandemente impulsionada devido às descobertas realizadas com estruturas artificiais de filmes muito finos¹⁴. A evolução das técnicas de alto vácuo proporcionaram a fabricação de filmes ultrafinos com espessuras de 1nm. Por sua vez, considera-se como filme fino uma camada obtida mediante a deposição átomo por átomo (ou molécula por molécula), de uma dada substância sobre um substrato sólido¹⁴. Atualmente, é possível a fabricação de estruturas que apresentam propriedades magnéticas bastante diferentes das tradicionais podendo ser realizada fazendo-se a deposição de um filme sobre outro filme, sendo que ambos apresentam composições químicas diferentes entre si. Tais estruturas compreendem filmes simples de uma única camada magnética sobre um substrato, ou filmes magnéticos e não magnéticos intercalados. Podem também compreender estruturas com mais de uma dimensão na escala nanométrica denominadas nano estruturas magnéticas de maiores dimensões.

O efeito magneto-resistência gigante (GMR)¹⁵, que é a dependência de resistência de um sistema magnético com o ângulo relativo entre momentos magnéticos de camadas vizinhas ou grãos, descoberto em 1988¹⁶⁻¹⁷, revolucionou os meios acadêmicos e tecnológicos. Usando estruturas formadas por sanduíches de ferro "recheados" com uma camada de três átomos de cromo, os pesquisadores mediram a resistência elétrica do sistema, para diferentes campos magnéticos aplicados. Quando as camadas de fora do sanduíche estão com alinhamento magnético contrário um ao outro, o dispositivo tem resistência elétrica alta. Entretanto, quando o alinhamento é paralelo (gerado pelo campo magnético externo), a resistência é menor, da ordem da metade da configuração anterior (50 %). A surpresa residia no fato de que, até então, uma variação máxima de cerca de 3 % era conhecida e, portanto, o fenômeno ganhou o adjetivo "gigante". Convém ressaltar que um elétron ao atravessar um filme grosso que possui espessura de um micrômetro ou mais, devido várias colisões no seu deslocamento, o elétron terá a perda da memória de seu spin. Por outro lado, se o elétron atravessar um filme de espessura nanométrica a orientação original de seu spin será preservada e como conseqüência surgem propriedades de nano-estruturas que ainda não eram conhecidas

nos materiais. Baseadas no efeito de magneto-resistência gigante, foram introduzidas no mercado cabeças magneto-resistivas que causaram um avanço na tecnologia de leitura magnética. Toda uma nova área da física, conhecida como eletrônica de *spin*, ou spintrônica, tem se desenvolvido a partir dessa descoberta. Na spintrônica o que importa não é a carga dos elétrons, os personagens centrais de todos os circuitos elétricos inventados pelo homem, desde as lâmpadas incandescentes até os chips de computadores. Na eletrônica de spin temos que considerar o spin, uma propriedade intrínseca do elétron. Com relação à memória spintrônica, o chip “filtra” elétrons que têm spin no mesmo sentido, podendo gravar magneticamente os dados permanentes e os temporários¹⁶⁻¹⁷.

O grupo de magnetismo e materiais magnéticos¹⁸ do Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco construiu um sensor magnético, capaz de detectar falhas em dutos de petróleo baseado na magnetoimpedância gigante (GMI) que foi descoberta em 1992 pelo pesquisador Machado¹⁹, pertencente à mesma universidade. Este pesquisador e seus colaboradores, publicaram resultados obtidos sobre a variação da resistência com campo magnético externo em fitas amorfas de composição $\text{Co}_{70,4}\text{Fe}_{4,6}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$ com 1,5 cm de comprimento, 1,5 mm de largura e 50 μm de espessura¹⁹. O fenômeno da magnetoimpedância gigante (GMI) é normalmente investigado em sistemas metálicos ferromagnéticos que incluem estados cristalinos e amorfos²⁰. A magnetoimpedância gigante faz com que os materiais magnéticos amorfos sejam capazes de conduzir mais ou conduzir menos corrente elétrica alternada quando um campo magnético (H) é aplicado a esses materiais. Mesmo que os campos magnéticos aplicados sejam pequenos, as variações de corrente são importantes podendo chegar a mais de 200 %. O sensor magnético faz parte de um equipamento em forma de míssil que mede de dois a três metros de comprimento utilizado para prevenir vazamentos de petróleo. O dispositivo sofre deslocamento ao ser impulsionado pelo próprio petróleo e em virtude de chegar sujo ao final do duto recebeu o nome pig. O sensor magnético gera um sinal que depende do valor da sua magnetoimpedância gigante. Esse valor é determinado pelo campo magnético do lugar em que o sensor magnético está. As áreas do duto com algum tipo de falha apresentam campo magnético diferente das demais, devido a diminuição da espessura do duto. Por isso, quando o sensor magnético passa de uma região sem falhas para uma com falhas, há mudanças no campo magnético. Dessa forma, a magnetoimpedância gigante muda e o sinal gerado pelo sensor magnético também muda.

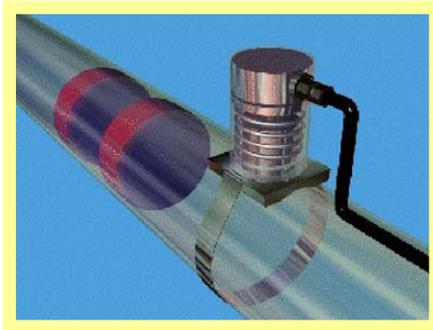


Figura 1.9 Pig¹⁸



Figura 1.10 Sensor Magnético¹⁸

O sensor magnético apresenta maior precisão que os sensores a base de ultra-som que são bastante usados na detecção de defeitos de dutos de petróleo¹⁸.

Os sensores de proximidade magnética²¹, devido o seu custo reduzido podem ser utilizados com vantagem na substituição de chaves fim de cursos para acionamento direto, desde os contadores mais pesados, até os relés mais sensíveis. Sendo a sua saída do estado sólido, pode ser utilizado em ambientes que contenham gases, poeira explosivos ou vapores. Esses sensores magnéticos são indicados especialmente para indústrias de alimentos, farmacêutica e de processos químicos. Detectores de nível infra-vermelho que possuem instalados atrás de sua placa frontal sensores magnéticos funcionam como chave fim de curso para limitar o movimento da plataforma giratória dos recipientes que contêm materiais neles contidos tais como: pós, granulados, ração animal, farelo, farinhas, cereais, cimento, cal, café e açúcar²¹. Também são controlados materiais molhados, pastosos ou líquidos como lama, água suja, lodo, combustíveis, produtos químicos e espuma. Esses equipamentos fazem parte de sistemas onde já estão em operação: controle de nível de farelos e farinhas em fábricas de ração animal, controle de nível em ensacadeiras automáticas, controle da espuma das dornas em usinas de açúcar e álcool, controle do bagaço de cana na alimentação de caldeiras de usinas de açúcar e termoelétricas, controle e operação de silos, detecção da presença de lodo-água nas tubulações do sistema de decantação da cachaça para proteção da bomba nemo e detecção da presença de massa ou mel em usinas de açúcar.

Um aparelho de leitura magnética²², um sensor magnético, desenvolvido na Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto (FFCLRP) da USP, permite que sejam feitos, sem intervenção cirúrgica, exames para detectar o excesso de ferro no fígado de pessoas submetidas a seguidas transfusões de sangue, como hemofílicos e

portadores de talassemia e anemia falciforme. O exame é muito importante no diagnóstico de diversas doenças decorrentes do acúmulo de ferro no organismo. O equipamento, desenvolvido pelo grupo de Biomagnetismo da FFCLRP, utiliza um sensor que mede o campo magnético produzido pelo ferro no fígado. Durante o exame, a pessoa fica deitada em uma cama construída de material não metálico e não condutor para não interferir. "Depois de localizar o fígado com um ultra-som, o paciente é posicionado mantendo a região central do fígado próximo do sensor magnético. O sensor fica aproximadamente a dois centímetros do tecido sem tocá-lo, e a medida é realizada em torno de cinco minutos", de acordo com o físico Carneiro, autor do projeto²².

Pacientes submetidos a transfusão precisam ter o ferro no organismo quantificado para controlar a sua remoção e evitar o acúmulo nos tecidos. Geralmente, esta medida é feita por uma estimativa do nível de ferritina no plasma sanguíneo, mas esse método nem sempre é preciso. Um segundo método aplicado é a biópsia, ou seja, a retirada de um pedaço do fígado para exame, porém, essa técnica é muito invasiva e inviável quando tem de ser aplicada periodicamente, colocando em risco a vida do paciente. O aparelho da USP²² é capaz de quantificar o ferro no tecido, sem a necessidade de intervenção cirúrgica. É utilizado o fígado por ser o órgão que mais acumula este metal. O aparelho, único em funcionamento no País, já foi utilizado com sucesso no Hemocentro de Ribeirão Preto, mas somente para pesquisa. Mesmo mais barato do que os similares estrangeiros, seu custo ainda é alto. "Lá fora eles já comercializam equipamentos parecidos, mas não iguais. O aparelho nacional custa cerca de US\$ 100 mil enquanto os similares estrangeiros ultrapassam US\$ um milhão", conta o professor Baffa, coordenador do projeto. "Seria ótimo instalar uma ou duas máquinas no Brasil.", diz o professor, que não vê interesse em patentear a tecnologia, devido ao seu alto custo para comercialização²².

O ferro, assim como os outros elementos que representam cada um menos que 0,01 % do peso total do organismo humano, é um micromineral (oligoelemento). Os macrominerais são os elementos que representam, cada um, mais que 0,01% do peso total do organismo humano. O ferro é o mais abundante dos microminerais, existindo de 3 a 5g no organismo humano, sendo que cerca de 70 % do total encontram-se ligados à hemoglobina, proteína que transporta oxigênio dos pulmões aos tecidos, e à mioglobina, proteína que transporta e armazena oxigênio no músculo. Os 30 % restante de ferro encontram-se armazenados no **fígado**, no baço e na medula óssea. Esse micromineral apresenta funções fisiológicas tais como: transporte de oxigênio, proteção do organismo e produção de energia. Sua deficiência provoca anemia microcítica hipocrômica, sendo que

concentrações sanguínea de ferritina abaixo de 15mcg/dl podem ser consideradas perigosas. Por outro lado, o ferro pode provocar toxicidade²³. A **hemossiderose**, acúmulo crônico de ferro no organismo é mais comum em homens que em mulheres já que estas no período pré-menopausa encontram-se protegidas pela perda sanguínea proveniente da menstruação. Fadiga, anorexia, perda de peso, cefaléia, náuseas, vômitos e coloração escura da pele são sintomas da hemossiderose. A **hemocromatose**, doença genética com acúmulo patológico desse mineral nos tecidos, provoca cirrose, diabetes, insuficiência cardíaca e coloração bronzada da pele por armazenagem excessiva no **fígado**, pâncreas, coração e epiderme, respectivamente. Concentrações sanguíneas da proteína ferritina acima de 200 mcg/dl são excessivas, podendo provocar estresse oxidativo²³.

O fígado é a maior glândula do organismo. Elaborar a secreção biliar e substâncias destinadas ao metabolismo. Tem por função armazenar glicídios, reduzir e conjugar hormônios adrenais e gonodais, além de elaborar proteínas plasmáticas. O excesso de ferro no organismo humano é realizado pela dosagem de ferritina no sangue ou pela retirada de um pedaço do fígado para exame, a biópsia. O primeiro método nem sempre possui precisão e o segundo coloca em risco a vida do paciente²³.

Óxidos magnéticos são utilizados na preparação de filmes finos porque possuem vasta aplicabilidade como sensores magnéticos em virtude de apresentarem grande variação da resistividade elétrica (σ) com aplicação de um campo magnético (H). O entendimento desse fenômeno tem por base o modelo de dupla troca que foi proposto por Zener²⁴. Os óxidos magnéticos apresentam uma transição metal-isolante T_p próxima da transição ferro-paramagnética T_c . A resistividade elétrica sofre maior variação em virtude da aplicação de um campo magnético (H), em torno da transição metal-isolante T_p . A aplicação de um campo magnético diminui bastante a resistividade e desloca T_p para temperaturas mais elevadas. A magnetoimpedância é máxima próxima a T_p . Poderemos até mesmo fazer uso de um material amorfo em vez de usarmos um filme fino, mas a importância desse é grande. Basta lembrarmos que existem muitas técnicas de tratamento de superfície bem estabelecidas e tradicionalmente utilizadas industrialmente. As características de um corpo sólido são determinadas por suas propriedades de superfície. O coeficiente de atrito, a fadiga, a resistência à corrosão e ao desgaste de uma peça metálica podem ser convenientemente controlados mediante tratamentos adequados de superfície. Alguns desses tratamentos consistem na deposição de um filme fino de uma dada substância sobre a peça a ser tratada. Combinando-se as propriedades características de certos materiais com

propriedades específicas de filmes finos, podem-se obter vários tipos de dispositivos como por exemplo, sensores¹⁴.

Os sensores magnéticos mais comuns²¹ como os que são utilizados em portas, janelas e articulações têm como principal objetivo gerar um alarme quando uma de suas partes se afasta da outra, sendo que uma sempre fica fixa, geralmente no batente, e a outra na parte móvel da porta ou da janela. Os que são utilizados em veículos e são ligados ao cabo do velocímetro ou à roda ou ao cardã geram pulsos elétricos que são convertidos em quilometragem. Nas motos eles são conectados diretamente ao cabo do velocímetro. Os sensores magnéticos utilizados para detectar abertura de portas e janelas, são constituídos de duas partes, uma pequena caixa plástica que possui no seu interior um êmbolo de vidro onde existem duas lâminas metálicas milimetricamente afastadas, que quando sofrem ação de um campo magnético se fecham, permitindo a circulação de corrente. O campo magnético é obtido utilizando-se um ímã de tamanho próximo do sensor (8 x 8 x 40 mm) também encapsulado em uma caixa plástica com abas para sua fixação. A caixa com o reed switch é colocada em um ponto fixo da porta ou janela e tem seus terminais ligados com fios à central de alarme, enquanto o ímã é fixado na parte móvel da porta ou janela. Quando a porta está fechada o ímã fica com o contato fechado. Quando a porta é aberta o contato se abre e informa a central que dispara o alarme. Existem vários formatos de ímãs e encapsulantes para sensores magnéticos utilizados para detectar abertura de portas e janelas, sendo os mais comuns os de sobrepor conforme explicado acima, o de embutir, que tem as partes encapsuladas em dois cilindros redondos e o para porta de aço, que é composto de um ímã maior e permite que a porta possa balançar ou ter jogo sem que o sensor seja acionado²¹.

A Ásia menor localizada entre o Mar Negro, o Egeu e o Mediterrâneo era constituída de importantes cidades: Éfeso, Esmirna, Pérgamo, Sardes, Tiatira, Filadélfia, Laodicéia, Tarso, Antioquia e Magnésia. A cidade de Magnésia notabilizou-se pelo fato de ser encontrado, com mais frequência em seus termos, uma pedra que possuía a propriedade de atrair pequenos pedaços de ferro. Em homenagem à cidade de Magnésia, essa pedra recebeu o nome de magnetita. A magnetita, o constituinte dos ímãs naturais também chamados ímãs permanentes, é o óxido duplo de ferro, cuja fórmula é Fe_3O_4 . Esse óxido apresenta-se como se fosse formado pelos óxidos ferroso, FeO , e Férrico, Fe_2O_3 , onde o ferro apresenta-se com número de oxidação 2+ e 3+, respectivamente.



A magnetita faz parte de uma classe de óxidos, muito importante para a eletrônica, denominada ferritas, cuja fórmula geral pode ser representada por MFe_2O_4 , em que M é um íon metálico de número de oxidação igual a 2+. As ferritas apresentam estrutura cristalina semelhante ao óxido duplo de magnésio e alumínio, $MgAl_2O_4$ ou ainda $MgO \cdot Al_2O_3$, em que esse mineral relativamente abundante é também conhecido pelo nome de espinélio natural ou apenas espinélio. O grupo dos espinélios compreende muitos minerais isomorfos com o espinélio. A magnetita, Fe_3O_4 , e a cromita, $FeO \cdot Cr_2O_3$, que é o principal minério de cromo fazem parte desse grupo.

O *Bulk* Fe_3O_4 tem uma estrutura de espinélio invertido cúbica à temperatura ambiente onde os ânions O^{2-} formam uma rede cúbica de face centrada (fcc), um terço dos íons Fe (Fe^{3+}) ocupam interstícios tetraédricos (posições A) e os outros dois terços dos íons Fe (metade Fe^{3+} e metade Fe^{2+}) estão localizados nos interstícios octaédricos (posições B). Vendo através da face (001) do cristal, a célula unitária do *bulk* pode ser descrita por quatro pares de subcamadas atômicas alternando-se, as quais estão deslocadas no plano da camada com respeito a cada uma outra. Dentro de um par, uma subcamada é composta dos cátions Fe^{3+} da posição A e a outra subcamada é composta de cátions Fe^{2+} e Fe^{3+} da posição B e ânions O^{2-} . Modernamente, um número significativo de tentativas tem sido realizados para compreender as mudanças estruturais tomando lugar na superfície de Fe_3O_4 (001). Mas os resultados experimentais até agora não conduziram para uma determinação consistente do arranjo atômico da camada da superfície²⁵. No Fe_3O_4 , a ferrita protótipo, os momentos de spin de todos os íons Fe^{3+} localizados nas posições octaédricas estão alinhados paralelamente uns aos outros. Entretanto, eles estão posicionados em direção oposta à dos íons Fe^{3+} localizados nas posições tetraédricas, os quais também estão alinhados. Isso resulta do pareamento antiparalelo de íons ferro adjacente. Dessa forma, os momentos de spin de todos os íons Fe^{3+} se cancelam uns aos outros, não dando qualquer contribuição líquida para a magnetização do sólido. Todos os íons Fe^{2+} possuem os seus momentos alinhados na mesma direção, cujo momento total é responsável pela magnetização líquida do sólido, conforme mostra a tabela 1.1 onde cada seta representa a orientação do momento magnético para um dos cátions²⁶. Portanto, esse óxido na fórmula ideal $[Fe^{3+}] \{Fe^{2+}, Fe^{3+}\}O_4$ contém uma mistura igual de íons Fe^{2+} e Fe^{3+} nas posições B octaédricas da rede de espinélio cúbica²⁷. Um terço restante que é de íons férrico está localizado nas posições A tetraédricas. Ao compararmos a configuração eletrônica dos íons

ferrosos ($\text{Fe}^{2+} = [\text{Ar}] 3d^6$) com a dos íons férricos ($\text{Fe}^{3+} = [\text{Ar}] 3d^5$), verificamos que aqueles possuem um elétron a mais que estes no subnível d. À temperatura ambiente, esse elétron salta entre todos os núcleos férricos que estão localizados nas posições B com um tempo de flutuação de carga²⁸ da ordem de 10^{-12} s, dando à magnetita a sua característica de cor negra e aproximadamente condutividade metálica ($\rho \sim 10^{-4} \Omega \text{m}$). Os elétrons de condução ocupam uma banda estreita de spin polarizado²⁹⁻³¹, onde a massa efetiva é aumentada ainda mais pela formação de polaron.

Tabela 1.1 Distribuição de momentos magnéticos de Spin²⁶ para os íons Fe^{2+} e Fe^{3+} em uma célula unitária de Fe_3O_4

| Cátions | Sítio octaédrico do retículo | Sítio tetraédrico do retículo | Momento magnético líquido |
|------------------|------------------------------|-------------------------------|---------------------------|
| Fe^{3+} | ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ | ↓ ↓ ↓ ↓ ↓ ↓ ↓ ↓ | Cancelamento completo |
| Fe^{2+} | ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ | — | ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ |

Filmes finos de ferritas³²⁻³⁵ apresentam importância tecnológica como catalisadores, anticorrosivos e dispositivos magnéticos. Em particular, magnetita como um material quase metálico, é um candidato atrativo para aplicações em eletrônica de spin e gravação de ímãs. Em aplicações de magnetita em filmes magnéticos finos a morfologia das camadas assim como a estrutura e composição da superfície são fatores cruciais para a funcionalidade. Neste aspecto, o conhecimento da estrutura da superfície em uma escala atômica é importante para o entendimento do comportamento eletromagnético de filmes finos de Fe_3O_4 . A respeito desse fato, ainda existe um grande número de controvérsia a respeito da terminação e da estrutura da superfície (001) de Fe_3O_4 ³³⁻⁴³.

“Compósitos Magnéticos⁴⁴ para Aplicação em Despoluição Ambiental”, é o nome de um projeto elaborado por um grupo de pesquisadores do Núcleo de Física Aplicada da Universidade de Brasília, coordenado pelo professor Paulo César de Moraes, cuja execução já está sendo realizada para minimizar os estragos provocados pelo derramamento de petróleo em alto mar. Nanopartículas magnéticas foram agregadas a polímeros tratados quimicamente para se comportar de forma hidrofóbica. Assim, quando o material é jogado na água, ele foge da fase aquosa e se une ao óleo. E como é magnético, pode ser retirado da água por meio de ímãs – carregando consigo a poluição. De maneira geral, as nanopartículas magnéticas são constituídas por magnetita, Fe_3O_4 , e têm a superfície

externa recoberta por algum agente estabilizante, ou surfactante, para evitar a coagulação espontânea induzida pela interação dos dipolos magnéticos. Na forma bem subdividida, em torno de 10 nm, o líquido com as nanopartículas magnéticas comporta-se como um ferrofluido, e tem outras aplicações tecnológicas muito importantes. É usado, por exemplo, como líquido de refrigeração de bobinas magnéticas, onde melhora a transmissão de calor. Outra aplicação que desperta muito interesse é a utilização das nanopartículas magnéticas como agente transportador de drogas, direcionado pela aplicação de imãs⁴⁴.

Os gregos, há 2.800 anos, observaram que friccionando-se sempre no mesmo sentido uma barra de aço com a magnetita, a barra de aço adquiria a propriedade de atrair pedaços de ferro semelhantemente ao imã natural. Assim surgiram os primeiros imãs artificiais. Atualmente, os imãs artificiais possuem poder de atração imensamente maior em magnitude que os antigos.

A bússola foi o primeiro dispositivo magnético. Provavelmente inventada por várias culturas independentemente e primeiro documentada na literatura chinesa no século onze depois de Cristo³. Após descobrirem que suspendendo uma barra imantada, a barra sempre apontava na mesma direção. As primeiras bússolas eram rudimentares, atualmente elas consistem de uma agulha de aço magnetizada (a agulha da bússola é um imã) capaz de girar livremente ao redor de um eixo vertical. Quando a agulha se orienta, figura 1.11, dizemos que ela está alinhada com o campo magnético da terra e denominamos “Pólo Norte” a extremidade da agulha que está apontando para o norte geográfico e a outra extremidade de “Pólo Sul” porque está apontando para o sul geográfico. A bússola ao indicar a direção norte-sul está ao mesmo tempo orientando os outros pontos cardeais.



Figura 1.11 Bússola

A terra é um ímã gigante que gera um campo magnético que possui a capacidade de orientar uma agulha imantada. Devido o Pólo Norte da agulha apontar para o norte geográfico, teremos nessa região o Pólo Sul magnético e como o Pólo Sul da agulha aponta para o sul geográfico, teremos nessa região o Pólo Norte Magnético. Vale a pena salientar que, rigorosamente os pólos magnéticos da terra não coincidem perfeitamente com os pólos geográficos.

O magnetismo de qualquer ímã é mais acentuado em duas regiões opostas entre si, denominada de pólos magnéticos.

Ao aproximarmos dois ímãs, os mesmos poderão atraírem-se ou repelirem-se. A força magnética será atrativa entre pólos magnéticos opostos e repulsiva entre pólos magnéticos de mesmo nome. Assim como a força elétrica, a força magnética é uma força cuja atração acontece à distância. Isso nos leva a entendê-la como uma força de campo.

O princípio da inseparabilidade dos pólos magnéticos é baseado no fato de que dividindo-se um ímã surgirá um novo ímã com dois pólos magnéticos contrários entre si. Isso é perfeitamente compreensível se admitirmos que cada molécula de um metal magnético apresenta um comportamento de um ímã diminuto em tamanho e em poder atrativo. A figura 1.12 representa o que acabamos de afirmar.



Figura 1.12 – Divisão de um ímã

A discussão de fenômenos elétricos⁴⁵, geralmente é feita obedecendo-se a seguinte ordem: carga elétrica, força elétrica e campo elétrico, respectivamente. Era de se esperar que na discussão do magnetismo obedecêssemos a sequência: carga magnética, força magnética e campo magnético, respectivamente. Porém, nunca foi observada experimentalmente a existência de uma carga magnética apesar de já ter sido relatado a detecção da mesma⁴⁵. Apesar de alguns indícios para a sua existência através do campo da física quântica, monopólos magnéticos, isto é, pólos magnéticos isolados sem um parceiro,

permanecem evasivos após décadas de pesquisa. Será que eles existem de fato no mundo real? C. Castelnovo, R. Moessner e S. L. Sondhi⁴⁶ defendem que sim, e S. T. Bramwell e M. J. Gingras⁴⁷ afirmam: monopolos são existentes e desejáveis em uma classe exótica de material magnético conhecido como spin ice. Em seu estudo teórico, Castelnovo e seus colaboradores, encontraram o primeiro caso de tal coisa como uma excitação com uma carga magnética diferente de zero. Em certas condições, esses magnetos comportam-se como um gás de pólos magnéticos independentes. Existe uma fase de transição em que um vapor fino desses monopolos condensa dentro de um líquido denso⁴⁸.

A criação de um monopolo⁴⁹ em um mundo de dipolos magnéticos pode ser entendido considerando-se um anel unidimensional que é feito arranjando-se minúsculos dipolos. Neste caso, um dipolo desalinhado isolado dá origem a duas cargas magnéticas independentes que podem ser deslocadas como fragmentos pelo preço de alguma energia dentro do sistema. Os monopolos que aparecem são limites, isto é, fronteiras separando regiões com dipolos perfeitamente alinhados. Esses defeitos topológicos, conhecidos como domínios de paredes têm sido estudados em nanofios magnéticos⁴⁹.

O aparecimento de monopolos magnéticos livres⁴⁸ é um fenômeno conhecido como “fracionalização”: o comportamento coletivo de muitas partículas em um sistema condensado de matéria é mais efetivamente descrito em termos de frações das partículas originais. Fracionalização é frequentemente vinculado a defeitos topológicos⁵⁰ e comum em sistemas de uma dimensão, como o anel cuja criação foi descrito anteriormente.

Os monopolos em spin ice⁴⁸ são análogos magnéticos de defeitos carregados eletricamente de H_3O^+ e OH^- em water ice. O movimento desses defeitos através da water ice causa condução de eletricidade quando um campo elétrico é aplicado atravessando-o.

1.2 O MAGNETISMO DA MATÉRIA:

Campo magnético (\vec{H}), indução magnética (\vec{B}) e magnetização (\vec{M}), são as três quantidades macroscópicas usadas para descrever o magnetismo da matéria.

Campo magnético é toda região do espaço em que se verifica efeitos magnéticos. Assim, próximo de um ímã existe um campo magnético que é cada vez mais intenso à medida que estivermos mais próximo dos pólos. A visualização do campo magnético de um ímã pode ser feita utilizando-se limalha de ferro. Esta deve ser colocada sobre uma folha de cartolina que por sua vez é colocada sobre o ímã. Então, devemos bater levemente na folha de cartolina até a limalha de ferro se orientar. A limalha de ferro, por ser

magnetizada com a presença do campo magnético, se alinha com as linhas do campo magnético do ímã.

Planetas, galáxias e quasares (os objetos mais brilhantes conhecidos), possuem campo magnético. A figura 1.13 mostra uma representação do sistema solar com os planetas: 1-mercúrio, 2-vênus, 3-terra, 4-marte, 5-júpiter, 6-saturno, 7-urano e 8-netuno.

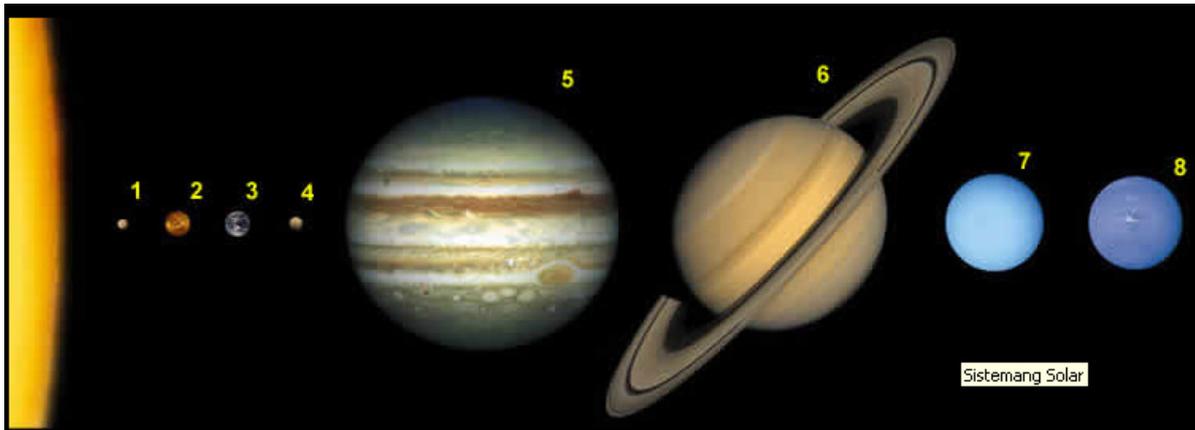


Figura 1.13 O sistema solar

O campo magnético da terra, na região entre os pólos e o Equador, varia de 3×10^{-5} T a 7×10^{-5} T, aproximadamente 0,5 G (1 T = 10.000 G).

A variação de um campo magnético pode ser representada pelas linhas de indução que são linhas imaginárias. A figura 1.14 mostra que as linhas de indução são linhas fechadas. No exterior do ímã, as linhas de indução saem do pólo norte e entram no pólo sul e suas densidades relacionam-se com a intensidade do campo magnético.

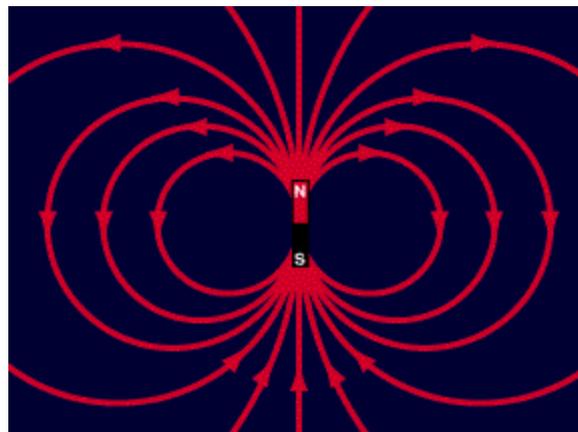


Figura 1.14 Linhas de indução de um campo magnético

O campo magnético pode ser expresso pelo vetor indução magnética \vec{B} e pelo vetor intensidade de campo magnético \vec{H} . O primeiro está na dependência da corrente que gera o campo e da magnetização do meio. O segundo só depende da corrente.

Ao medirmos o campo magnético de uma região, cada ponto da região terá associado a si um vetor indução magnética \vec{B} que é tangente à linha de indução e que aponta no mesmo sentido dela. Na realidade, as linhas de indução representam graficamente a variação do vetor indução magnética \vec{B} em uma região onde se faça presente um campo magnético.

Sendo o campo magnético uniforme, o vetor indução magnética \vec{B} será constante em módulo, direção e sentido. É o que acontece com ímãs em formato de ferradura. O vetor indução magnética \vec{B} é o responsável pela determinação do fluxo magnético Φ . Este, através de uma superfície aberta S é dado por⁵¹:

$$\Phi_{\vec{B}} = \int_S \vec{B} \cdot \hat{n} d\vec{A} \quad (1.1)$$

Sendo $d\vec{A}$ um vetor normal à superfície em cada ponto. A unidade do fluxo magnético é $T \cdot m^2$, chamada weber (Wb) em homenagem ao físico alemão W. E. Weber, o primeiro que definiu a unidade de corrente elétrica.

Em termos macroscópicos a relação entre o vetor indução magnética \vec{B} e o vetor intensidade de campo magnético \vec{H} é dada no sistema SI por

$$\vec{B} = \mu_0 (\vec{H} + \vec{M}) \quad (1.2)$$

sendo μ_0 a permeabilidade magnética do vácuo e tendo por valor $4\pi \times 10^{-7} \text{ N/A}^2$. \vec{M} é o vetor magnetização. Esse vetor representa o estado magnético de um material e é definido como sendo o momento de dipolo magnético $\vec{\mu}$ por unidade de volume. Em outras palavras, magnetização é a quantidade de momentos magnéticos por unidade de volume do material. Sua expressão matemática é:

$$\vec{M} = \lim_{\Delta v \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta V} \sum_i \vec{\mu}_i \quad (1.3)$$

A magnetização pode ser espontânea ou induzida. O primeiro caso ocorre em determinados materiais mesmo que eles estejam na ausência de um campo magnético

externo. Nesses materiais, através de mecanismos de interação entre os seus momentos magnéticos, é produzido um campo magnético interno. Por outro lado, a magnetização induzida acontece quando um material é colocado na presença de um campo magnético externo.

No sistema C.G.S a relação entre \vec{B} e \vec{H} é dada por,

$$\vec{B} = \vec{H} + 4\pi\vec{M} \quad (1.4)$$

nesse sistema, na ausência de materiais magnéticos, $\vec{B} = \vec{H}$.

A relação entre o vetor indução magnética \vec{B} e o vetor de campo magnético \vec{H} ou a relação entre \vec{M} e um desses vetores é relevante na resolução de questões sobre teoria magnética⁵². Para os materiais isotrópicos e lineares,

$$M = \chi H \quad (1.5)$$

em que χ é denominada susceptibilidade magnética. Ela é uma grandeza escalar adimensional que indica a medida da força exercida pelo campo magnético sobre a unidade de massa do corpo. O seu valor está relacionado com o número de elétrons desemparelhados por mol em determinado material. Isto é, por unidade de massa do material.

O ciclo de histerese⁵³ de um material magnético, mostra o quanto um material se magnetiza sob a influência de um campo magnético e o quanto de magnetização permanece nele depois que o campo é desligado. Esse ciclo é representado pelo gráfico da magnetização M do material em função do campo externo aplicado H , como mostra a figura 1.15. Esse ciclo é obtido quando sobre um material magnético aplica-se um campo magnético e mede-se a sua magnetização. O campo inicialmente é nulo e é aumentado gradativamente (linha tracejada), até o material não mudar mais sua magnetização com a aplicação de campo (magnetização de saturação). Depois, ele é reduzido até atingir o valor nulo novamente. Entretanto, após a aplicação do campo, geralmente o valor da magnetização não é o mesmo da magnetização inicial, sendo chamada magnetização remanente (M_R) ou simplesmente remanência. O sentido do campo é então, invertido e vai sendo aumentado mais uma vez. O campo reverso necessário para fazer com que a magnetização retorne ao valor nulo é conhecido como campo coercivo ou coercividade (H_C). O campo continua sendo aumentado até, novamente, o material alcançar o valor de saturação no sentido inverso. O campo é posteriormente reduzido e invertido novamente, até fechar o ciclo⁵³.

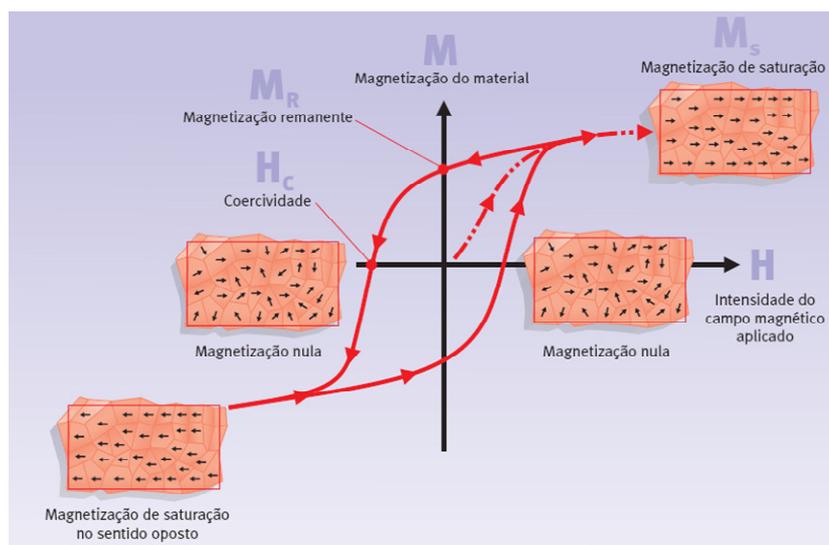


Figura 1.15 Ciclo de histerese⁵³

Quanto mais largo e mais alto for o ciclo de histerese, melhor será o ímã permanente, pois ele terá coercividade (H_C), o valor do campo magnético externo necessário para desmagnetizar um ímã, e magnetização remanente (M_R) elevadas. Alguns materiais, mesmo quando o campo magnético aplicado sobre eles é praticamente nulo, permanecem com magnetização elevada, gerando um campo magnético apreciável em torno deles. Esse é o caso dos ímãs convencionais que conhecemos – um dos exemplos são os chamados “ímãs de geladeira”, atualmente muito empregados no campo da publicidade⁵³.

Um ciclo de histerese muito estreito indica um bom material magnético doce, também chamado permeável, suave ou mole. Esses materiais são caracterizados por uma baixa coercividade e por uma alta permeabilidade magnética. Isto é, se desmagnetizam com facilidade e retêm uma magnetização elevada a partir de um campo aplicado de baixa intensidade, respectivamente. Bons exemplos de materiais magnéticos doces, além de ligas clássicas como permalloy, são as ligas ferromagnéticas amorfas como o vidro, só que metálicos. Essas ligas, também descobertas na década de 1960, podem ser produzidas na forma de fitas, fios, filmes e, mais recentemente, até como estruturas maciças⁵³.

Produto energético máximo (BH_{max}) é a máxima energia magnética armazenada por unidade de volume. Essa grandeza corresponde à área do maior retângulo que pode ser inscrito no segundo quadrante localizado na região superior e à esquerda do ciclo de histerese⁵³.

O magnetismo da matéria é em virtude principalmente do movimento orbital dos elétrons (momento angular orbital) e do momento angular de spin do elétron.

Apesar da existência do momento magnético nuclear, ele torna-se desprezível ao ser comparado com o momento magnético do elétron.

O movimento do elétron ao redor do núcleo do átomo, figura 1.16, é semelhante a uma corrente i que percorre uma espira circular. É criado um dipolo magnético em que o momento magnético corresponde a,

$$\mu = i.A = i\pi r^2 \quad (1.6)$$

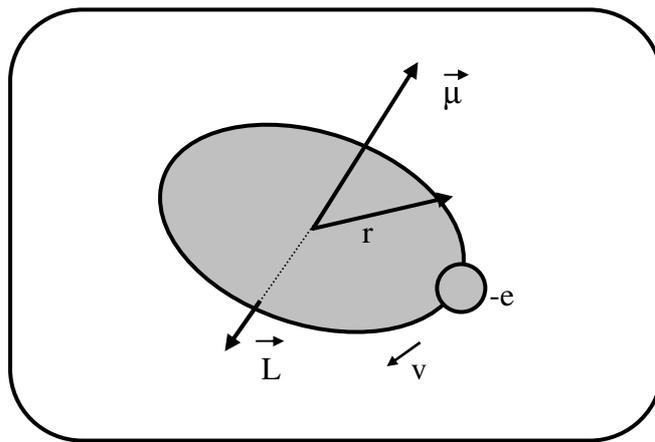


Figura 1.16 Elétron gerando um momento magnético μ ao descrever uma órbita de raio r .

O momento magnético se estiver na presença de um campo magnético sofre um torque cuja representação é feita pela equação 1.7 dada a seguir:

$$\vec{T} = \vec{\mu} \times \vec{H} \quad (1.7)$$

Em mecânica clássica o momento angular de uma partícula, corpo pontual, de massa m deslocando-se com velocidade v relativo a um ponto o origem das coordenadas é definido como o produto vetorial,

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p} \quad (1.8)$$

onde \vec{r} é o vetor de posição da partícula em relação ao ponto o que é a origem das coordenadas e \vec{p} é o vetor quantidade de movimento⁵⁴.

A figura 1.17 mostra que o momento angular \vec{L} é um vetor perpendicular ao plano da órbita determinado por r e v , tendo sua origem no centro da órbita e direção indicada pela regra da mão direita. Teta é o ângulo entre r e v .

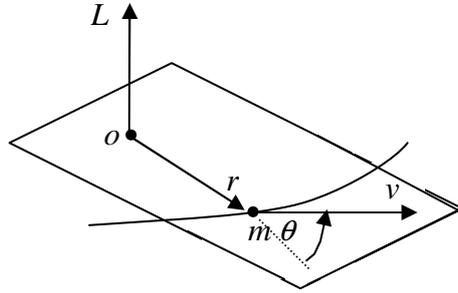


Figura 1.17 Momento angular de uma partícula em relação a um ponto o ⁵⁴.

Sendo $\vec{p} = m \vec{v}$, e partindo da equação 1.8 chegaremos a,

$$\vec{L} = m \vec{r} \times \vec{v} \quad (1.9)$$

O momento angular, \vec{L} , tem como componentes as grandezas L_x, L_y e L_z definidas pelas expressões,

$$L_x = yP_z - zP_y \quad (1.10)$$

$$L_y = zP_x - xP_z \quad (1.11)$$

$$L_z = xP_y - yP_x \quad (1.12)$$

e módulo,

$$|\vec{L}| = \sqrt{L_x^2 + L_y^2 + L_z^2} \quad (1.13)$$

A definição quântica de momento angular é dada pelas equações 1.14 e 1.15 que são equações de autovalores.

$$\left\{ \begin{array}{l} \hat{L}^2 Y_{l,m_l}(\theta, \phi) = \hbar^2 l(l+1) Y_{l,m_l}(\theta, \phi) \end{array} \right. \quad (1.14)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \hat{L}_z Y_{l,m_l}(\theta, \phi) = \hbar m_l Y_{l,m_l}(\theta, \phi) \end{array} \right. \quad (1.15)$$

Pela notação de Dirac, as duas equações de autovalores serão:

$$\left\{ \begin{array}{l} \hat{L}^2 |l, m_l\rangle = \hbar^2 l(l+1) |l, m_l\rangle \end{array} \right. \quad (1.16)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \hat{L}_z |l, m_l\rangle = \hbar m_l |l, m_l\rangle \end{array} \right. \quad (1.17)$$

A equação 1.14 mostra que a magnitude do momento angular orbital de um elétron (L) é determinada pelo número quântico orbital l , enquanto a equação 1.15 mostra que a magnitude de sua componente z, representada por (L_z) é determinada por m_l .

Se o spin é um momento angular, ele deve satisfazer também a definição quântica.

$$\hat{S}^2 |s, m_s\rangle = \hbar^2 s(s+1) |s, m_s\rangle \quad (1.18)$$

$$\hat{S}_z |s, m_s\rangle = \hbar m_s |s, m_s\rangle \quad (1.19)$$

Para um momento angular total (L) e (S):

$$\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i \quad \text{e} \quad \vec{S} = \sum_i \vec{s}_i \quad (1.20)$$

$$\hat{L}^2 |L, M_L\rangle = \hbar^2 L(L+1) |L, M_L\rangle \quad (1.21)$$

$$\hat{L}_z |L, M_L\rangle = \hbar M_L |L, M_L\rangle \quad (1.22)$$

$$\hat{S}^2 |S, M_s\rangle = \hbar^2 S(S+1) |S, M_s\rangle \quad (1.23)$$

$$\hat{S}_z |S, M_s\rangle = \hbar M_s |S, M_s\rangle \quad (1.24)$$

pela equação 1.8 e 1.9 vimos a expressão matemática do momento angular de acordo com a mecânica clássica. Porém, do ponto de vista quântico, a quantidade de movimento que diz respeito a um elétron está associado ao operador gradiente (∇). Desse modo:

$$\vec{p} = -i\hbar \vec{\nabla} \quad \vec{L} = -i\hbar \vec{r} \times \vec{\nabla} \quad (1.25)$$

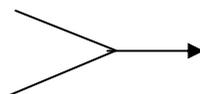
Sendo \vec{J} , um momento angular qualquer, ele também deverá satisfazer a definição quântica de momento angular.

$$J^2 |J, M_J\rangle = \hbar^2 J(J+1) |J, M_J\rangle \quad (1.26)$$

$$J_z |J, M_J\rangle = \hbar M_J |J, M_J\rangle \quad (1.27)$$

O momento angular resultante, \vec{J} , deve comutar com o hamiltoniano do sistema. Portanto:

$$[\hat{H}, J] = \hat{H}J^2 - J^2\hat{H} = 0$$



$$H | J, M_J \rangle = E | J, M_J \rangle \quad (1.28)$$

$$[\hat{H}, J_z] = \hat{H}J_z - J_z\hat{H} = 0$$

Se dois operadores comutam, eles têm o mesmo conjunto de autofunções. Em um átomo se \vec{J} é o momento angular total, J^2, J_z comutam com H .

Vamos buscar as autofunções do hamiltoniano através das autofunções do momento angular \vec{J} . Conhecendo essas funções L, M_L, S, M_s como construir as autofunções de J, M_J ? Para isso devemos conhecer as seguintes restrições:

$$m_l = -l, -l+1, \dots, 0, \dots, l-1, l$$

$$m_s = -s, -s+1, \dots, 0, \dots, s-1, s$$

$$M_L = -L, -L+1, \dots, 0, \dots, L-1, L$$

$$M_s = -S, -S+1, \dots, 0, \dots, S-1, S$$

$$M_J = -J, -J+1, \dots, 0, \dots, J-1, J$$

Se $L = 2$ existirão cinco funções do tipo $| L, M_L \rangle$

Se $J = 3$ existirão sete funções do tipo $| J, M_J \rangle$

Generalizando:

Sejam \vec{J}_1 e \vec{J}_2 dois momentos angulares orbitais ou de Spins. Se eles são momentos angulares deverão satisfazer a definição quântica de momento angular. Isto é:

$$\left\{ \begin{array}{l} \hat{J}_1^2 | J_1 M_{J_1} \rangle = \hbar^2 J_1 (J_1 + 1) | J_1 M_{J_1} \rangle \\ \hat{J}_{1z} | J_1 M_{J_1} \rangle = \hbar M_{J_1} | J_1 M_{J_1} \rangle \end{array} \right. \quad (1.29)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \hat{J}_2^2 | J_2 M_{J_2} \rangle = \hbar^2 J_2 (J_2 + 1) | J_2 M_{J_2} \rangle \\ \hat{J}_{2z} | J_2 M_{J_2} \rangle = \hbar M_{J_2} | J_2 M_{J_2} \rangle \end{array} \right. \quad (1.30)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \hat{J}_1^2 | J_1 M_{J_1} \rangle = \hbar^2 J_1 (J_1 + 1) | J_1 M_{J_1} \rangle \\ \hat{J}_{1z} | J_1 M_{J_1} \rangle = \hbar M_{J_1} | J_1 M_{J_1} \rangle \end{array} \right. \quad (1.31)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \hat{J}_2^2 | J_2 M_{J_2} \rangle = \hbar^2 J_2 (J_2 + 1) | J_2 M_{J_2} \rangle \\ \hat{J}_{2z} | J_2 M_{J_2} \rangle = \hbar M_{J_2} | J_2 M_{J_2} \rangle \end{array} \right. \quad (1.32)$$

Vamos imaginar que existe uma interação que acople \vec{J}_1 e \vec{J}_2 , então o momento angular resultante será dado por:

$$\vec{J} = \vec{J}_1 + \vec{J}_2 \quad (1.33)$$

$$\hat{J}_1^2 |JM_i\rangle = \hbar^2 J_1(J_1 + 1) |JM_i\rangle \quad (1.34)$$

$$\hat{J}_{1z} |JM_i\rangle = \hbar M_i |JM_i\rangle \quad (1.35)$$

Conhecendo-se as autofunções de J_1 e J_2 poderemos construir as autofunções de J . Para escrevermos as funções $|JM_J\rangle$ em termos de $|J_1M_1\rangle$ e $|J_2M_2\rangle$ devemos fazer uma soma dupla sobre os números quânticos M_1 e M_2 . Todas essas funções devem ser ortonormalizadas. Então, o que temos que fazer é escrever essas funções como uma combinação linear:

$$|J, M\rangle = \sum_{M_1, M_2} C_{M_1, M_2}(J_1, J_2, J, M) |J_1 M_1\rangle |J_2 M_2\rangle \quad (1.36)$$

como existem limitações, os coeficientes de Clebsch-Gordan apresentam as seguintes características:

$$1^a) |J_1 - J_2| \leq J \leq J_1 + J_2 \quad (1.37)$$

$$2^a) M = M_1 + M_2 \quad (1.38)$$

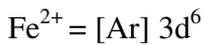
Para um átomo ou íon isolado, o cálculo do momento magnético é feito aplicando-se as regras de Hund para a determinação da configuração eletrônica do estado fundamental e os valores de S , L e J correspondentes. As regras de Hund afirmam que: os elétrons ocupam os estados de modo a maximizar a componente z do spin total, $S = \sum m_s$, sem violar o princípio de exclusão de Pauli; os elétrons ocupam orbitais que resultem no máximo valor de $L = \sum m_l$, em acordo com a regra anterior e com o princípio de exclusão de Pauli; o valor do número quântico da magnitude do momentum angular total é $J = |L - S|$ se a camada possuir menos da metade do número de elétrons que ela suporta, e $J = |L + S|$ se a camada estiver com mais da metade do número de elétrons que ela pode conter. Essas regras são válidas com exatidão apenas para os elétrons presentes em átomos ou em íons isolados porque neles o campo elétrico visto pelos elétrons tem simetria esférica. Porém, se um íon formado por um elemento da camada 3d fizer parte de um cristal, os elétrons da camada 3d serão influenciados pelo campo elétrico cristalino que é produzido pelos íons vizinhos. Nesse caso, os orbitais atômicos presentes nos subníveis 1s, 2s, 3s, 3p e 3d não são auto-estados do Hamiltoniano cristalino⁵⁵. Os auto-estados são formados aproximadamente por combinações lineares de orbitais atômicos com números quânticos $+m_l$ e $-m_l$. Conseqüentemente, o momentum angular efetivo dos íons do grupo 3d nos sólidos, L , é

aproximadamente igual a zero. Tal fenômeno é nomeado supressão do momentum angular e ele faz com que os materiais que possuem íons 3d tenham momentos magnéticos que depende quase que totalmente do spin dos elétrons.

A componente z do momento magnético total referente a um íon magnético livre é calculada, aproximadamente, pela equação 1.39.

$$\mu_z = -g \mu_B m_J \quad (1.39)$$

Consolidando os comentários feitos tomemos alguns exemplos:

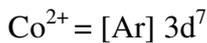


$$M_S = \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} - \frac{1}{2} = S = 2$$

$$M_L = 2 \ 1 \ 0 \ -1 \ -2 \ 2 = L = 2$$

$$J = L + S = 2 + 2 = 4$$

Portanto, o estado fundamental do íon Fe^{2+} representa-se por: 5D_4



$$M_S = \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} - \frac{1}{2} - \frac{1}{2} = S = 3/2$$

$$M_L = 2 \ 1 \ 0 \ -1 \ -2 \ 2 \ 1 = L = 3$$

$$J = L + S = 3 + 3/2 = 9/2$$

Então, o estado fundamental do íon Co^{2+} é representado por ${}^4F_{9/2}$



$$M_S = \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} - \frac{1}{2} - \frac{1}{2} - \frac{1}{2} = S = 1$$

$$M_L = 2 \ 1 \ 0 \ -1 \ -2 \ 2 \ 1 \ 0 = L = 3$$

$$J = L + S = 3 + 1 = 4$$

Desse modo, o estado fundamental do íon Ni^{2+} é representado por 3F_4 .

Existe uma lei fundamental em mecânica clássica e em mecânica quântica em que o momento angular total de um sistema deve ser conservado em ausência de torques externos. No processo de magnetização de femtosegundo⁵⁶⁻⁵⁹, o sistema envolve uma rede, os spins dos elétrons, os orbitais dos elétrons e fótons. A variação do momento angular total é $\Delta\vec{J}$ em que:

$$\Delta\vec{J} = \Delta\vec{L}_{\text{fóton}} + \Delta\vec{L}_{\text{rede}} + \Delta\vec{L}_e + \Delta\vec{S}_e = 0 \quad (1.40)$$

Na expressão acima, $\vec{L}_{\text{fóton}}, \vec{L}_{\text{rede}}, \vec{L}_e, \vec{S}_e$ são os momentos do fóton, da rede, do orbital do elétron e do spin do elétron, respectivamente. A variação de spin pode ser dada por

$$\Delta\vec{S} = -\Delta\vec{L}_{\text{fóton}} - \Delta\vec{L}_{\text{rede}} - \Delta\vec{L}_e \quad (1.41)$$

Na escala de tempo ultra-rápida⁶⁰ quando $\Delta\vec{L} = 0$, teremos $\Delta\vec{S}_e = -\Delta\vec{L}_{\text{fóton}} - \Delta\vec{L}_e$. Em sólidos, em virtude da simetria translacional, \vec{L}_e é parcialmente debelado (quenched), mas a quantidade de debelamento não é conhecida classicamente. Por outro lado, se o momento angular orbital for completamente debelado, $\Delta\vec{S}_z = -\Delta\vec{L}_{\text{fóton}}$ proveria uma explicação simples de como o spin é trocado no magnetismo de femtosegundo de laser induzido⁶¹⁻⁶⁷. Esta equação também sugere dois resultados incorretos: primeiro, sem o acoplamento spin-órbita a magnetização pode ser mudada. Segundo, luz é acoplada ao spin. Esses dois resultados contradizem resultados da mecânica quântica⁶⁸.

A investigação da influência do momento angular total com relação ao magnetismo de femtosegundo em laser induzido tem sido mostrado analiticamente que se o momento angular total é um bom número quântico, a mudança de magnetização não é possível para luz polarizada linearmente. O surgimento da simetria rotacional completa é uma condição necessária para a mudança de magnetização. Assim como uma consequência, o momento de spin e o momento orbital de diferentes momentos angulares se misturam e o momento total muda com o tempo⁶⁹.

Classificando-se os elementos químicos de acordo com a configuração eletrônica, os elementos que terminam em ns^1 ou ns^2 ou em $ns^2 np^1$ a 6 são denominados elementos representativos, como por exemplo: Na, Mg e Br. Os elementos que terminam em $ns^2 (n-1)d^1$ a 10 são chamados elementos de transição simples, como é o caso do Fe, Co e Ni, e os que terminam em $ns^2 (n-1)d^0$ ou $1 (n-2)f^1$ a 14 são elementos de transição interna, como Gd, Dy, Cf e Fm. Portanto, a tabela periódica dos elementos químicos pode ser dividida em blocos. Isto é, bloco s, bloco p, bloco d e bloco f. A rigor, a expressão elementos de transição aplica-se a um elemento que contém uma subcamada d ou f parcialmente preenchida, o que exclui os elementos com configurações d^0 , d^{10} , f^0 ou f^{14} . Entretanto, é conveniente incluir o cobre, a prata e o ouro nesta classificação, já que normalmente estes elementos formam íons cujas subcamadas d se encontram parcialmente preenchidas.

Argumentos semelhantes podem ser usados para incluir também o itérbio e o nobélio nesta classificação. A configuração eletrônica da camada de valência dos seus átomos é $f^{14} s^2$, porém não faz sentido excluí-los da série dos elementos de transição, já que ambos formam cátions com carga 3+ com configuração eletrônica f^{13} . Embora os átomos e os cátions com carga 2+ estáveis do zinco, cádmio e mercúrio tenham configuração eletrônica d^{10} , estes elementos são frequentemente considerados em conjunto com os elementos de transição fazendo parte do bloco d. As propriedades magnéticas, ópticas e de transferência de elétrons são características importantes dos elementos de transição, responsáveis pelo seu emprego em várias aplicações⁷⁰.

Os elementos de transição interna são constituídos pelos lantanídeos e actinídeos. Os lantanídeos vão do cério ao lutécio e como o lantânio apresenta química semelhante a eles, normalmente o lantânio é incluído nos lantanídeos. Os actinídeos vão do tório ao laurêncio, e como a química do actíneo é semelhante a dos actinídeos, ele é incluído entre os actinídeos.

A química dos lantanídeos é dominada pelos íons Ln^{3+} . Os elétrons 4f de um íon lantanídeo são internos, uma vez que estão localizados na antepenúltima camada e conseqüentemente recebem uma blindagem realizada pelos elétrons que estão localizados nas subcamadas 5s e 5p, todas totalmente preenchidas com a sua capacidade máxima que é 2 e 6 elétrons, respectivamente. Essa blindagem impede que os íons lantanídeos sejam diretamente afetados pelas interações do seu meio ambiente. Por isso mesmo, os estados oriundos das configurações $4f^n$, permanecem praticamente invariantes para um determinado íon lantanídeo em todos os seus complexos. Essas configurações $4f^n$, apresentam níveis discretos de energia que são caracterizados pelo número quântico momento angular orbital (L), pelo número quântico momento angular de spin total (S) e pelo número quântico de momento angular total J ($J = L+S, L+S-1, \dots |L-S|$), que são descritos pelo símbolo $^{2S+1}L_J$.

Quando um íon lantanídeo está situado em um ambiente químico, os níveis de energia de um determinado número quântico J, que compõem um multiplete de degenerescência $2J+1$, são desdobrados de acordo com a simetria da vizinhança do íon nesse meio ambiente. O campo ligante quebra a degenerescência contida no número quântico J. Esse é o conhecido efeito Stark, que depende da simetria ao redor do íon⁷¹.

1.2. Magnetismo em Ferro, Cobalto e Níquel

Em virtude, fundamentalmente, da distribuição eletrônica de valência dos metais ferro, cobalto e níquel ser extremamente complexa o estudo da origem do magnetismo nesses metais e em suas ligas tem se tornado um assunto fascinante.

Muitas representações de estruturas eletrônicas relativas ao ferro, cobalto e níquel já foram apresentadas. Algumas obtiveram êxito e outras foram deixadas de lado. O âmago da discussão tem consistido em saber se os elétrons magnéticos, isto é, os elétrons d , são elétrons localizados ou elétrons itinerantes⁷². O estado desses elétrons torna-se especialmente complicado em sistemas que apresentam gap pequeno ou transferência de carga negativa⁷³⁻⁷⁵. Dependendo da estrutura cristalina e magnética, tais sistemas podem ser ambos metais e isolantes. Seu estado metálico pode frequentemente ser conectado com o fenômeno de autodopagem⁷⁶. Em particular, isto parece ser o caso em CrO_2 , formalmente contendo Cr em um estado, preferivelmente, com elevado número de oxidação, Cr^{4+} . Outros materiais contendo íons Cr^{4+} são de interesse definitivo. Seu estudo e comparação com o CrO_2 pode revelar tendências gerais e a sistemática da aparência de estado localizado ou de estado itinerante em sistemas com pequeno gap ou com transferência de carga negativa em diferentes situações.

Nem o modelo do elétron localizado, nem o modelo do elétron itinerante, foi totalmente capaz de explicar minuciosamente o magnetismo nos metais de transição *Fe*, *Co* e *Ni*, uma vez que muitas evidências experimentais contradizem os mesmos.

O modelo de elétrons d localizados foi defendido por Heisenberg (1929) e van Vleck (1932). Por outro lado, o modelo de elétrons d itinerantes foi definido por Bloch⁷⁷ (1929), sendo que várias teorias foram elaboradas por pesquisadores tais como Linus Pauling⁷⁸⁻⁸¹ (1931, 1938, 1949, 1953), Slater^{82,83} (1936, 1953), Stoner⁸⁴⁻⁸⁶ (1938, 1948, 1951), Wohlfarth⁸⁷ (1953) e Friedel^{88,89} (1955, 1958). A revisão de tais teorias foi feita por Mott⁹⁰ (1964), Herring⁹¹ (1966), Beeby⁹² (1967), Shimizu⁹³ (1981) e por Coutinho e Mota⁹⁴ (1985).

No modelo localizado, cada elétron permanece localizado sobre um átomo. As interações intra-atômicas elétron-elétron, medidas aproximadamente por uma interação coulombiana intra-atômica média, são fortes e determinam os momentos atômicos sobre cada posição da rede. As interações de exchange inter-atômicas, medidas pelos overlaps atômicos ou pela largura da banda, são muito fracas e competem com a desordem térmica para definir a ordem magnética (ferromagnetismo, antiferromagnetismo)⁹⁵. Portanto, é devido a essa interação de exchange direta que acontece entre átomos adjacentes com spins paralelos que ocorre diminuição na energia do sistema.

Evidências experimentais tais como: comportamentos dos momentos magnéticos em ligas, espalhamento de nêutrons, ondas de spin e entropia associada com as transições ferromagnéticas confirmam o modelo de elétrons d localizados. Por outro lado, evidências experimentais como: em temperaturas baixas, os calores específicos do ferro, cobalto e níquel assumem valores altíssimos. Essa elevação não é provocada apenas pelos elétrons de condução do tipo s, mas também por outros tipos de elétrons de condução. Uma outra evidência experimental, é que os momentos magnéticos do ferro, cobalto e níquel não são valores inteiros. Os valores fracionários correspondem a $2,219 \mu_B$, $1,76 \mu_B$ e $0,604 \mu_B$ por átomo, respectivamente.

No modelo de elétrons d itinerantes, também chamado modelo de banda, cada transportador magnético é itinerante. Esse transportador se move no campo médio dos outros elétrons e íons, e os níveis dos elétrons formam bandas de energia; as fracas interações elétron-elétron estabilizam os estados magnéticos ordenados, os quais são caracterizados pelos números diferentes de spins “up” e spins “down”.

À medida que o tempo foi passando, tanto o modelo do elétron localizado como o modelo de elétron d itinerante foi sofrendo aperfeiçoamento a tal ponto que um “abraçou” características imprescindíveis do outro. Por exemplo, o modelo de elétron d itinerante para explicar ondas de spin e outros fenômenos, compreensíveis apenas através do modelo de elétron d localizados, teve que usar efeitos de correlação. Já o modelo de elétron d localizado passou a permitir que os elétrons magnéticos participassem também da condução.

O modelo localizado do magnetismo é apropriado para sistemas isolantes, ou para metais onde ele surge de camadas internas que não formam bandas, como é o caso da camada 4f nos lantanídeos. Para os metais de transição magnéticos, tais como *Fe*, *Co* e *Ni* tem sido mais apropriado o uso do modelo de elétrons d itinerantes⁹⁶. Nos metais magnéticos que pertencem ao grupo das terras raras, o aparecimento de ordem magnética não pode ser explicado pela superposição direta das funções de onda do tipo 4f de átomos vizinhos. A razão que tal superposição não pode ocorrer é devido ao pequeno raio das funções 4f, tipicamente $0,5 \text{ \AA}$, portanto, muito menor do que o espaçamento interatômico, tipicamente 10 \AA . Por outro lado, como são justamente os elétrons 4f os responsáveis pela ordem magnética nesses materiais, é preciso evocar outro mecanismo para explicá-la. Em tais metais o papel dos elétrons de condução é fundamental para compreendermos o surgimento de ordem magnética. Estes funcionam como “mensageiros” da interação de troca entre íons vizinhos. Um determinado íon em uma posição R_n interage, via interação

de troca, com um elétron de condução. Tal interação transmite ao elétron a informação sobre o estado de polarização do íon. Ao se propagar pelo cristal e interagir com outro íon em sua posição R_{n+1} , este tenderá a se alinhar de acordo com a polarização do elétron. Desse modo os dois íons se vêem no cristal, dando origem à ordenação magnética. Este mecanismo de interação indireta entre íons via elétrons de condução é denominado interação *RKKY*, dos nomes Ruderman, Kittel, Kasuya e Yosida⁹⁷⁻⁹⁹.

Em um metal limpo, a interação *RKKY* tem uma parte oscilatória com uma extensão de longo alcance, com uma amplitude que decresce assim como uma lei de força da distância entre as impurezas:

$$I(R) \cong \cos(2k_F R) / R^d \quad (1.42)$$

Onde, d é a dimensionalidade do sistema e k_F é o vetor de onda de Fermi. Esse comportamento é bem entendido ser uma consequência direta da existência de uma superfície de Fermi nítida caracterizando elétrons itinerantes¹⁰⁰. Na presença de impurezas e desordem, esse comportamento pode ser substancialmente modificado. É bem conhecido que desordem suficientemente forte pode conduzir a processos de espalhamentos múltiplos que podem armar laços para os elétrons através dos processos de localização de Phillip W. Anderson, sendo o primeiro que provou que o movimento mecânico quântico de uma partícula em um potencial aleatório pode ser localizado no espaço, transformando o condutor em isolante. Nesse regime, alguém pode esperar que o caráter da extensão de longo alcance das interações de *RKKY* seria suprimido, refletindo a mobilidade reduzida dos elétrons de condução. A principal questão física é como esse processo precisamente toma lugar assim como a força da desordem é gradualmente aumentada e o sistema aproxima-se do modelo localizado¹⁰⁰.

Existem vários estudos¹⁰¹⁻¹⁰³ que tecem detalhes da influência de desordem fraca não magnética sobre as interações *RKKY*. Esses estudos permitiram a conclusão de que o efeito principal de desordem fraca é para modificar aleatoriamente a fase das oscilações de *RKKY* devido as mudanças de fase de impureza induzida das funções de onda eletrônica. Assim como uma consequência, as interações de *RKKY* decrescem exponencialmente quando o valor médio calculado for superior à desordem:

$$\langle I(R) \rangle \sim e^{-R/l} \quad (1.43)$$

em que l é o percurso médio livre.

A influência de desordem magnética forte sobre as interações de *RKKY*, até o presente, tem sido muito pouco explorada. A probabilidade da distribuição das interações de *RKKY* na fase metálica na presença de desordem forte dentro dos limites do modelo σ não linear e expansão $2 + \epsilon$, já foi examinada. As correções de interferência quântica não mudam o enfraquecimento da regra da potência de todos os momentos no mesmo plano da distribuição de interação, que permanecem o mesmo como metal puro, mas fazem os coeficientes designados para esses momentos aumentarem criticamente com a desordem¹⁰⁴.

Ferro, cobalto e níquel possuem ferromagnetismo em consequência de apresentarem elétrons em bandas que tem um forte caráter 3d. Nessas bandas existe uma superfície de Fermi, o momento angular orbital é pequeno e o momento de saturação por átomo em magneton de Bohr é fracionário porque acontece delocalização parcial dos elétrons 3d.

É importante que desde já, definamos dois termos, os quais são: superfície de Fermi e nível de Fermi. A superfície de Fermi é a superfície de energia constante E_F no espaço recíproco. É esta superfície que separa os orbitais vazios dos orbitais ocupados na temperatura do zero absoluto. As propriedades elétricas de um metal são determinadas pelo volume e pela forma da superfície de Fermi, uma vez que a corrente elétrica se deve a mudanças na ocupação dos estados próximos da superfície de Fermi¹⁰⁵. Por sua vez, o nível de Fermi em uma determinada banda de energia semipreenchida e a 0 K, é a energia do estado de mais alta energia¹⁰⁶.

A figura 1.18 mostra a estrutura cristalina dos elementos químicos.

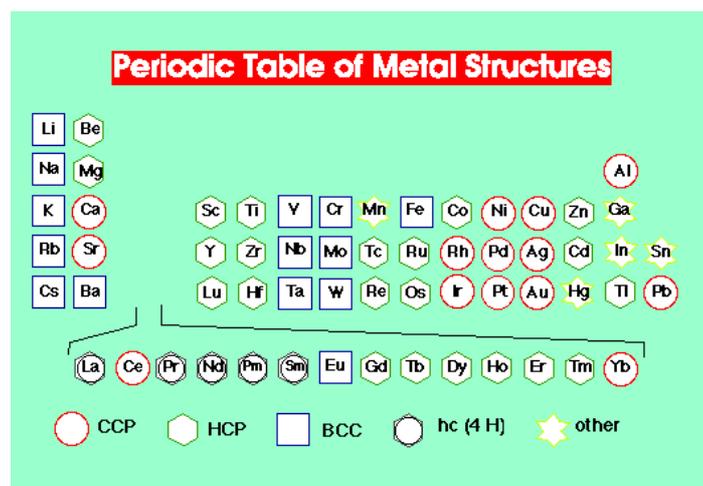
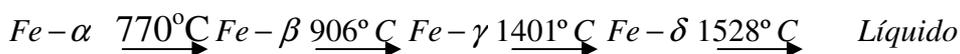


Figura 1.18 Estrutura cristalina dos elementos químicos

O ferro puro é um metal branco, brilhante, relativamente mole (dureza 4,5) e ao contrário do ferro quando este contém carbono, perde rapidamente sua magnetização ao ser removido o campo magnético¹⁰⁷. O ferro possui quatro formas alotrópicas ou ferrites: α , β , γ e δ , com pontos de transição em 770°C, 906°C e 1401°C. Em temperaturas abaixo de 906°C e também acima de 1401°C o ferro cristaliza com estrutura cúbica de corpo centrado. Entre 906°C e 1401°C, o ferro cristaliza com estrutura cúbica de face centrada. Em temperaturas abaixo de 770°C, o ferro exibe o ferromagnetismo. Nessa temperatura, 770°C, teremos o ponto Curie do ferro, isto é, temperatura na qual o ferro deixa de ser ferromagnético. Entre 770°C e 906°C o ferro está na forma alotrópica β e estrutura cristalina cúbica de corpo centrado não sendo mais magnetizável. Entre 906°C e 1401°C tem-se o γ -ferro e a estrutura cristalina continua sendo cúbica de face centrada. Em temperaturas superiores a 1401°C a forma alotrópica é δ e apresenta estrutura cristalina cúbica de corpo centrado como o α -Fe. Porém, δ -Fe não sofre magnetização como o α -Fe. Apesar das formas alotrópicas α , β e δ apresentarem estruturas idênticas porém só o α -Fe é ferromagnético. A transformação de uma forma para outra está indicada a seguir:



O cobalto é um metal brilhante, semelhante ao ferro e duro. Apresenta-se em quatro fases. As formas estáveis para o bulk são: hexagonal compacta (H.C.P/fase- α) abaixo de 425°C e cúbica de face centrada (C.F.C/fase- β) em temperaturas mais altas. Ainda existem outras duas formas que são: uma fase cúbica de corpo centrado forçada e a fase-épsilon (fase- ϵ), em que a mesma tem simetria cúbica complexa da fase- β de manganês^{108,109}. O cobalto tem o seu ponto Curie a 1115°C no qual perde seu ferromagnetismo¹⁰⁷.

O Níquel é um metal prateado, brilhante, muito útil e maleável sendo facilmente forjado e soldado. Exibe ferromagnetismo de menor magnitude que o ferro e o cobalto, tendo o seu ponto Curie a 20°C. Apresenta estrutura cristalina cúbica de face centrada, na qual é ferromagnético¹¹⁰, porém, em determinadas condições tem-se níquel com estrutura hexagonal compacta em que não apresenta ferromagnetismo.

As figuras 1.19 a 1.21 mostram as estruturas do ferro, cobalto e níquel, respectivamente.

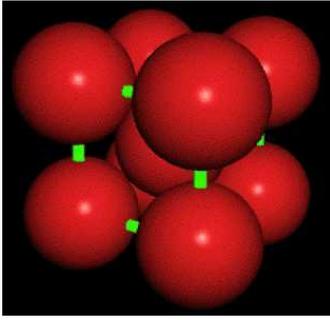


Figura1.19 Est. ccc (Fe)

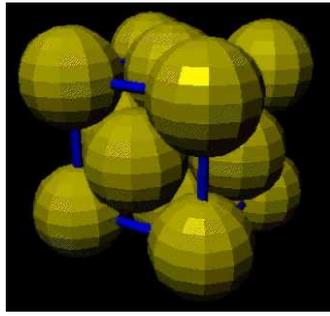


Figura 1.20 Est. cfc (Ni)

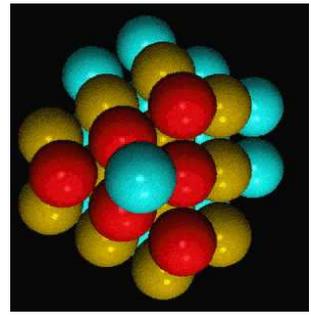


Figura1.21 Est. hcp (Co)

1.3 - Teorias e Modelos sobre o Ferromagnetismo

Nesta seção discutiremos, de maneira sucinta, algumas teorias e/ou modelos referentes ao ferromagnetismo tais como os modelos de Pierre Weiss, Hubbard, Mary Beth Stearns, a teoria de Linus Pauling e o critério de Stoner. Antes faremos uma ligeira citação das interações entre os momentos magnéticos de átomos vizinhos entre si e a explicação do ferromagnetismo feita por Werner Heisenberg.

As interações que acontecem entre os momentos magnéticos de átomos vizinhos entre si, são principalmente: interação de exchange, acoplamento spin-órbita e acoplamento spin-spin.

A interação de exchange é de natureza coulombiana (eletrostática) e é combinada com o princípio da exclusão de Wolfgang Pauli que exige que a função de onda total deve trocar de sinal como consequência da inversão das coordenadas dos elétrons – a função de onda total é antissimétrica.

O acoplamento spin-órbita é uma interação magnética entre o momento magnético do spin e o momento magnético angular orbital. Ele é o responsável pela divisão de uma configuração em níveis. Se os momentos angulares forem paralelos entre si, os momentos magnéticos terão alinhamento desfavorável. Se os momentos angulares forem opostos entre si, os momentos magnéticos terão alinhamento favorável¹¹¹.

O acoplamento spin-spin é de origem magnética. Ele pode ser uma interação dipolar entre os momentos magnéticos dos elétrons e spins nucleares ou uma interação de contato de Fermi. O primeiro caso explica os espectros de amostras sólidas e os espectros de moléculas que oscilam lentamente em solução, como por exemplo, as macromoléculas biológicas e as macromoléculas sintéticas. Nesse primeiro caso, existe um mecanismo de polarização em que a interação é transmitida através das ligações químicas. Mas, a interação dipolar não é capaz de explicar a estrutura fina dos espectros de moléculas que oscilam rapidamente. Por sua vez, a interação de Fermi depende de o elétron e o núcleo estarem bastante próximos um do outro. Para que isso aconteça, o elétron deve estar num orbital esferossimétrico¹¹¹.

O ferromagnetismo foi inicialmente explicado por Heisenberg que usou o conceito de spin somado ao princípio da exclusão de Pauli². Esse princípio pode ser enunciado de

várias maneiras tais como: dois elétrons com a mesma energia e mesmo momentum não podem ocupar o mesmo estado quântico; dois elétrons de um mesmo átomo não podem ter os quatro números quânticos iguais entre si; dois elétrons com a mesma energia tendo spins diferentes, podem encontrarem-se no mesmo orbital.

As interações, até então conhecidas, por não serem bastante fortes, não foram capazes de explicar a força de alinhamento dos spins dos elétrons. Para explicá-la, foi necessária a interação de exchange. Pela aplicação de uma taxa de energia sobre as partículas indistinguíveis, Heisenberg² elaborou um modelo de spins interagentes, em que contou para cima todos os spins e incluiu a interação de exchange apenas entre os vizinhos mais próximos. Se a cadeia de spins fosse linear, apenas os dois spins vizinhos deveriam ser contados. Em uma rede quadrada, deveriam ser contados os quatro spins vizinhos mais próximos. Quando esses spins foram somados, Heisenberg obteve uma configuração de energia mais baixa. Isto é, um estado fundamental em que todos os spins dos elétrons estavam alinhados para cima paralelamente entre si. Isso é o estado ferromagnético. Heisenberg escreveu o Hamiltoniano de troca como sendo:

$$H_{troca} = -2J_{troca} \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 \quad (1.44)$$

A equação 1.44 representa o Hamiltoniano de Heisenberg. J é a integral de Heisenberg; \vec{S}_1 e \vec{S}_2 são os spins dos elétrons 1 e 2, respectivamente.

1.3.1. O modelo de campo molecular de Pierre Weiss

O modelo de campo molecular de Pierre Weiss¹¹², é o modelo mais simples que descreve o surgimento de ordem magnética espontânea. Esta, acontece abaixo de determinada temperatura crítica em alguns materiais. Sendo a ordem magnética espontânea, significa que a magnetização do material não depende da aplicação de um campo magnético externo. A gênese quântica dessa magnetização espontânea é creditada à interação de exchange, equação 1.44, entre os spins dos elétrons contidos no material.

Weiss¹¹² propôs o seu modelo para o ferromagnetismo em 1907. Nele está postulado que cada dipolo magnético atômico é influenciado por um campo magnético efetivo que é originado pelos dipolos magnéticos atômicos vizinhos. Esse campo magnético efetivo faz com que os dipolos magnéticos atômicos alinhem-se em uma mesma direção.

O campo magnético efetivo \vec{B}_E depende da magnetização \vec{M} da substância. Quanto maior a magnetização \vec{M} da substância maior será o campo magnético efetivo \vec{B}_E . Portanto, \vec{B}_E é diretamente proporcional à \vec{M} como mostra a equação 1.45

$$\vec{B}_E = \alpha \vec{M} \quad (1.45)$$

em que α é determinado experimentalmente para cada substância sendo adimensional.

Em virtude de cada dipolo magnético atômico ter o seu alinhamento dependendo do campo magnético efetivo \vec{B}_E e como \vec{B}_E é proporcional a magnetização \vec{M} da substância é verdade também que cada dipolo magnético atômico teve o seu alinhamento dependendo também de \vec{M} , sendo que a direção do alinhamento será a média de todos os dipolos magnéticos atômicos vizinhos.

O campo magnético efetivo \vec{B}_E denominado também de campo molecular de Weiss tem a sua gênese relacionada com a energia de intercâmbio de Heisenberg que é o resultado da diferença entre as energias eletrostáticas de dois elétrons quando os mesmos apresentam ora seus spins em sentido paralelo e ora em sentido antiparalelo. Admitamos dois elétrons pertencentes a íons adjacentes com spins \vec{S}_1 e \vec{S}_2 respectivamente. A função de onda total que é dada pelo produto entre a função que representa o estado de spin e a função de onda espacial (distribuição espacial de carga) deve ser antissimétrica em obediência ao princípio da exclusão de Pauli. Isto é, a função de onda total deve trocar de sinal como consequência da inversão das coordenadas dos elétrons. Quando a função espacial for simétrica os spins serão antiparalelos entre si ($\uparrow\downarrow$). Por outro lado, quando a função espacial for antissimétrica os spins serão paralelos entre si ($\uparrow\uparrow$) como podemos ver nas figuras 1.22 e 1.23, respectivamente.

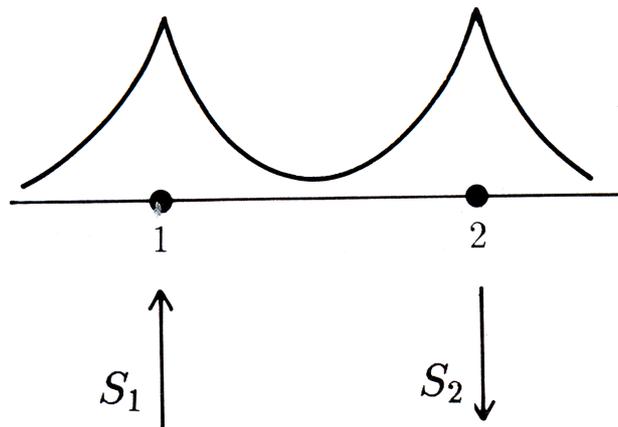


Figura 1.22 Função de onda espacial simétrica faz com que os spins tenham sentidos opostos.

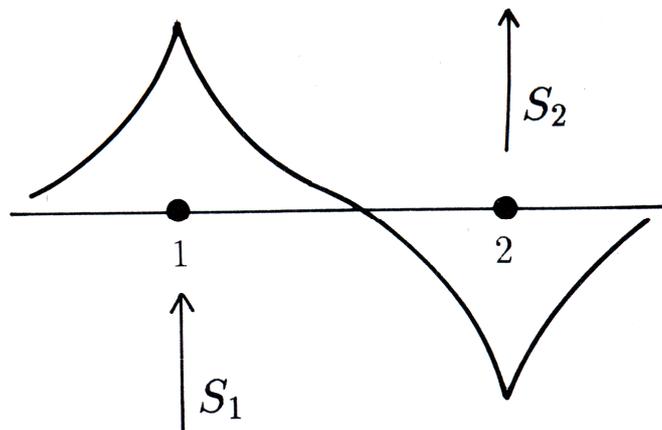


Figura 1.23 Função de onda espacial antissimétrica faz com que os spins sejam paralelos.

A energia de exchange entre os dois spins, μ_{12} , representa a diferença entre as energias eletrostáticas nas situações de spins paralelos e spins antiparalelos; μ_{12} assume a forma:

$$\mu_{12} = -2J_{12} \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 \quad (1.46)$$

em que J_{12} é a constante de exchange, denominada também integral de Heisenberg que é dependente das distâncias entre os átomos e também de suas configurações eletrônicas.

A integral de Heisenberg J_{12} , sofre um decréscimo rápido no afastamento das espécies atômicas porque ao aumentar a distância entre os átomos a força de atração entre eles, que é de natureza eletrostática (origem coulombiana), vai diminuindo.

A integral de Heisenberg entre dois íons vizinhos sendo positiva, $J_{12} > 0$, o estado com menor energia de exchange será aquele que apresenta os dois spins paralelos e nessa situação a matéria terá propriedade ferromagnética. Exemplos de materiais ferromagnéticos são: α -ferro cobalto, níquel, gadolínio, MnBi, MnAs e Cu_2MnAl . Observe a figura 1.24.

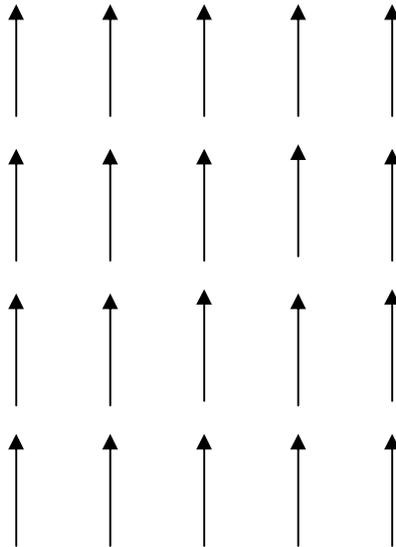


Figura 1.24 Estado fundamental dos cristais ferromagnéticos

A constante de intercâmbio J_{12} entre dois íons vizinhos quando for negativa $J_{12} < 0$, o estado com menor energia de intercâmbio apresentará os spins antiparalelos e diante dessa situação a matéria será antiferromagnética ou ferrimagnética. Como exemplos de compostos antiferromagnéticos citamos: MnO, CoO, NiO, Cr_2O_3 , MnSe e CuCl_2 . Exemplos de materiais ferrimagnéticos temos as ferritas, em que as mais comuns são NiFe_2O_4 e $(\text{Mn}, \text{Mg})\text{Fe}_2\text{O}_4$. Observe as figuras 1.25 e 1.26, respectivamente .

A matéria apresentará paramagnetismo quando seus átomos possuírem elétrons desemparelhados e, estando na presença de um campo magnético externo, produzirá seu próprio campo magnético que é resultante do alinhamento dos dipolos atômicos. Os momentos atômicos existem no paramagnetismo mesmo na ausência de um campo magnético externo. Exemplos de materiais paramagnéticos são: Al, Cr, Mn, O_2 , NO, etc.

Os materiais ferromagnéticos são aqueles que apresentam magnetização espontânea diferente de zero ($M \neq 0$) mesmo que não estejam na presença de um campo magnético.

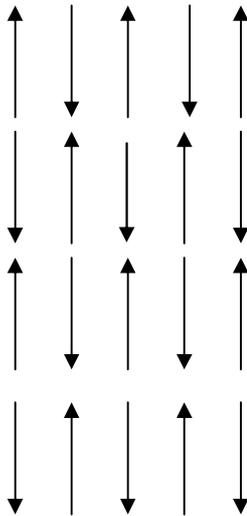


Figura 1.25 Estado fundamental dos cristais antiferromagnéticos.

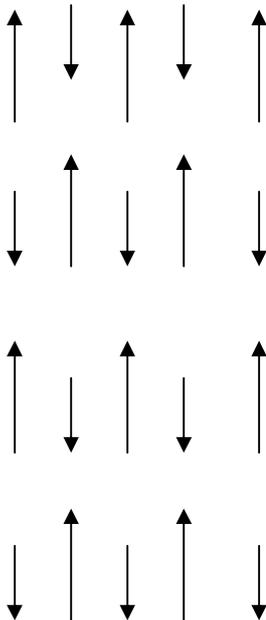


Figura 1.26 Estado fundamental dos cristais ferrimagnéticos.

Ao aquecermos gradativamente um material ferromagnético existirá uma temperatura, denominada temperatura crítica, a partir da qual será anulada a magnetização espontânea do material. E nessa situação afirmaremos que o material passou para “fase paramagnética”. Se o material for resfriado até temperaturas inferiores que a temperatura crítica ele voltará para a “fase ferromagnética”. A teoria de Weiss¹² surgiu quando o

mesmo tentou explicar esse fenômeno no início do século XX. Já salientamos que cada dipolo magnético produz a sua volta um campo magnético que interage com dipolos magnéticos da sua vizinhança. Discorrendo um pouco mais profundamente sobre a teoria de Weiss, consideremos a princípio a fase paramagnética diante de um campo aplicado \vec{H} . Cada átomo além de sentir a presença desse campo aplicado \vec{H} também sentirá a presença dos campos magnéticos que foram produzidos pelos outros átomos magnéticos. Estes átomos terão momentos magnéticos médios $\langle \vec{\mu} \rangle \neq 0$.

Sabe-se que esse “campo induzido” é proporcional à magnetização induzida \vec{M} . Então, o campo magnético efetivo \vec{H}_E que exerce influencia sobre cada átomo e,

$$\vec{H}_E = \vec{H} + \alpha \vec{M} \quad (1.47)$$

No paramagnetismo, quando os momentos magnéticos dos átomos não interagem um com o outro o comportamento dinâmico do vetor momento magnético $\vec{\mu}$ de um átomo não depende do que acontece com os momentos magnéticos dos outros átomos. Na ausência de um campo magnético aplicado os $\vec{\mu}_i$ ($i \Rightarrow$ i-ésimo átomo) terão orientação aleatória. Nesse caso $\langle \vec{\mu}_i \rangle$ e \vec{M} são nulas. Sendo a energia de interação, E entre um momento magnético μ e um campo magnético aplicado \vec{H} .

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} = -\mu H \cos \theta \quad (1.48)$$

em que θ é o ângulo entre \vec{H} e $\vec{\mu}$, quando aplica-se um campo magnético \vec{H} os $\vec{\mu}_i$ sofrem orientação na mesma direção de \vec{H} .

Uma magnetização, \vec{M} terá origem desde que a temperatura absoluta seja diferente de zero porque ocorrerá uma agitação térmica responsável pela flutuação de cada μ_i ao redor de um valor médio¹¹³, $\langle \vec{\mu} \rangle$. Essa magnetização M é expressa por,

$$\vec{M} = \frac{\sum_i \langle \vec{\mu}_i \rangle}{V} = \frac{N}{V} \langle \vec{\mu} \rangle = n \langle \vec{\mu} \rangle \quad (1.49)$$

Em que V é o volume do sólido, N é a quantidade de átomos magnéticos e $N/V = n$.

Através da mecânica estatística, a probabilidade de $\vec{\mu}$ ser localizado em certa direção está na dependência da temperatura absoluta K e da energia E . Essa probabilidade é proporcional ao “fator de Boltzmann”,

$$\exp(-E / k_B T) = \exp(\mu H \cos \theta / k_B T) \quad (1.50)$$

em que $k_B = 1,38066 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$ é a constante de Boltzmann.

Conhecida a distribuição de probabilidade pode-se calcular a média que no limite de H pequeno ($\mu H \ll K_B T$) será,

$$\langle \vec{\mu} \rangle = \frac{\mu^2 \cdot H}{3K_B T} \quad (1.51)$$

ou ainda,

$$\vec{M} = \frac{n \cdot \mu^2}{3K_B T} \cdot \vec{H} \quad (1.52)$$

Por definição sabemos que a susceptibilidade magnética χ é o fator de proporcionalidade que aparece entre a magnetização \vec{M} e o campo magnético \vec{H} . Portanto,

$$\vec{M} = \chi \cdot \vec{H} \quad (1.53)$$

Levando-se as equações 1.52 e 1.53 à igualdade resulta a equação (1.54) conhecida como lei de Weiss,

$$\chi = \frac{n \mu^2}{3K_B T} \quad (1.54)$$

Sendo $\vec{M} = 0$ na ausência de Campo aplicado e χ positiva ($\chi > 0$) a substância é paramagnética. Não possuindo os átomos momento magnético permanente, ao aplicarmos um campo magnético poderá o mesmo produzir uma magnetização oposta ao campo. Então, a susceptibilidade magnética χ será menor que zero. Isto é, será negativa e como consequência a substância será diamagnética. Na realidade, todas as substâncias são diamagnéticas, independentemente de terem $\vec{\mu}$.

Pierre Weiss propôs que o campo magnético que deve estar presente na equação (1.52) não é \vec{H} e sim \vec{H}_E . Portanto,

$$\vec{M} = \frac{n \mu^2}{3K_B T} (\vec{H} + \alpha \vec{M}) \quad (1.55)$$

Levando em conta a equação 1.55 e explicitando-se \vec{M} ,

$$\vec{M} = \frac{n\vec{\mu}^2}{3K_B \left(T - \frac{\alpha n\mu^2}{3K_B} \right)} \cdot \vec{H} \quad (1.56)$$

Quando a temperatura T for igual a $\alpha n\mu^2 / 3K_B$ teremos a temperatura crítica. Isto é, a temperatura abaixo da qual a substância é ferromagnética. Portanto,

$$T_c = \frac{\alpha n\mu^2}{3K_B} \quad (1.57)$$

Por definição a susceptibilidade magnética é o fator de proporcionalidade que aparece entre \vec{M} e \vec{H} . Portanto, tomando a equação 1.56 e levando em consideração que $\alpha n\mu^2 / 3K_B$ é a temperatura crítica teremos,

$$\chi = \frac{n\mu^2}{3K_B(T - T_c)} \quad (1.58)$$

expressão essa que é conhecida como “Lei de Curie-Weiss.”

Todos os materiais possuem diamagnetismo. Porém, é tão fraco que é observado em materiais que não apresentam outro tipo de magnetismo. Os materiais diamagnéticos são constituídos por átomos ou moléculas em que todos os elétrons estão emparelhados com elétrons de spins opostos e com momento orbital nulo. Esses materiais são fracamente repelidos por qualquer dos pólos de um ímã. Exemplos de materiais diamagnéticos são: água, gases nobres, Bi, B, Si, P, S, grafite, benzeno, etc.

1.3.2. O Modelo de Hubbard

Magnetismo é um fenômeno coletivo que abrange elétrons correlacionados. Dizemos que dois objetos estão correlacionados quando existe uma relação mútua nas suas fases de movimento que é a condição exclusiva de sua oscilação. Nos elétrons correlacionados, existe relação de fase entre as suas ondas de possibilidade e outras ondas de possibilidade. Por outro lado, o mesmo não é verificado nos elétrons não-correlacionados.

O modelo de Hubbard¹¹⁴⁻¹¹⁷, é bastante usado para descrever as propriedades de sistemas de elétrons correlacionados em redes atômicas cristalinas. Hubbard escreveu uma série de artigos intitulados correlações eletrônicas em bandas estreitas de energia. Com a finalidade de investigar os efeitos de fenômenos de correlação em bandas d e f ele

introduziu um modelo simples e aproximado para a interação de elétrons em bandas estreitas de energia. Para isso, fez uso da aproximação Hartree-Fock e usando uma técnica da função de Green obteve uma solução aproximada do problema de correlação para o modelo que ele propôs. Ele salientou que muita atenção fora dada à teoria de efeitos de correlação no gás eletrônico livre. Reconheceu que o gás eletrônico livre serve como um modelo para as bandas de condução de metais e ligas. No seu quarto artigo, ele descreveu uma nova formulação desenvolvida em analogia próxima com a teoria de ondas de spin. Mostrou que as aproximações simplificadas nessa nova formulação desembocam para teorias do campo cristalino, o campo molecular de Pierre Weiss, ondas de spin e ondas de polarização.

É sugestão de vários autores ao trabalhar com a banda d dos metais de transição não considerar a sua degenerescência orbital quártupla. Fazendo tal exclusão estarão trabalhando com um Hamiltoniano simples e aproximado. Esse Hamiltoniano¹¹⁸ é descrito pela equação 1.59.

$$H_d = \sum_{ij\sigma} T_{ij}^d a_{i\sigma}^{d+} a_{j\sigma}^d + \frac{1}{2} \sum_{i,j,l,k} \langle ij | \frac{1}{r} | kl \rangle a_{i\sigma}^{d+} a_{j\sigma'}^{d+} a_{l\sigma'}^d a_{k\sigma}^d \quad (1.59)$$

A equação 1.59 apresenta dois termos. O primeiro termo é o termo de hopping e o segundo termo mostra que os elétrons interagem de forma coulombiana. T é uma matriz que é responsável pelo custo energético da destruição de elétrons e criação de elétrons que é realizada pelos operadores; $a_{j\sigma}^d$ é o operador de destruição de elétron com spin σ (up ou down) no sítio j; $a_{i\sigma}^{d+}$ é o operador de criação de elétron com spin σ (up ou down) no sítio i. Nesse processo de destruição e criação de elétrons, existe um custo de energia que é dado pela matriz T. $\langle ij | \frac{1}{r} | kl \rangle$ são integrais de quatro centros cujos cálculos são extremamente complexos¹¹⁸. Integrais de quatro centros possuem quatro operadores. Cada operador é um centro. Se j for igual a l e i igual a k, acontecerá destruição e construção no mesmo sítio. O produto está informando que existe um elétron. Existe um elétron no sítio j = l e também existe um elétron no sítio i = k. Através de interação coulombiana, o elétron do sítio i está interagindo com o elétron do sítio j. Na situação mais geral i é diferente de k e j é diferente de l. Essa situação mostra termos de acoplamento associado com as interferências com as funções de onda nos vários sítios. Todavia, não se tem a visão clara do que os termos são.

Mais recentemente, tem sido sugerido que a integral de hopping pode depender significativamente do estado da carga¹¹⁹.

As funções de Wannier¹²⁰, desempenham uma função chave na física do estado sólido porque elas fazem uma conexão direta entre o espaço do momento k recíproco e a representação do espaço real para os operadores mecânico-quânticos que permite expor com precisão ou sistematicamente o problema de cálculos para sistemas periódicos infinitos em uma base de orbitais localizados.

Levando em conta o termo de interação entre os elétrons, em virtude do caráter localizado das funções de Wannier¹²⁰ $\Phi^{dm}(\vec{r} - \vec{R}_i)$, em que a integral $\langle ii | \frac{1}{r} | ii \rangle$ representa o termo coulombiano intra-atômico será o termo dominante. A magnitude desse termo dominante nos metais de transição com relação aos elétrons 3d é de 20 eV. O termo de interação coulombiano inter-atômico é representado pela integral $\langle ij | \frac{1}{r} | ji \rangle$ cujo valor é estimado em 6 eV; i e j são vizinhos próximos. Tanto o termo interação coulombiano inter-atômico como os outros termos de interação da equação 1.59 poderão ser desprezados numa primeira aproximação. Efeitos de correlação e blindagem fazem com que essas integrais tenham seus valores bastantes diminuídos. Trégliã e seus colaboradores¹²¹ utilizaram para o ferro, o cobalto e níquel 1,0 eV, 1,5 eV e 2,0 eV, respectivamente, para o termo de interação coulombiana intra-atômico, em seus cálculos. Estes estavam em boa concordância com estruturas de bandas experimentais as quais foram obtidas através de dados de fotoemissão angular.

A hibridação s-d é representada pelo Hamiltoniano¹¹⁸ da equação 1.60:

$$H_{s-d} = \sum_{\vec{k}im\sigma} (V_{\vec{k}im} a_{\vec{k}\sigma}^{s+} a_{i\sigma}^{dm} + V_{im\vec{k}} a_{i\sigma}^{dm+} a_{\vec{k}\sigma}^s) \quad (1.60)$$

Em que $V_{\vec{k}im}$, o elemento de matriz híbrido, é dado pela equação 1.61:

$$V_{\vec{k}im} = \int \Phi^{dm*}(\vec{r} - \vec{R}_i) H_0(\vec{r}) \Psi_{\vec{k}}^s(\vec{r}) d\vec{r} \quad (1.61)$$

Nessa equação, $H_0(\vec{r})$ é o Hamiltoniano de uma partícula para um elétron na presença do potencial periódico. De maneira semelhante escrevemos $V_{im\vec{k}}$ e constatar que $V_{im\vec{k}} = V_{\vec{k}im}$.

Como resultado da simetria translacional da rede, tem-se que:

$$V_{\bar{k}im} = e^{i\bar{k}\bar{R}i} V_{\bar{k}dm} \quad (1.62)$$

Então, podemos rescrever o hamiltoniano¹¹⁸ da equação 1.60 como:

$$H_{s-d} = \sum_{\bar{k}im\sigma} (V_{\bar{k}dm} e^{i\bar{k}\cdot\bar{R}i} a_{\bar{k}\sigma}^{s+} + V_{\bar{k}dm} e^{-i\bar{k}\cdot\bar{R}i} a_{i\sigma}^{dm+} a_{\bar{k}\sigma}^s) \quad (1.63)$$

O Hamiltoniano que representa o sistema com elétrons s e d, contém: os termos cinéticos para os elétrons s e d, os termos das interações entre os elétrons s e d e a hibridação de orbitais s e d. Esse hamiltoniano¹¹⁸ está representado pela equação 1.64:

$$H = \sum_{\bar{k}\sigma} \varepsilon_{\bar{k}}^s n_{\bar{k}}^s + \sum_{ij} \sum_{mm'} T_{ij}^{dmm'} a_{i\sigma}^{dm'} a_{j\sigma}^{dm'} + \frac{1}{2} \sum_{ijkl} \sum_{mm'm''m'''} \langle im, jm' | 1/r | km'', lm'' \rangle a_{i\sigma}^{dm+} a_{l\sigma}^{dm''} a_{k\sigma}^{dm''} + \\ + \sum_{\bar{k}im\sigma} (V_{\bar{k}dm} e^{i\bar{k}\cdot\bar{R}i} a_{\bar{k}\sigma}^{s+} a_{i\sigma}^{dm} + V_{\bar{k}dm}^* e^{-i\bar{k}\cdot\bar{R}i} a_{i\sigma}^{d+m} a_{\bar{k}\sigma}^s) \quad (1.64)$$

O Hamiltoniano da equação 1.64 poderá ficar mais simples se:

- Deixarmos de lado a degenerescência orbital quántupla da banda d. Isto é, não devemos nos preocupar com nenhuma alteração porque não vai haver desdobramento em e_g e t_{2g} .
- No termo que representa a interação entre os elétrons, apenas o termo coulombiano intra-atômico representado pela integral $\langle ii | \frac{1}{r} | ii \rangle$ que na realidade é o termo dominante, deve ser considerado e outros termos devem ser desprezados.
- Levamos em conta somente os elétrons d. Isso significa que deveremos descartar os elétrons s
- Atendidas essas três sugestões, teremos o Hamiltoniano de Hubbard¹¹⁸ que é muito utilizado nas discussões relativas aos fenômenos magnéticos dos metais de transição.

$$H = \sum_{ij\sigma} T_{ij} a_{i\sigma}^+ a_{j\sigma} + \frac{1}{2} I \sum_{i\sigma} a_{i\sigma}^+ a_{i\sigma} a_{i-\sigma}^+ a_{i-\sigma} \quad (1.65)$$

$$\text{em que} \quad I = \langle ii | \frac{1}{r} | ii \rangle \quad (1.66)$$

O modelo de Hubbard¹¹⁴⁻¹¹⁷ explicitado pelo Hamiltoniano que tem o seu nome - equação 1.65 - utiliza a interação entre os elétrons d em bandas estreitas de energia. Esse modelo tem o intuito de pesquisar o comportamento característico do modelo atômico existente nas bandas d dos metais de transição que surgem como consequência de efeitos de correlação dessas bandas.

Hubbard, a princípio, propôs que os elétrons de um mesmo átomo estão entre si fortemente correlacionados - correlações intra-atômicas intensas. Por outro lado, as correlações existentes entre os elétrons de um átomo com os elétrons de outro átomo, seriam débeis - correlações inter-atômicas bastante fracas. Em virtude das correlações intra-atômicas serem muito mais fortes, são elas que beneficiam o metal a proceder como um modelo atômico, não obstante a existência de movimento de banda dos elétrons d .

A resolução da equação 1.65, apresenta algumas limitações tais como: só se resolveu, até hoje, em uma dimensão; possui curto alcance; só é considerado o salto entre os primeiros vizinhos. Para dimensões maiores, em virtude da falta de soluções, surgiram uma grande variedade de técnicas aproximadas, tais como: campo médio, desacoplamento de funções de Green, abordagens variacionais, formulação de integral funcional, método de Monte Carlo, diagonalização de aglomerados atômicos, etc. Essas técnicas oferecem frequentemente resultados conflitantes, que como consequência, dificultam a compreensão das reais propriedades físicas do modelo.

A teoria de ondas de spin no modelo de probabilidade de ocorrência de comportamento isolante em uma banda semi-cheia e probabilidade de aparecimento de momento magnético localizado em um átomo de metal de transição corroboram o modelo de Hubbard. As ondas de spin constituem as excitações elementares de um sistema magnético. Elas são quantizadas e o magnon é o seu quantum elementar. Os magnons são excitados termicamente e estão em obediência à estatística de Bose-Einstein. Para isso, a temperatura não deve estar próxima da temperatura crítica em que o sistema passa para a fase ferromagnética.

Slater¹²² quando escreveu o seu artigo intitulado “A Teoria do Ferromagnetismo de Baixíssimos Níveis de Energia” afirmou que: admitindo-se a probabilidade de ocorrência de comportamento isolante em uma banda semi-cheia podemos imaginar uma quantidade

de átomos, em que cada um desses átomos possui apenas um elétron. Ao considerarmos as interações eletrostáticas “veremos” que surgirá uma oposição ao salto de um elétron, de um átomo para outro átomo. Isto é, a repulsão intereletrônica atua opondo-se a existência de um excesso de carga em qualquer espécie atômica. Por outro lado, fazendo-se uso da teoria de bandas, ela induz a um comportamento metálico em que pode acontecer variação de números de elétrons em cada sítio e sendo a frequência das oscilações da mesma ordem do tempo de salto. Apesar da teoria de bandas poder ser aplicada, devido as interações eletrostáticas serem dominantes elas fazem com que o comportamento do sistema seja semelhante a de um conjunto de átomos neutros isolados. Isso foi demonstrado por N. F. Mott¹²³ e constitui-se como a descrição física correta para o sistema.

Considerando a probabilidade de aparecimento de momento magnético localizado em um átomo de metal de transição, imaginemos que no modelo de bandas, os elétrons possam saltar de um átomo, para outro gastando um tempo correspondente a h/Δ em que Δ é a largura da banda d. Como cada elétron d móvel tem associado a si um spin, o spin total de um átomo, que é a soma dos spins de todos os elétrons constituintes desse átomo, flutua randonicamente em direção e grandeza¹¹⁸.

A regra de Hund lembra que, as interações eletrônicas que acontecem dentro dos átomos, fazem com que ocorra alinhamento dos spins dos elétrons. Se um átomo tem um spin para cima, ele será inclinado a atrair elétrons que também possuem spin para cima. Ao mesmo tempo ele irá repelir elétrons que possuem spin para baixo. Sendo assim, o spin total de um átomo poderá manter-se com um mesmo valor por um período de tempo bem maior comparado com o tempo de salto do elétron d. Podemos considerar o spin associado não aos elétrons individualmente e sim ao átomo.

O exemplo analisado nos induz a um modelo atômico cuja gênese é o efeito de correlações no modelo de bandas e ele é um modelo atômico semelhante ao de Heisenberg.

O modelo de Hubbard apresenta deficiências tais como:

- 1° - Não apresenta nenhum tratamento para as interações inter-atômicas.
- 2° - Não leva em conta a presença da banda s a qual juntamente com a banda d sofre hibridização nos metais de transição.
- 3° - O desprezo da degenerescência orbital quártupla da banda d.

Apesar das deficiências desse modelo, ressaltamos o fato de que o Hamiltoniano de Hubbard¹¹⁴ é uma das principais ferramentas usadas por físicos da matéria condensada para investigar efeitos derivados da interação elétron-elétron. Em particular, esse Hamiltoniano é capaz, isto é, competente, por conter a física principal de fenômenos tão evasivos como a transição metal-isolante e o efeito Kondo. Este efeito é o acoplamento entre um spin localizado e elétrons de condução que servem como um modelo fundamental para o entendimento da física de elétrons correlacionados¹²⁴. Reforçando um pouco mais, podemos afirmar que no efeito Kondo, um spin isolado interage com um mar de elétrons de condução que está circundando-o para formar dinâmicos estados de spin singleto que dão promoção a alta condução em zero bias.

Nos anos de 1990, o Hamiltoniano de Hubbard foi bastante usado na investigação da natureza do pareamento das interações em supercondutores de alta temperatura. Mais recentemente, esse Hamiltoniano tem sido usado para investigar os efeitos da interação elétron-elétron por meio de conceito de transporte em nanoestruturas e moléculas, através da ressonância Kondo em quantum dots e em moléculas ou átomos adsorvidos sobre superfícies metálicas¹²⁵.

1.3.3 O modelo de Mary Beth Stearns

Em virtude de Stearns ter buscado subsídios no modelo de Zener^{126,127}, preferimos fazer inicialmente um comentário bastante sucinto de tal modelo para depois discorrer sobre o modelo de Stearns no qual ela admite que existe um número pequeno de elétrons 3d itinerantes (d_i) por átomo de ferro e que a junção dos elétrons 3d localizados (d_l) de um átomo de ferro era realizada através dos elétrons 3d itinerantes.

Zener¹²⁶ em 1950 escreveu um artigo intitulado interação entre os subníveis d nos metais de transição. Tanto nesse como em outro artigo escrito em 1953. Zener¹²⁷ ao lidar com o magnetismo dos metais de transição, sugeriu um modelo que continha características localizadas e características itinerantes. Ele admitiu que o ferromagnetismo era originado pela interação de intercâmbio indireta e que esta era responsável pelo acoplamento dos spins dos íons magnéticos ao fazer uso dos elétrons de condução. Considerou os elétrons d sendo localizados e afirmou que eles eram responsáveis pela polarização positiva dos

elétrons de condução. Após os elétrons de condução serem polarizados positivamente eles, agora, seriam os responsáveis pela polarização, também positiva, dos demais spins atômicos.

Ruderman e Kittel em 1954, Kasuya em 1956, Yosida em 1957 e Blandin e Friedel em 1959, mostraram que a polarização envolvendo os elétrons de condução e os elétrons d localizados produzia uma polarização espacial oscilatória dos elétrons de condução e esta polarização espacial oscilatória diminuiu bastante com a distância a partir do momento localizado. Oscilações *RKKY* (Ruderman – Kittel – Kasuya - Yosida) ou oscilações de Friedel é a designação dada às polarizações dos elétrons de condução⁹⁷⁻⁹⁹.

Stearns¹²⁸⁻¹³¹ fazendo uso, de técnicas de Mossbauer, RMN e correlação angular perturbada (PAC) mediu a polarização dos elétrons de condução. Como consequência, Stearns verificou que a polarização dos elétrons de condução era negativa nos dois primeiros vizinhos mais próximos de um átomo de ferro. Ao apresentar o seu modelo sobre a origem do ferromagnetismo no ferro, cobalto e níquel afirmou que o mesmo é devido ao acoplamento indireto dos elétrons d localizados através de um pequeno número de elétrons d itinerantes. Devemos lembrar que Zener afirmou que o acoplamento indireto dos elétrons 3d localizados era feito por meio dos elétrons de condução. O modelo de Stearns sugere que cerca de 5% dos elétrons 3d localizavam-se em bandas itinerantes e 95% em bandas d as quais são suficientemente estreitas para que eles possam ser considerados localizados. Mesmo com os cálculos *RKKY* feito para elétrons s, Stearns cogitou que poderia ocorrer um comportamento parecido para os elétrons d itinerantes em distâncias próximas ao primeiro vizinho. Portanto, o modo menos complicado para avaliar o número de elétrons d itinerantes capaz de deixar acontecer o acoplamento ferromagnético é modificando apropriadamente a teoria de Ruderman-Kittel-Kasuya e Yosida (*RKKY*). Para isso é admitido que o primeiro-zero está localizado depois da distância do primeiro vizinho. Por essa condição, o limite superior com relação ao número de elétrons d itinerantes é aproximadamente 0,4 por átomo e isso leva aproximadamente 5% dos elétrons d no ferro, cobalto e níquel serem classificados como itinerantes.

Mota e Coutinho⁹⁴ concordam com as idéias de Stearns em que o ferromagnetismo no ferro obedece duas condições. A primeira é que a interação de intercâmbio intra-atômica divide (desdobra, separa) dentro das bandas E_g as superfícies planas em bandas de “spin

up” (abaixo do nível do Fermi E_F) e em bandas de “spin-down” (acima do nível de Fermi E_F) e desenvolvem um momento localizado. A segunda condição para o ferromagnetismo é encontrada pela ligação entre a interação de intercâmbio, os elétrons itinerantes pertencendo a uma banda parabólica T_{2g} e os elétrons localizados das bandas E_g . Desse modo, o ferromagnetismo surgiria através do acoplamento indireto do modelo de Ruderman – Kittel – Kasuya – Yosida ($RKKY$)⁹⁷⁻⁹⁹ dos momentos localizados através dos elétrons d itinerantes.

A classificação dos elétrons d em localizados ou itinerantes pode ser feita comparando-se as larguras das bandas associadas à energia coulombiana intra-atômica U , cujo valor é aproximadamente 1,5 eV por spin para os elementos de transição 3d. A largura de banda deve ser menor ou igual a U para que os elétrons, em um átomo, tenham tempo capaz de interagir entre si e alinharem seus spins fazendo com que o átomo adquira o seu momento magnético – este é o critério de localidade.

Cálculos de banda de Duff e Das¹³² dão para o ferro uma largura de banda em relação às duas bandas superiores um valor ao redor de 0,7 eV. Isto está em acordo com o critério de localidade. Stearns avaliou em 10 eV a largura da banda d itinerante. Porém, essa condição de localidade da banda estreita refere-se apenas à formação de momentos locais. Para que exista o ferromagnetismo é preciso uma condição adicional – os elétrons d itinerantes devem ser suficientemente poucos a fim de que permitam o alinhamento dos momentos locais por meio de uma interação de intercâmbio elétrons d itinerantes – elétrons d localizados.

Essa representação explica o ferromagnetismo do ferro e também o comportamento magnético de todos os elementos de transição 3d e suas ligas. Convém observar que no início do período da tabela periódica, no qual estão localizados os elementos de transição 3d a carga nuclear por ser muito baixa é responsável pela fraca ligação dos elétrons 3d ao seu átomo e por isso mesmo seriam todos eles elétrons itinerantes. Aumentando a carga nuclear, alguns dos elétrons 3d ficarão mais fortemente presos aos seus átomos e como consequência suas larguras de banda sofrem diminuição. Manganês é o primeiro elemento de transição 3d que apresenta alguns elétrons localizados. Porém, ele ainda possui muitos elétrons d itinerantes e como consequência apresenta antiferromagnetismo. Por outro lado,

o ferro é o primeiro elemento de transição 3d a conter um número diminuto de elétrons d itinerantes de modo que esse elemento é enquadrado como ferromagnético.

Experiências sobre aniquilação de pósitrons forneceu a Johnson¹³³ a capacidade dele avaliar a divisão de elétrons d em itinerantes e localizados. Isso ele o fez pela taxa de aniquilação de pósitrons dos metais de transição e pela gradação ao longo da série de transição. A primeira depende essencialmente da distribuição espacial da densidade eletrônica e em segundo lugar da distribuição de momentos do elétron. Técnica de alargamento Doppler e correlação angular servem para medir a fração de aniquilação. Esta é imputada aos elétrons pertinente ao íon-carçoço.

Podemos separar em duas partes o espectro de aniquilação de pósitron. A parte parabólica que diz respeito aos elétrons de condução e a parte gaussiana relacionada aos elétrons do caroçoço fortemente ligados.

Na região do íon-carçoço verifica-se que a densidade de elétrons e a taxa de aniquilação são altas. Porém, devido os pósitrons possuírem carga de mesmo sinal que a carga nuclear, eles serão repelidos pelo núcleo do íon. Isso faz diminuir a probabilidade de aniquilação de pósitrons na região do íon-carçoço. Já para os elétrons de condução, a taxa de aniquilação na região do íon-carçoço é baixa e a probabilidade de aniquilação é alta.

O balanço entre a taxa de aniquilação alta e a probabilidade de aniquilação baixa dos elétrons no íon-carçoço e a taxa de aniquilação baixa e a probabilidade de aniquilação alta dos elétrons de condução determina a variação ordenada de aniquilação de pósitron na tabela periódica.

Johnson¹³³ encontrou o seguinte número de elétrons d: para o ferro 0,5 d_I que equivale a 8% de d_I e 6,0 d_L que equivale a 92% d_L ; para o cobalto 0,3 d_I que equivale a 4% de d_I e 8,0 d_L que equivale a 96% de d_L ; para o níquel 0,4 d_I que equivale a 4% d_I e 9,0 d_L que equivale a 96% de d_L . Esses valores estão em considerável acordo com os valores de Stearns para esses três metais de transição externa¹¹⁸.

Em resumo, o modelo de Stearns chama a atenção para o fato de que, principalmente, duas condições deverão ser satisfeitas para que o ferromagnetismo seja obtido. Tais condições deverão obedecer a seguinte ordem:

A primeira condição é que devem existir alguns elétrons localizados que desenvolvam um momento.

A segunda condição é conhecida por “by turning” sobre a interação de intercâmbio d_i - d_j e tendo muito poucos elétrons d_i por átomo.

1.3.4. A Teoria de Linus Pauling

Pauling¹³⁴, em 1953, ao publicar sua teoria a referente ao ferromagnetismo, mencionou que as propriedades das substâncias ferromagnéticas estavam razoavelmente em bom acordo com a teoria de Pierre Weiss publicada em 1907. Afirmou que nessa teoria, cada dipolo magnético atômico tende a ser conduzido para dentro de uma orientação paralela não somente por um campo magnético aplicado, mas também por um campo interno o qual é proporcional à magnetização da substância.

A motivação de Pauling para elaborar uma teoria de ferromagnetismo, foi a falta de sucesso por parte de muitos na elaboração de uma teoria precisa de interações que produzissem o campo interno e calculassem nesse caminho as propriedades magnéticas das substâncias ferromagnéticas. Para ele, a teoria de Heisenberg não era satisfatória uma vez que não existia nenhuma evidência independente em apoio da suposição que as integrais de intercâmbio estariam sempre entre cátions. E como fato mais relevante a teoria de Heisenberg não era capaz de fornecer uma explicação racional dos valores experimentais da saturação do momento magnético e a temperatura Curie. Ao detalhar a natureza de sua teoria, iniciou-a de forma bastante didática lembrando que ao levarmos em consideração os metais de transição seus elétrons seriam classificados em duas classes, os elétrons de condução e os elétrons magnéticos (atômicos). Para os primeiros, as integrais de troca entre os átomos adjacentes são grandes, enquanto que para os outros as integrais de troca entre os átomos adjacentes são pequenas. Na ótica de vários pesquisadores os elétrons de condução ocupam os orbitais 4s e 4p, enquanto que os elétrons magnéticos (atômicos) ocupam os orbitais 3d.

De acordo com Pauling¹³⁴, Hund, Heitler, London e outros fazendo uso da primeira teoria quântica de ferromagnetismo, que foi elaborada por W. Heisenberg, mostraram que a integral de intercâmbio entre os elétrons com spins antiparalelos, no mesmo átomo, tinha sinal positivo. Porém, a integral de exchange entre elétrons com spins antiparalelos tinha sinal negativo.

Para Pauling¹³⁴, Bloch teria uma sugestão diferente para o ferromagnetismo. Para ele os elétrons de condução, usualmente, ocupariam os níveis baixos de uma banda de condução de orbitais em dupla, com spins contrários. Por sua vez, Pauli destacou que à temperatura de equilíbrio alguns dos pares localizados nos níveis superiores poderiam sofrer desacoplamento como consequência de agitação térmica e um dos elétrons ser promovido para um nível de energia muito mais elevado. Por sua vez, estes elétrons desacoplados teriam a capacidade de por si mesmos e independentemente orientarem-se em um campo magnético. Assim foi que Pauli explicou a temperatura independente para o paramagnetismo observado para os metais alcalinos e para alguns outros metais. Observações foram feitas por Bloch no sentido de que a energia de intercâmbio dos elétrons de condução poderiam realizar algumas disjunções gerando um conjunto de elétrons de condução ocupando orbitais separados e com spins paralelos desde que existisse uma proporção adequada de intergrais de intercâmbio para a densidade de estados em energia.

De acordo com Pauling¹³⁴, Slater deu sua contribuição com relação a essa teoria admitindo que a condição para o ferromagnetismo seria a existência de uma interação, um tanto fraca, entre orbitais 3d em átomos adjacentes e que esta seria capaz de dar promoção para uma banda estreita de níveis de energia que possuísse densidades elevadas de estados de energia. A explicação relativa ao momento observado cujo valor é $2,22 \mu_B$, para cada átomo de ferro, é dada supondo-se que 0,22 elétrons por átomo é transferido de orbitais 3d para orbitais 4s sendo esta a principal banda de condução. Então, o momento atômico é atribuído para o buraco de 2,22 orbitais desocupados da subcamada 3d a qual contém 5,78 elétrons. Segundo Pauling¹³⁴, Zener afirmou que os momentos atômicos em orientação paralela podem reagir com os elétrons na banda de condução semelhantemente a uma passagem um tanto quanto para alguns dos pares não acoplados, gerando uma série de elétrons de condução que ocupam orbitais individuais e com spins paralelos para os spins dos elétrons atômicos. Ele admitiu que a banda de condução, nos metais de transição, é constituída pelos orbitais 4s desses átomos e que lá é um tanto quanto menor do que um elétron de condução por átomo em ferro, cobalto e níquel. Assim como Slater, Zener atribuiu os momentos magnéticos atômicos para a subcamada 3d parcialmente preenchida.

Pauling afirma que a nova teoria é baseada na suposição de que em cada átomo de um metal de transição existe perto de seis elétrons de condução. O valor 5,78 foi designado

como sendo a valência metálica normal para os átomos Cr, Mn, Fe, Co e Ni. Isso foi feito na primeira discussão sobre as novas valências metálicas. O valor 5,78 é resultado da subtração entre os oito elétrons contidos em $-3d^6 4s^2$ no ferro e 2,22 que representa os elétrons desemparelhados igualmente indicados pelo valor 2,22 para a saturação do momento magnético do ferro¹³⁴. O próprio Pauling¹³⁵ na sua teoria da ligação de valência ressonante dos metais, assumiu que acontece hibridização entre os orbitais 3d, 4s e 4p. Estes orbitais híbridos são orbitais ligantes e serão combinados com orbitais também ligantes de outros átomos no cristal e como resultado surgem orbitais que estão ocupados por pares de elétrons. Quanto maior o número de orbitais atômicos combinados entre si, maior será a força da ligação uma vez que acontecerá a sobreposição de orbitais.

O momento magnético no ferro, no cobalto e no níquel é oriundo de alguns elétrons desemparelhados que existem nesses metais de transição. Neles existem também seis elétrons por átomo que ocupam uma banda de condução. Pauling assumiu que a interação direta dos elétrons atômicos sobre os átomos adjacentes é pequena e a integral de troca é negativa como usualmente ela o é. Quando esta interação direta for maior que a interação com os elétrons de condução resultará que os momentos sobre os átomos adjacentes alinhar-se-ão por si mesmos buscando uma orientação em sentido antiparalelo e como consequência a substância será antiferromagnética. Quando a energia de interação direta dos momentos for bem menor que a energia de interação com os elétrons de condução, a substância será ferromagnética.

Os orbitais atômicos ligantes híbridos d, s e p ao sofrerem combinação linear estarão ocupados pelos elétrons de condução. Por outro lado, um elétron metálico ao sofrer deslocamento de um átomo para outro átomo através do cristal, irá interagir com os demais elétrons gerando o momento magnético de cada átomo para a extensão que um orbital ligante do átomo contribuir para o orbital metálico. De acordo com o princípio de Hund, a integral é positiva e a interação culminará em estabilização se o spin do elétron metálico for paralelo para o momento atômico. Por outro lado, a interação culminará em desestabilização quando o spin for antiparalelo. Quando os momentos atômicos estiverem alinhados paralelamente, um relação ao outro, existirá a possibilidade de estabilização do cristal metálico. Ocorrerá ainda que um número significativo de elétrons metálicos que está

ocupando orbitais metálicos separados, eles mesmos se alinharão com spins paralelos para os momentos atômicos.

A largura da banda de condução, até o topo dos níveis de condução duplamente ocupados por elétrons solitários, com spin paralelo, será igual a $2\mathcal{E}$ se a energia de interação de um elétron metálico com um momento atômico for $-\mathcal{E}$ para spin antiparalelo. A energia de desacoplamento do primeiro par de elétrons que ocupa o nível mais alto é zero. Então, através desse desacoplamento será obtido um ganho em estabilização por meio da troca em energia $-2\mathcal{E}$. Para o último par de elétrons, o ganho em energia é zero e a troca em média é $-\mathcal{E}$ por par de elétron ou $-\mathcal{E}/2$ para cada elétron. Por exemplo, admitindo-se que n elétrons de condução estejam desacoplados, então, a estabilização do cristal ferromagnético será feita através dessa interação pela energia de intercâmbio $-n\mathcal{E}/2$. Na reversão da direção de um momento atômico será necessária uma energia igual a $2n\mathcal{E}$. Verifica-se, então que a energia de interação dos momentos atômicos e os elétrons de condução desacoplados agem na direção correspondendo para um campo de Weiss.

Se a densidade dentro dos níveis de energia para a faixa de condução puder ser representada pela expressão para o elétron livre em uma caixa (partícula na caixa), poderemos realizar cálculos quantitativos referentes às bases de suposição para as citadas densidades. Os valores espectroscópicos da energia de interação dos elétrons no átomo isolado serão usados no cálculo da energia de interação \mathcal{E} de um elétron de condição híbrido dsp e também no cálculo do momento atômico. Com relação ao ferro, dos oito elétrons externos, seis ocupam orbitais híbridos d^3sp^2 e os outros dois elétrons são elétrons atômicos. Foi assumida a configuração eletrônica $3d^5 4s^1 4p^2$ no átomo de ferro. Ela difere bastante da suposição usual que apresenta configuração eletrônica próxima de $3d^8$. Para Slater, a configuração seria $3d^{7,78} 4s^{0,22}$.

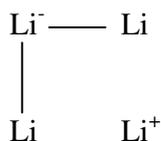
Pauling¹³⁶, em 1938, concluiu que 0,72 de nove orbitais externos s, p, d, f , por átomo de um metal de transição permanecem desocupados pelos elétrons ligantes, elétrons ferromagnéticos desemparelhados, ou pares de elétrons não compartilhados. Dez anos depois, Pauling identificou que estes 0,72 orbitais por átomo eram requisitados para a

ressonância não-sincronizada que confere propriedades metálicas sobre uma substância. Ele foi chamado de orbital metálico.

Apoiado em argumentos empíricos ele descreve que as forças interatômicas em metais, a ligação metálica, estava bastante relacionada com a ligação covalente comum. Isto porque, alguns dos elétrons em cada átomo de um metal interagem com elétrons pertencentes a átomos vizinhos semelhantemente à formação de ligação covalente. As ligações oriundas da interação desses elétrons ressoam entre as posições disponíveis desde que estas sejam maiores que o número de ligações. Na formação da ligação deverão participar todos os elétrons externos do átomo ou a maior parte deles e no caso dos metais de transição, também irão participar os elétrons do tipo d. Para melhor entendimento, consideremos em um cristal de lítio, quatro átomos desse metal em um quadrado. Existem dois caminhos para as ligações serem obtidas na formação das moléculas Li_2 que podem ser representadas assim:



A energia da ressonância sincronizada entre as estruturas dessa natureza contribui para a estabilização do cristal. Porém, a estabilização do cristal, seria bem maior se existisse também ressonância não-sincronizada, como acontece na estrutura¹³⁵:



Observe que, nessa estrutura uma ligação ressoa independentemente de uma posição a outra. O princípio da eletroneutralidade permite que em um cristal ou em uma molécula exista M^+ , M^0 e M^- . Mas, de modo nenhum existirão cargas maiores que ± 1 . É necessário que o átomo para receber uma ligação (M^+ ou M) possua um orbital disponível pronto para aceitar a ligação (ocupada em M^-).

A ressonância não-sincronizada das ligações químicas que gera as propriedades metálicas é permitida pela posse do orbital metálico, pela existência dos orbitais necessários para a ocupação dos pares de elétrons livres e também pela existência dos

orbitais necessários para serem ocupados pelos elétrons de ligação, por todos ou muitos dos átomos em uma fase condensada.

A condutividade elétrica de um metal pode ser explicada de modo simples através da ressonância não-sincronizada das ligações covalentes. As ligações de valência ressoam de uma posição a outra nas frequências elétricas como determinada pela energia de ressonância. Esta faz a comparação em magnitude da energia de ligação e está apenas em volta de uma ordem de magnitude menor que a energia obrigatória de um elétron de valência para o átomo. Aplicando-se um campo elétrico, os elétrons tendem a se deslocar na direção apropriada de um átomo a outro como mostra a figura 1.27. Nesta figura, observe que acontece uma sucessão de mudanças das ligações simples e como conseqüência, uma carga negativa dirige-se para o ânodo. De modo semelhante, uma carga positiva (buracos de elétron) pode se mover em direção ao cátodo.

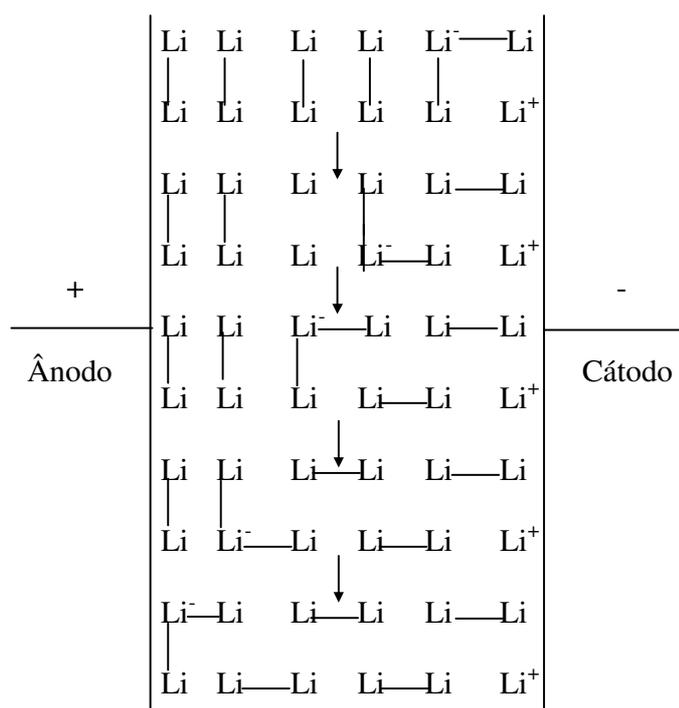


Figura 1.27 Diagrama ilustrando o movimento de carga negativa (um elétron) oriunda do cátodo para o ânodo por meio de sucessivas ressonâncias da ligação covalente¹³⁶.

1.3.5 O critério de Stoner

Em metais 3d, os elétrons itinerantes não estão localizados mas arranjados em bandas. A ordem magnética nesses metais foi discutida por Stoner¹³⁷⁻¹³⁹. O critério de Stoner, que nós também utilizamos na descrição do nosso modelo, tem sido bastante útil para racionalizar a existência de ferromagnetismo em metais de transição. Esse critério, afirma que o produto entre a densidade de estados na energia de Fermi, $D(E_F)$, e a interação de exchange atômica (integral de exchange atômica), I , deve ser maior que a unidade (1). Portanto, os dois fatores importantes do critério de Stoner para o ferromagnetismo são: a densidade de estados no nível de Fermi e uma integral de exchange atômica, em que o produto entre esses dois fatores deve ser maior que um para promover a transição para o ferromagnetismo¹⁴⁰. A equação 1.67 e a figura 1.28¹⁴⁰ representam esse critério.

$$I \cdot D(E_F) > 1 \tag{1.67}$$

A densidade de estado é o número de estados com uma certa energia.

Se o critério de Stoner¹³⁷, $I \cdot D(E_F) > 1$, for plenamente satisfeito, o sistema apresentará ordem ferromagnética no estado fundamental, ocorrendo um desdobramento das bandas de energia em elétrons de “spin up” e em elétrons de “spin down”. E, devido ao fato da energia de Fermi ser a mesma para ambas as direções de spin, é causada uma diferença na ocupação para “spin up” e para “spin down”. Por conseguinte, no *Fe*, *Co* e *Ni*, as bandas estão exchange split e a soma total dos estados ocupados, rende um grande número dos assim chamados elétrons majoritários em relação aos elétrons minoritários, resultando em uma rede de momento magnético. Para que o ordenamento magnético aconteça, o ganho em energia de exchange deve ser maior que o aumento na energia cinética¹⁴¹.

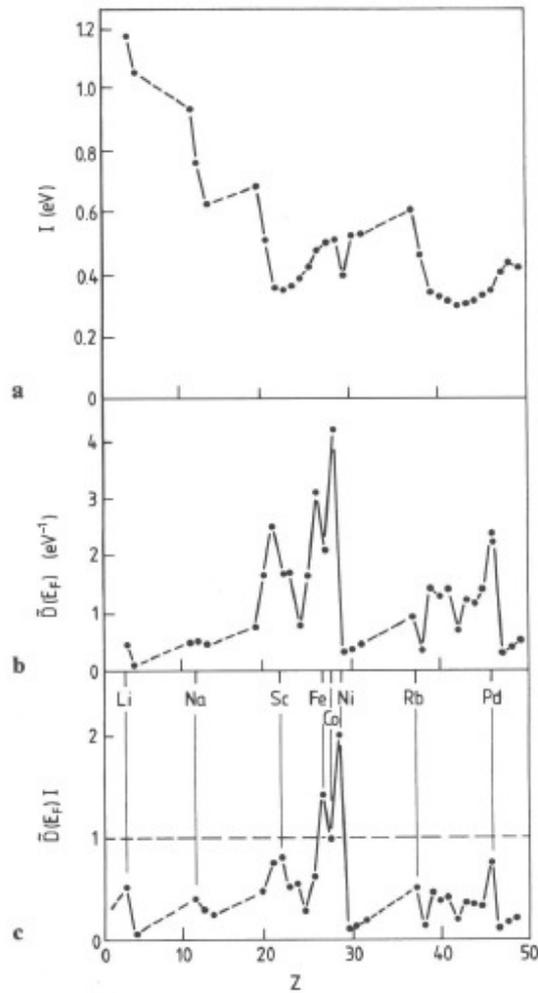


Figura 1.28 Critério de Stoner para o ferromagnetismo¹⁴⁰.

Ainda como consequência do critério de Stoner¹³⁷, o nível de Fermi deve ter estados altamente localizados, o que está de acordo com as observações experimentais. Do ponto de vista da teoria dos orbitais moleculares isto significa que o nível de Fermi, aqui identificado como o HOMO (orbital molecular mais alto ocupado), deve corresponder a um estado antiligante. Sabemos que os orbitais antiligantes são fortemente localizados enquanto que os orbitais ligantes são delocalizados.

Um problema básico com a teoria de Stoner ou teoria de banda de temperatura-finita é o de simetria. Uma vez que todos os átomos devem ter o mesmo momento, o único caminho para obter uma magnetização zero, para a amostra dentro desta teoria, é destruir todos os momentos ou equivalentemente remover o exchange splitting. As teorias mais

modernas de magnetismo para os metais de transição, diretamente ou implicitamente, permitem que a simetria translacional da rede seja quebrada. Na teoria de Stoner, o exchange splitting é proporcional à magnetização. Desse modo, à temperatura crítica o desdobramento e os momentos magnéticos desaparecem. A idéia fundamental dessa teoria é verificar se a introdução de uma rede de magnetização e simultaneamente o exchange splitting resultará em uma mais alta ou mais baixa energia do que aquela do estado paramagnético¹⁴².

CAPÍTULO 2

Procedimento Teórico

Neste capítulo descreveremos, de maneira simples e objetiva, a importância da mecânica quântica, a função de onda, a equação de Schrödinger independente do tempo, a aproximação de Born-Oppenheimer, os métodos teóricos, a Teoria do Funcional de Densidade, as funções de base de Slater e Gaussianas e o programa Gaussian. Sendo que esses três últimos tópicos a serem abordados são bastante relevantes para o nosso procedimento teórico.

2.1. A importância da mecânica quântica

A mecânica quântica é extremamente importante para a compreensão do comportamento dos constituintes fundamentais da matéria. Ela surgiu como resultado do trabalho desenvolvido pelo francês Louis de Broglie (1892-1987), pelos austríacos Erwin Schrödinger (1887-1961) e Wolfgang Pauli (1900 – 1958), pelos alemães Max Planck (1858 – 1947), Werner Heisenberg (1901-1976), Albert Einstein (1879-1955) e Max Born (1882-1970), pelo britânico Paul Dirac (1902-1984), e pelo dinamarquês Niels Bohr (1885 – 1962)¹⁴³. Computadores, fornos microondas, aparelhos celulares e outros instrumentos mostram a aplicação da mecânica quântica.

A mecânica clássica de Newton, desenvolvida no século XIX, era apoiada em três leis: lei da conservação da energia, lei da conservação do momento e lei da conservação do momento angular. Ela é importante na descrição do comportamento do movimento dos corpos macroscópicos. Porém, apresenta resultados aproximados ao ser aplicada a sistemas microscópicos tais como os átomos e seus constituintes.

No âmbito da mecânica clássica, as variáveis dinâmicas são as coordenadas e as velocidades das partículas. A conhecida equação de Newton $F = m \cdot a$, onde a força é o produto da massa pela aceleração, a qual é generalizada para tratar um conjunto de partículas, descreve a evolução temporal dessas variáveis. Mais ainda, na visão clássica do mundo, é possível, mesmo que difícil, conhecer com precisão absoluta a posição e a velocidade de cada partícula, e assim acompanhar suas trajetórias. Essa teoria é bem sucedida

para a explicação de fenômenos macroscópicos que incluem desde a rotação dos planetas em torno do sol até a queda da famosa maçã na cabeça de Newton¹⁴⁴.

A mecânica quântica leva em consideração a quantização da energia, a interação da radiação com a matéria (absorção ou emissão de fótons) e o princípio da incerteza de Heisenberg. Este afirma que: a posição e o momentum de uma partícula não podem ser determinados com precisão ao mesmo tempo.

Existe uma incerteza mínima em um processo de medida dada por:

$$\Delta p \cdot \Delta x \geq \frac{\hbar}{2} \quad (2.1)$$

Em que Δp é a incerteza no momentum da partícula e Δx é a incerteza na sua posição.

Sendo $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ então,

$$\Delta p \cdot \Delta x \geq \frac{h}{4\pi} \quad (2.2)$$

$$\hbar = 1,05457 \cdot 10^{-34} \text{ J.s} \quad \text{e} \quad h = 6,62608 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$$

Portanto, em uma medida experimental, a posição do elétron é determinada com uma incerteza Δx e o seu momentum possui uma incerteza Δp .

Enquanto a mecânica quântica trabalha com probabilidade o mesmo não acontece com a mecânica clássica.

2.2. A função de onda

Qualquer estado de um sistema dinâmico de N partículas pode ser descrito por uma função de onda $\psi(\vec{r}, t)$, em que $r \equiv 3N$ coordenadas espaciais e t é o tempo. A função de onda é representada pela letra grega ψ (psi). Ela fornece toda a informação referente às propriedades do sistema. Ao calcularmos a função de onda ψ teremos condições de prever a

probabilidade de localizar a partícula em determinada região do espaço. A função de onda ψ só dará origem a uma probabilidade se obedecer às seguintes condições¹⁴⁵:

1 - $\psi(\vec{r}, t)$ deve ser contínua. Também devem ser contínuas as suas derivadas.

2 - $\psi(\vec{r}, t)$, deve ser unívoca.

3 - $\psi(\vec{r}, t)$, para estados ligados, deve satisfazer a condição de ter $\int \psi_{(r,t)} \psi_{(r,t)}^* d\tau$, finita.

Em relação à primeira afirmação devemos lembrar que a derivada segunda de uma função só existirá quando a função for contínua e se a derivada primeira for contínua e derivável de tal maneira que não existam pontos angulosos na função.

Existem curvas contínuas que não apresentam derivada em nenhum ponto. Isto é, funções contínuas cujos gráficos não apresentam tangente em nenhum ponto. É isso o que ocorre em uma curva constituída só de pontos angulosos. O movimento Browniano, descoberto em 1827 pelo botânico Robert Brown, apresenta sua trajetória como sendo uma curva contínua sem tangente em ponto algum. Fisicamente, o que acontece é que a partícula está a cada instante recebendo o impacto desordenado das moléculas do fluido, no qual está contido, de tal modo que, em seu movimento, ela muda constantemente de direção, não possuindo desse modo, velocidade instantânea definida em nenhum ponto. Exemplos de funções contínuas sem derivadas, foram dadas por Bernhard Bolzano em 1834, por Riemann em 1861, por Weierstrass em 1872 e em 1930 por van der Waerden^{146, 147}.

Quanto à segunda afirmação, seria contrário ao bom senso que a partícula possuísse mais de uma probabilidade para estar nas vizinhanças de um ponto.

Para considerações da terceira afirmação, sendo ψ verdadeiramente função do vetor posição r , por questão de simplicidade vamos colocá-la em função de x . Admitamos que em um certo instante t façamos uma medida para localizarmos a partícula. Sendo sua função de onda $\psi(x, t)$, a probabilidade de ser encontrada entre x e $x + dx$ é dada por $P(x, t)$ em que

$$P(x, t) = \psi^*(x, t)\psi(x, t) \quad (2.3)$$

Sendo a probabilidade de encontrar a partícula em todo o espaço igual à unidade¹⁴⁸.

$$\int_{-\infty}^{\infty} P(x, t) dx = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x, t)\psi(x, t) dx = 1 \quad (2.4)$$

A função de onda que obedece a equação 2.4 está normalizada. É de suma importância que a função de onda de um sistema satisfaça a condição de normalização. Essa condição temos que impor no tratamento matemático. Portanto, essa integral em todo o espaço deve ser igual a 1. Ainda podemos escrever,

$$\int \psi^*(\vec{r},t)\psi(\vec{r},t)d\tau = 1 \quad (2.5)$$

ψ^* é a função complexa conjugada da função ψ , e $d\tau$ é o elemento de volume no espaço das 3N coordenadas. A equação 2.5 apresenta como consequência o valor de ψ sendo igual a zero no infinito.

Estados ligados só existem para certas energias negativas. Em virtude desse fato, para energia menor que zero, existe um espectro discreto de níveis ou estados de energia. Isso ocorre porque para energia menor que zero o movimento é limitado pelos limites clássicos de oscilação, e isto impõem sobre as funções de onda duas condições de fronteira. Portanto, a equação de Schrödinger só terá soluções apropriadas para certas energias. A energia deve ser quantizada.

Uma característica exclusiva dos estados ligados é que deve existir um estado fundamental de energia imposto pelas exigências do princípio da incerteza de Heisenberg, ou alternativamente, em virtude da necessidade de se acomodar a função de onda em uma região do espaço.

Os estados-não ligados existem para todas as energias positivas. Para essas energias, o espectro dos níveis de energia ou dos estados de energia é um espectro contínuo. O espectro é contínuo porque a energia sendo maior que zero, o movimento estará limitado apenas em um ponto, sendo então necessária apenas uma condição de fronteira. Existe, então, flexibilidade que permite uma solução da equação de Schrödinger com uma constante arbitrária, a energia (E).

Uma vez que a função de onda ψ contém as informações referentes às propriedades do sistema que ela representa é de total importância o seu conhecimento e o seu cálculo para que possamos prever a probabilidade da partícula ser localizada em certa região do espaço. Para isto, Max Born na sua interpretação da função de onda sugeriu que a probabilidade de

encontrar uma partícula em uma dada região do espaço é proporcional ao quadrado da função de onda ψ . Ressaltamos o fato de que, verdadeiramente a interpretação de Max Born em relação à função de onda é efetuada no quadrado da função de onda, ψ^2 , ou no quadrado do módulo da função, $|\psi|^2 = \psi^* \psi$, se ela for uma função complexa¹⁴⁹. Como ψ^2 é uma densidade de probabilidade, devemos multiplicar ψ^2 pelo volume da região. Se o volume da região for igual a 1 pm^3 e $\psi^2 = 0,5 \text{ pm}^{-3}$, a probabilidade de encontrar a partícula será igual a 0,5. Isto é, existirá uma chance em duas de probabilidade da partícula ser encontrada. Se a função de onda de uma partícula for ψ em um certo ponto, a probabilidade da partícula ser encontrada entre x e $x+dx$ será igual a $|\psi|^2 dx$. Agora, se a função de onda de uma partícula é ψ num certo ponto r , a probabilidade de se encontrar a partícula em um volume infinitesimal $d\tau = d_x d_y d_z$ nesse ponto será igual a $|\psi|^2 d\tau$.

2.3. A equação de Schrödinger

Erwin Schrödinger propôs em 1926 uma equação diferencial para calcular a função de onda de uma partícula em um sistema físico. Equação diferencial é uma equação que relaciona derivadas de uma função com o valor da função em cada ponto^{145, 149}.

Especificamente na equação de Schrödinger, trabalha-se com a segunda derivada da função de onda $\psi, d^2\psi/dx^2$. Ao descrevermos um sistema em um estado estacionário, a equação de Schrödinger independente do tempo poderá ser escrita da seguinte forma:

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (2.6)$$

em que \hat{H} é o operador hamiltoniano, ψ é a função de onda que representa todo o sistema, E é a energia total de um dos estados do sistema e usualmente refere-se, ao estado de menor energia denominado estado fundamental. O operador hamiltoniano (\hat{H}) é descrito pela soma do operador de energia cinética (\hat{T}) com o operador de energia potencial (\hat{V}) o qual representa o potencial de interação a que a partícula está subordinada em uma situação física, podendo o operador (\hat{V}) variar de acordo com o problema a ser analisado. Portanto,

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} \quad (2.7)$$

O operador de energia cinética (\hat{T}) utilizando-se o laplaciano (∇^2) corresponde a $-\hbar^2 \nabla^2 / 2m$ e o operador de energia potencial (\hat{V}) para átomos hidrogenóides pode ser descrito como $V = -Z.e^2 / r$. Então, a equação 2.7 poderá ser reescrita como,

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{Z.e^2}{r} \quad (2.8)$$

em que $Z.e^2 / r$ é um termo atrativo que só depende da distância r . Portanto, ele não depende do ângulo polar θ e do ângulo azimutal ϕ no sistema cartesiano; $r = (x^2 + y^2 + z^2)^{1/2}$; m é a massa reduzida sendo praticamente igual à massa do elétron. Podemos escrever:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{d^2}{dx^2} + \frac{d^2}{dy^2} + \frac{d^2}{dz^2} \right) - \frac{Z.e^2}{(x^2 + y^2 + z^2)^{1/2}} \quad (2.9)$$

Devido a simetria do problema usaremos coordenadas esféricas. Vamos lembrar que em um sistema hidrogenóide escolhe-se um sistema de coordenadas como mostra a figura 2.1.

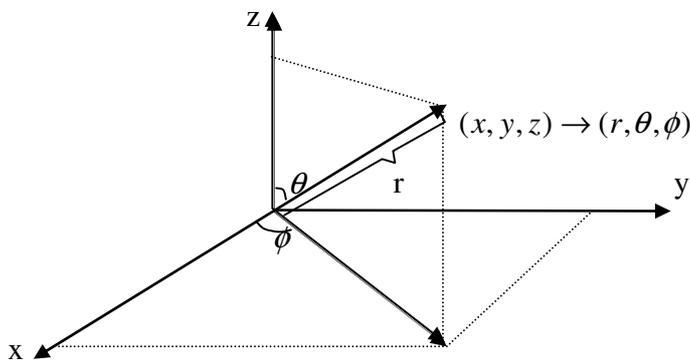


Figura 2.1 Um ponto no espaço representado em termos de coordenadas cartesianas (x, y, z) e em coordenadas esféricas polares (r, θ, ϕ) .

Sendo a mudança de coordenadas feitas através das relações,

$$\begin{aligned} x &= r \cdot \text{sen } \theta \cdot \cos \phi \\ y &= r \cdot \text{sen } \theta \cdot \text{sen } \phi \\ z &= r \cdot \cos \theta \end{aligned} \quad (2.10)$$

e a regra da diferenciação em cadeia dada por,

$$\frac{\partial}{\partial x} = \frac{\partial r}{\partial x} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial x} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial \phi}{\partial x} \frac{\partial}{\partial \phi}, \quad \text{etc} \quad (2.11)$$

O Hamiltoniano poderá ser escrito,

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m} \left\{ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \text{sen } \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\text{sen } \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \text{sen}^2 \theta} + \frac{1}{r^2 \text{sen}^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right\} \right) \quad (2.12)$$

Analisemos agora o Hamiltoniano para um átomo com dois elétrons. Inicialmente devemos colocar o sistema de coordenadas na origem do núcleo como mostra a figura 2.2.

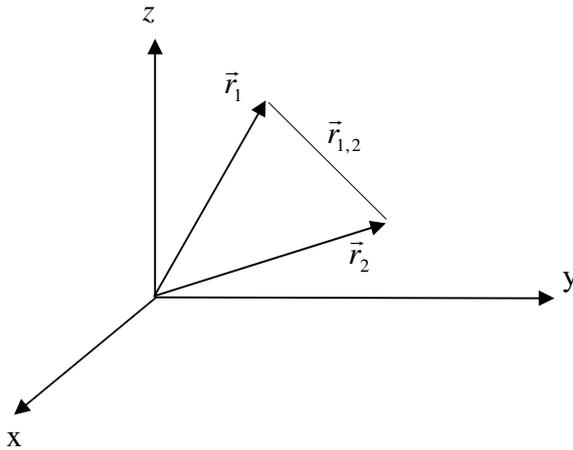


Figura 2.2 – Sistema de coordenadas para um átomo com dois elétrons.

O Hamiltoniano poderá ser escrito do seguinte modo:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 - \frac{Ze^2}{r_1} - \frac{Ze^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}} \quad (2.13)$$

em que o primeiro termo representa a energia cinética do primeiro elétron; o segundo termo representa a energia cinética do segundo elétron; o terceiro e o quarto termos são termos atrativos e representam a atração entre o primeiro elétron e o núcleo, e atração entre o segundo elétron e o núcleo respectivamente; o último termo é repulsivo e representa a repulsão entre os dois elétrons existentes no sistema;

$r_{12} = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$; $\vec{r}_1 \rightarrow (r_1, \theta_1, \varphi_1)$ e $\vec{r}_2 \rightarrow (r_2, \theta_2, \varphi_2)$. Podemos representar todos os termos da equação 2.13, com exceção do termo repulsivo coulombiano, por um hamiltoniano H_0 chamado hamiltoniano hidrogenóide. Dessa forma a equação 2.13 poderá ser escrita,

$$\hat{H} = H_0 + \frac{e^2}{r_{12}} \quad (2.14)$$

em que,

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 - \frac{Ze^2}{r_1} - \frac{Ze^2}{r_2} = h_1 + h_2 \quad (2.15)$$

em que h_1 e h_2 são independentes. É como se os elétrons não se conhecessem. Para h_1 correspondem funções de onda do tipo $\psi_{n_1, l_1, m_1}(r_1, \theta_1, \varphi_1)$ e para h_2 correspondem funções do tipo $\psi_{n_2, l_2, m_2}(r_2, \theta_2, \varphi_2)$.

Para um sistema de N partículas o operador Hamiltoniano poderá ser escrito da seguinte forma,

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{1}{m_i} \nabla_i^2 + V(x_1, y_1, z_1, \dots, x_N, y_N, z_N, t) \quad (2.16)$$

2.4. Aproximação de Born-Oppenheimer

A aproximação de Born–Oppenheimer tem como ponto principal a separação dos movimentos nuclear e eletrônico em uma molécula. Ela deve ser usada no sentido de resolver o problema molecular. Ao assumirmos tal aproximação, resolveremos inicialmente o problema eletrônico para núcleos estacionários enquanto que o movimento nuclear (o movimento vibracional e o movimento rotacional) serão resolvidos depois usando-se como potencial a energia eletrônica.

A aproximação de Born–Oppenheimer é possível porque é apoiada no fato de que a massa nuclear é muito maior que a massa do elétron e como consequência disso a energia cinética média do núcleo é menor que a energia cinética eletrônica média. Portanto, essa aproximação admite que os núcleos poderão ser tratados como estacionários enquanto os elétrons movem-se uns em relação aos outros. Em virtude disso a função de onda do elétron terá tempo necessário para ajustar-se adiabaticamente ao movimento nuclear. O Hamiltoniano molecular será dado pela expressão¹⁵⁰:

$$H(r, R) = T_e + T_n + U(r, R) \quad (2.17)$$

Em que T_e é o operador de energia cinética dos elétrons, T_n é o operador de energia cinética coulombiano dos núcleos, $U(r, R)$ é a energia potencial total da molécula que contém um termo coulômbico responsável pela junção dos movimentos eletrônicos e nuclear.

Fazendo-se uso da aproximação de Born-Oppenheimer, a equação de Schrödinger para os estados estacionários de uma molécula dada por,

$$H(r, R)\Phi(r, R) = E\Phi(r, R) \quad (2.18)$$

Será resolvida admitindo-se duas condições:

$$1^{\text{a}} \text{ condição, } \quad \Phi(r, R) \cong \Psi(r; R)\Theta(R) \quad (2.19)$$

em que $\Psi(r; R)$ estará na dependência de R apenas parametricamente.

$$2^{\text{a}} \text{ condi\c{c}ao,} \quad [T_N [\psi(r; R)\Theta(R)] \cong \psi(r; R)T_N \Theta(R) \quad (2.20)$$

Assim, obtemos as equa\c{c}oes que constituem a separa\c{c}ao de Born – Oppenheimer as quais s\c{a}o:

$$[T_e + U(r, R)]\psi(r; R) = E(R)\psi(r; R) \quad (2.21)$$

$$[T_N + E(R)]\Theta(R) = E_N(R)\Theta(R) \quad (2.22)$$

A equa\c{c}ao 2.21, relacionada \c{a} parte eletr\c{a}nica, apresentar\c{a} solu\c{c}ao para v\c{a}rios valores fixos de R fornecendo a energia do estado eletr\c{a}nico E (R). Sendo que esta energia E (R) \c{e} respons\c{a}vel pelo movimento dos n\c{u}cleos expresso pela equa\c{c}ao 2.22.

Poderemos fazer uso da teoria da perturba\c{c}ao para corrigir a aproxima\c{c}ao de Born – Oppenheimer com rela\c{c}ao \c{a} segunda condi\c{c}ao para a separa\c{c}ao dos movimentos nuclear e eletr\c{a}nico. A corre\c{c}ao de primeira ordem \c{e} do tipo,

$$\langle \psi(r; R) | (T_N) | \psi(r; R) \rangle \quad (2.23)$$

cuja solu\c{c}ao poder\c{a} ser obtida tomando-se como referencia a solu\c{c}ao do problema eletr\c{a}nico, o que n\c{a}o infringir\c{a} na viola\c{c}ao da aproxima\c{c}ao de Born-Oppenheimer. A corre\c{c}ao de segunda ordem possui um termo do tipo (E_i (R) - E_j (R)) no denominador, que poder\c{a} alcan\c{c}ar para estados eletr\c{a}nicos pr\c{o}ximos valores consider\c{a}veis. Ressaltamos que para estados degenerados, em uma certa geometria, a aproxima\c{c}ao Born-Oppenheimer n\c{a}o ter\c{a} mais import\c{a}ncia porque a corre\c{c}ao de segunda ordem \c{e} divergente para a energia. Portanto, havendo degeneresc\c{e}ncia n\c{a}o devemos sequer admitir a primeira condi\c{c}ao que foi dada pela equa\c{c}ao 2.19.

2.5 Métodos teóricos

A nanotecnologia molecular conta com uma variedade de métodos teóricos, fundamentados na mecânica clássica (molecular mechanics) ou na mecânica quântica (quantum mechanics). Os métodos baseados na mecânica clássica fazem uso das equações de energia potencial, que consideram a ligação química como um oscilador harmônico que realiza movimentos de estiramento e flexão, como uma mola, além das energias eletrostáticas, e de van der Waals. Todas essas equações são relativamente simples e utilizam diversas constantes físicas obtidas experimentalmente, tendo como variáveis básicas as distâncias e ângulos de ligação. Através do cálculo iterativo, todas as distâncias e ângulos são variados sucessivamente e, por meio de algoritmos apropriados, chega-se à energia mínima do sistema, que determina a geometria final da molécula ou nanoestrutura. Esses métodos por serem mais simples, podem ser aplicados para moléculas discretas e polímeros, e proporcionam geometrias bastante próximas das verdadeiras¹⁴⁴.

Os métodos quânticos partem da equação de Schrödinger, $\hat{H}\psi = E\psi$. Essa equação, conforme já foi citada, considera um operador de energia, \hat{H} chamado hamiltoniano, que encerra todas as informações sobre a energia do sistema. A descrição das partículas, em relação a um sistema de coordenadas, é feita através da função de onda, ψ . Quando o operador \hat{H} atua sobre ψ , o resultado é um número que equivale à energia do sistema, E , multiplicado por ψ . Atualmente é possível utilizar funções de onda de diversos tipos, e um número variado de aproximações, para simplificar ou agilizar o processamento dos cálculos¹⁴⁴.

Os métodos de simulação computacional, aplicados aos sistemas químicos, podem ser divididos em dois grupos: métodos de química quântica (QQ) e métodos de mecânica molecular (MM). Por sua vez, os métodos de química quântica podem ser subdivididos em ab-initio e semi-empíricos. Também existem os métodos que combinam uma descrição quântica de uma pequena parte do sistema enquanto que a parte restante terá descrição clássica. Tais métodos são chamados de métodos híbridos.

O método a ser aplicado na descrição de um sistema químico depende essencialmente das propriedades que desejamos pesquisar. Ao pesquisarmos propriedades eletrônicas, como espectroscopia, formações de ligações químicas e quebra de ligações químicas devemos usar os métodos quânticos uma vez que deveremos considerar os elétrons que fazem parte da

constituição do material. Para esse caso a análise clássica não satisfará nosso interesse. No entanto, ao lidarmos com questões estruturais e energéticas poderemos fazer uso dos métodos de mecânica molecular, uma vez que esses apresentam elevada eficiência computacional. Portanto, os métodos de química quântica se propõem resolver as equações de movimento da mecânica quântica, a equação de Schrödinger dependente do tempo, $\hat{H}\psi = E\psi$, aplicada a átomos, moléculas e radiações. Porém, essa equação só tem solução analítica para sistemas hidrogenóides tais como H, Li²⁺, He⁺ etc. A citada equação falha ao ser aplicada a átomos ou moléculas que possuam mais de um elétron. Verifica-se que até mesmo para os casos mais simples como o do íon-molecular H₂⁺, a solução algébrica ou analítica é inviável o que nos leva aos métodos aproximados ou a soluções numéricas capazes de simplificar o problema¹⁵¹.

Desde o surgimento da mecânica quântica, os físicos almejam explicar as propriedades elétricas, térmicas, óticas e outras, de qualquer material, conhecendo apenas os seus constituintes primários, os átomos. Uma descrição teórica, em que são utilizadas informações dos componentes básicos do objeto, é conhecida como metodologia cálculos *ab initio*, expressão latina que significa “do princípio¹³⁸”.

O método será *ab-initio* ou semi-empírico dependendo das aproximações que fizermos uso para a solução da equação de Schrödinger. Para os sistemas mais simples, é possível fazer uso de métodos “*ab-initio*”, que utilizam menos aproximações e por isso mesmo apresentam uma demanda computacional maior. O método *ab-initio* é impraticável para moléculas de médio ou grande porte, sendo que sua maior dificuldade reside no grande número de integrais a serem resolvidas, e nisso está o principal motivo de um tempo computacional maior para que ele seja executado. Para a maioria dos sistemas, os métodos “semi-empíricos” são mais convenientes em virtude de rapidez e confiabilidade que os mesmos proporciona. Ao desprezarmos algumas integrais, surgirão aproximações tais como: CNDO (Complete Neglect of Differential Overlap), INDO (Intermediate Neglect of Differential Overlap) e NDDO (Neglect of Diatomic Differential Overlap). Um dos métodos que tem sido bastante empregado na obtenção de várias propriedades moleculares é a Teoria do Funcional da Densidade (Density Functional Theory – DFT) que a princípio foi utilizada no estudo de sólidos. Propriedades moleculares tais como potenciais de ionização, momento dipolar elétrico e magnético, estudo das ligações químicas, polarizabilidades e hiperpolarizabilidades, energia

total e eletrônica, geometrias moleculares de equilíbrio, estruturas de biomoléculas etc. têm sido estudadas com aplicações dos métodos DFT.

2.6. Teoria do Funcional de Densidade

Neste tópico, faremos inicialmente, alguns comentários que dizem respeito a modelos para sólidos como os de Drude, Drude-Sommerfeld, Thomas-Fermi, Tomas-Fermi-Dirac até chegarmos à Teoria do Funcional de Densidade. Porém, desde já, devemos lembrar que Funcionais são funções cujo argumento é outra função.

O uso da densidade eletrônica para representar um sistema eletrônico, é bem provável que tenha sido feito primeiramente por Drude, em sua teoria sobre os metais^{152 a e b}, em 1900. Ele considerou um metal como sendo formado por um gás de elétrons livres em uma caixa e por íons positivos que foram representados por esferas duras, fixas e impenetráveis. De acordo com Drude, os elétrons estariam se movendo entre os íons e as colisões entre aqueles e estes seriam elásticas e aleatórias. Por outro lado, as colisões entre os elétrons não deveriam ser consideradas. Fazendo uso da teoria cinética do gases, ele descreveu as colisões entre os elétrons e os íons positivos em termos de probabilidade, afirmando que existia um tempo médio entre duas colisões sucessivas realizadas por um elétron, tempo esse chamado de tempo de relaxação (τ). O inverso do tempo de relaxação, $\frac{1}{\tau}$, fornece o número de vezes que um elétron colide por unidade de tempo. Posteriormente, no modelo conhecido como modelo de Drude-Sommerfeld, Sommerfeld substituiu a distribuição clássica de Maxwell-Boltzman pela distribuição quântica de Fermi-Dirac para a distribuição da velocidade eletrônica no modelo de Drude.

No modelo de Tomas-Fermi^{153,154} (TF), seus autores admitiram que os elétrons estão distribuídos uniformemente no espaço. Tomas e Fermi fazendo uso de argumentos estatísticos com a finalidade de aproximar a distribuição dos elétrons, desenvolveram um funcional de energia que leva o seu nome - Funcional de Tomas-Fermi, equação 2.24.

$$E_{TFD}[\rho] = C_F \int \rho(r)^{5/3} dr + \int \rho(r)v(r)dr + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr - C_x \int \rho(r)^{4/3} dr \quad (2.24)$$

$$\text{Em que, } C_F = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3} \quad \text{e} \quad C_x = \frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3}$$

Por outro lado, o modelo de Tomas, Fermi e Dirac (TFD)¹⁵⁵, que é uma expansão do modelo de Tomas e Fermi (TF), inclui a energia de exchange para um gás de elétrons desenvolvido por Dirac.

Na equação 2.24, os termos localizados à direita são: energia cinética, potencial externo, potencial de Coulomb e energia de exchange, respectivamente; ρ é a densidade eletrônica, enquanto que r representa as coordenadas.

O modelo de Tomas, Fermi e Dirac (TFD), apresenta somente resolução numérica. Por sua vez, a equação variacional, representada pela equação 2.25,

$$\delta\{E_{TFD}[\rho] - \mu N(\rho)\} = 0 \quad (2.25)$$

é independente do número de partículas. Nessa equação μ é o potencial químico e N é o número de partículas. TF e TFD são modelos de funcionais clássicos. Eles não tem condições de competir com métodos auto-consistentes, como o de Hartree-Fock. TFD. O modelo de Tomas, Fermi e Dirac (TFD), apresenta uma série de inconvenientes, tais como:

- * não prever ligação molecular.
- * os resultados para átomos não são muito precisos.
- * falha ao reproduzir a estrutura quântica das camadas dos átomos.
- * é bastante simplificada e não possibilita previsões quantitativas¹⁵⁶.

A Teoria do Funcional da Densidade é apoiada na idéia do inglês Llewellyn H. Thomas (1903-1992) em 1927, do italiano Enrico Fermi (1901-1954) em 1928 e do britânico Paul Dirac (1902-1984) em 1930 em que a energia de um sistema atômico poderá ser representada pela densidade eletrônica total¹⁵³⁻¹⁵⁵. Vamos reforçar um pouco mais o que já afirmamos anteriormente. Ou seja, vamos rememorar um pouquinho mais os primeiros desenvolvimentos dessa teoria, que se deu a partir dos anos 20 do século passado. Lembremos que:

A energia total é dada pela soma entre as energias cinética (T) e potencial (V):

$$E = T + V \quad (2.26)$$

Em termos clássicos, a definição das energias potencial (V) e cinética (T) em função da densidade, ρ , é a seguinte:

2.6.1 Energia Potencial:

Para a definição da energia potencial em função da densidade, devemos lembrar que ela apresenta três componentes. Duas componentes repulsivas e uma componente atrativa. Em virtude do potencial de repulsão núcleo-núcleo (V_{nn}), não depender da densidade eletrônica (ρ), vamos separá-lo da componente atrativa que é representada pelo potencial de atração núcleo-elétron (V_{ne}), equação 2.27, e da componente repulsiva representada pelo potencial de repulsão intereletrônico clássico (V_{ee}), equação 2.28. Portanto,

$$V_{ne}[\rho(\vec{r})] = \sum_k^{\text{núcleos}} \int \frac{Z_k}{|\vec{r} - \vec{r}_k|} \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.27)$$

$$V_{ee}[\rho(\vec{r})] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (2.28)$$

2.6.2 Energia Cinética:

Em virtude da definição da energia cinética em função da densidade, equação 2.29, oferecer dificuldade, devemos introduzir o conceito de gás eletrônico uniforme (ueg) ou “jélio”.

“O gás eletrônico uniforme (ueg) é uma substância que só existe na imaginação. Ou seja, ele é uma substância fictícia, composta por um número infinito de elétrons que se movem em um volume infinito, no qual existe uma carga positiva não localizada, uniformemente distribuída”. Para essa situação, essa carga positiva é o potencial externo e a densidade eletrônica apresenta um valor constante e maior que zero.

$$T_{ueg}[\rho(\vec{r})] = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3} \int [\rho(\vec{r})]^{5/3} d\vec{r} \quad (2.29)$$

O gás eletrônico uniforme (ueg), foi usado pelos antigos pioneiros do quantum para modelar os elétrons de valência em um sólido. Eles substituíram os íons por um rígido conhecimento uniforme de carga positiva¹⁵⁷.

Walter Kohn¹⁵⁸, austríaco, naturalizado norte americano, ganhador do prêmio Nobel de Química em 1988, juntamente com o seu colaborador, o americano Pierre Hohenberg, publicou em 1964, dois teoremas onde eles mostraram que existe um funcional de energia exato da densidade eletrônica $E[\rho]$ e um princípio variacional exato para este funcional. Para descrever as propriedades de um conjunto de elétrons interagentes, em particular para o cálculo da energia total desse sistema, não é necessário o conhecimento explícito da função de onda $\Psi(r_1, r_2, \dots, r_n)$ onde r_i denota as coordenadas espaciais e de spin, mas conhecer apenas a densidade eletrônica, ρ . Esta, fornece o número médio de elétrons que pode ser encontrado dentro de um volume ΔV ao redor de um ponto r do espaço. A coordenada r não descreve a posição de nenhum elétron em particular, mas simplesmente marca uma posição no espaço. Assim a densidade, ρ , varia de ponto para ponto, e isto pode ser escrito como $\rho(r)$. Desse modo, podemos entender um sistema de vários elétrons, conhecendo apenas a sua densidade, sendo esta, uma função apenas da coordenada r . Isso representa uma simplificação bastante grande porque a função de onda, Ψ , depende das três coordenadas espaciais e do spin de cada elétron. Em virtude das equações que permitem, na prática, a obtenção da densidade $\rho(r)$ não estarem explícitas, no trabalho de 1964, Walter Kohn¹⁵⁹ e o físico norte-americano Lu J. Sham, apresentaram em 1965, um esquema de cálculo para a obtenção da densidade eletrônica que tornou o método viável.

Na Teoria do Funcional da Densidade a energia total de um sistema de n -elétrons pode ser representada pela equação 2.30:

$$E_{el} = -\frac{1}{2} \sum_i \int \phi_i(r_1) \nabla^2 \phi_i(r_1) dr_1 + \sum_A \int \frac{Z_A}{|R_A - r_1|} \rho(r_1) dr_1 + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 + E_{xc} \quad (2.30)$$

O primeiro termo da equação 2.30 representa a energia cinética de n elétrons que interagem entre si, sem levar em consideração a influência da correlação sobre a energia cinética de mesma densidade. O segundo termo representa a atração entre elétron e núcleo. Por sua vez, o terceiro termo representa a interação coulômbica entre as duas distribuições de carga $\rho(r_1)$ e $\rho(r_2)$. O quarto termo representa a energia de troca-correlação E_{xc} . Devido o termo que descreve a energia cinética não levar em consideração o movimento correlacionado dos elétrons nem os efeitos de troca, porque aproxima a energia cinética como sendo de sistemas não inter-agentes, os efeitos de troca-correlação são todos incluídos na energia de troca-correlação, equação 2.31.

$$E_{xc} = \sum_{\alpha} \sum_{\beta} -\frac{4\pi}{2} \int \frac{\rho_1^{\alpha}(r_1) \rho_x^{\alpha\beta}(r_1, S) dr_1}{S} \quad (2.31)$$

Em que α e β representam os spins e $S = |r_1 - r_2|$.

Na energia de troca e correlação, ($E_{xc} = E_x + E_c$), E_x tem a sua gênese na antissimetria imposta à função de onda, Ψ , na mecânica quântica. E_c é originada pela correlação dinâmica nos movimentos individuais dos elétrons.

A maneira pela qual a energia de troca e correlação (E_{xc}) recebe tratamento será responsável pela diferença existente entre os diferentes métodos da DFT. Esses métodos precisam de funcionais, isto é, de um funcional de correlação e de um funcional de exchange.

Um problema importante existente na teoria do funcional de densidade, é que a forma exata do funcional responsável pelo mapeamento da densidade do elétron para a função de onda eletrônica não é conhecida para nenhum sistema, a não ser para o gás eletrônico uniforme.

Teceremos, agora, comentários a respeito de alguns funcionais, e no capítulo três, ampliaremos um pouco mais as informações relativas aos que usamos em nosso trabalho de tese. Funcionais de correlação, são os funcionais de Lee, Yang, e Parr (LYP) que incluem os termos local e não-local; de Perdew (P86) que apresenta as correções de gradiente juntamente com seu funcional de correlação 1981; o funcional de correlação 1980 de Vosko, Wilk e Nussair (VWN), conveniente à solução RPA para o gás eletrônico uniforme; o funcional de correlação de gradiente corrigido de Perdew e Wang de 1991 (PW91), etc.

Funcionais de exchange são: os funcionais de Slater, $\rho^{4/3}$ com coeficiente teórico de 2/3; de Becke 1988, que inclui o termo de exchange de Slater juntamente com correções envolvendo o gradiente de densidade; de Perdew e Wang 91 (PW 91); o funcional de Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE) de 1996, etc.

A aproximação de densidade local (LDA), surgiu como consequência da introdução do efeito de correlação eletrônica no modelo do gás eletrônico uniforme (ueg). LDA é uma representação simplificada do potencial de troca e correlação com caráter local. LDA apresenta tratamento exato para a energia cinética e é válida para sistemas em que a densidade de carga varia lentamente em uma escala atômica. Isto é, cada região da molécula comporta-se como o gás eletrônico uniforme (ueg). O funcional LDA sofre sérios problemas quando aplicado a sistemas reais de interesse que não possuem comportamento como gás homogêneo. Por exemplo, superestima a energia de correlação em aproximadamente 100 %. Tentativas tem sido feitas introduzindo-se correções não-locais, importantes nas previsões energéticas de reações químicas. Em um sistema finito, pode-se medir a homogeneidade da densidade eletrônica por meio de seu gradiente. Na LDA, o funcional só depende do valor da densidade na coordenada em que o mesmo é avaliado.

Existem funcionais puros como BLYP e BP86. Por outro lado, também existem funcionais híbridos como B3LYP e B3P86. Os funcionais híbridos procuram superar algumas das deficiências de funcionais de exchange puro incluindo uma mistura da energia de exchange exata da teoria de Hartree-Fock (HF) com a energia de exchange e correlação da teoria do funcional de densidade (DFT).

No método BLYP usa-se o termo de exchange de Becke e o de correlação de Lee-Yang-Parr. O funcional B3LYP é um funcional híbrido que usa o termo de exchange de outras fontes, incluindo HF. Ele usa três parâmetros determinados por Becke, sendo que dois deles são utilizados para misturar termos de exchange de HF e de LDA e termos de exchange de Becke enquanto que o terceiro parâmetro mistura termos de correlação de Lee-Yang-Par com os desenvolvidos por Vosko, Wilk e Nusair. Assim, termos como B3P86 também podem ser encontrados onde se utiliza o termo de correlação desenvolvido por Perdew¹⁶⁰.

A teoria do funcional de densidade, apresenta vantagem por incluir alguns componentes de correlação eletrônica, o que nos possibilita tratar com mais eficiência um cálculo mais avançado, enquanto que métodos HF não apresentam. Por outro lado, existe

desvantagem em virtude dos métodos DFT não serem improváveis tais como os métodos baseados em função de onda, sendo impossível estimar o erro associado com seus cálculos sem referência a dados experimentais.

O Hamiltoniano na DFT é bem definido, e na derivação das suas equações nenhum parâmetro precisa ser ajustado ou determinado empiricamente. Do ponto de vista de um resultado exato, a DFT pode ser considerada como um método *ab-initio*¹⁶¹.

O crescente aumento na popularidade na DFT é creditado, principalmente, a dois fatores:

a) A possibilidade do estudo de sistemas moleculares com elevado número de átomos a um custo computacional relativamente menor em relação aos métodos *ab-initio* tradicionais.

b) A confiabilidade nos resultados obtidos, comparável a cálculos *ab-initio* mais rigorosos incluindo o efeito de correlação eletrônica e a dados experimentais.

A DFT tem sido aplicada no cálculo das seguintes propriedades¹⁶²:

- * energias total e eletrônica.
- * barreiras rotacionais de energia¹⁶³.
- * geometria molecular de equilíbrio¹⁶⁴.
- * estudo de ligações químicas¹⁶⁵.
- * gradientes de energia usados para estruturas estáveis e do estado de transição^{166, 167}.
- * frequências vibracionais harmônicas e intensidades de absorção no infravermelho¹⁶⁸.
- * previsão de espectros fotoeletrônicos de ultravioleta¹⁶⁹.
- * previsão de distribuições de intensidade de difração de raio-X¹⁷⁰.
- * momento dipolar elétrico e momento magnético¹⁷¹.
- * polarizabilidades¹⁷² e hiperpolarizabilidades¹⁷³.
- * potenciais de ionização¹⁷⁴.
- * estudo de ligações químicas¹⁷⁵.
- * estudo de estruturas envolvendo constantes de acoplamento hiperfinas^{176, 177}.
- * afinidades eletrônicas¹⁷⁸.

2.7. Funções de Base de Slater e Gaussianas

Após a introdução do método SCF (Self-Consistent-Field), houve empenho por parte dos pesquisadores na tentativa de descobrir funções de base que fossem muito semelhantes aos orbitais atômicos. As funções de base de Slater (STO – Slater Type Orbitals) foram as primeiras e entre estas, as mais simples possuem uma função de onda para cada orbital ocupado.

As funções STO levam em consideração a carga nuclear efetiva dos átomos polieletrônicos^{173.b}. Apesar de representar, consideravelmente bem, a forma da densidade eletrônica, essas funções não são úteis para calcular analiticamente as integrais de três e quatro centros presentes nas equações de Hartree-Fock^{179, 180}.

As funções Gaussianas (GTO – Gaussian Type Orbitals) também podem ser usadas na expansão dos orbitais moleculares. Essas funções, ao representarem orbitais atômicos, são menos eficientes que as funções STO. Porém, tornam os cálculos menos demorados. Elas apresentam a forma,

$$\chi_{GTO} = Nx^{\ell} y^m z^n \exp(-\xi \cdot r^2) \quad (2.32)$$

em que N é a constante de normalização, ξ é o expoente do orbital e r representa as distâncias medidas em função da posição da gaussiana com respeito ao espaço tridimensional. A definição usual de ℓ é pela expressão,

$$\ell = m + n + 1 \quad (2.33)$$

em que $\ell = 0$ é função do tipo “s”, $\ell = 1$ é uma função do tipo “p”, $\ell = 2$ é uma função do tipo d, $\ell = 3$ é uma função do tipo “f”. As funções Gaussianas descrevem o comportamento do elétron perto do núcleo muito diferente daquele esperado para uma função de onda eletrônica enquanto que o mesmo não se verifica com as funções do tipo Slater (STO’s). Estas, têm a forma,

$$\chi_{STO} = Nr^{n-1} \exp(-\xi \cdot r) Y_{\ell,m}(\theta, \phi) \quad (2.34)$$

Em que $Y_{\ell,m}$ são os harmônicos esféricos.

2.8. Metodologia

Com relação à metodologia a mesma contém o objeto da investigação, as etapas da pesquisa e os instrumentos da pesquisa.

O nosso objeto de investigação está relacionado à nossa proposta para um modelo molecular para o magnetismo em ferro, cobalto e níquel metálicos.

As etapas de nossa pesquisa são duas. A primeira etapa é conhecer a estrutura para o ferro, cobalto e níquel. A segunda etapa é a realização de cálculos *ab-initio* de orbitais moleculares usando funcionais da Teoria do Funcional de Densidade e os métodos HF, CIS e MP4.

Os instrumentos de nossa pesquisa foram: o programa Gaussian e computadores.

O programa Gaussian¹⁸¹, plataforma Linux, é um sistema conectado de programas para a realização de uma variedade de cálculos semi-empíricos e cálculos *ab-initio* de orbitais moleculares. Ele é capaz de prever momentos magnéticos, susceptibilidades magnéticas e muitas outras propriedades de moléculas e reações incluindo energias moleculares e estruturas, energias e estruturas de estados de transição, frequências vibracionais, IR e espectro Raman, propriedades termodinâmicas, ligações e energias de reações, caminhos de reações, orbitais moleculares, cargas atômicas, momentos multipolares, afinidades eletrônicas, potenciais de ionização, polarizabilidades e hiperpolarizabilidades, potenciais eletrostáticos e densidades eletrônicas. Ele é uma poderosa ferramenta para áreas de interesses químicos, mecanismos de reações, energias potenciais de superfícies e energias de excitação.

CAPÍTULO 3

Resultados e Discussões

3.1 Introdução ao modelo de cluster M_2

Reservamos para este capítulo, a análise dos objetivos específicos que constam do item 3.1 até o item 3.5. No item 3.1, onde temos uma introdução ao modelo de cluster M_2 , na realidade, o objetivo específico é descrever o modelo de cluster para o Fe, Co e Ni. Esse capítulo termina no item 3.6, no qual apresentamos a proposição de um modelo para o magnetismo em Fe, Co e Ni. Portanto, os resultados obtidos através de cálculos referentes a um modelo molecular que propomos para descrever o magnetismo em *Fe, Co e Ni*, fazem parte desse capítulo. Fazendo-se a comparação dos nossos resultados obtidos com os resultados experimentais existentes na literatura, verificamos que estamos diante de um modelo que é extremamente útil.

A característica mais marcante de compostos metálicos e iônicos é o arranjo adotado pelos átomos e íons que formam um cristal. O arranjo de átomos ou íons em estruturas simples pode freqüentemente ser representado por diferentes arranjos de esferas rígidas, como mostram as figuras 3.1, 3.2 e 3.3. As esferas usadas para descrever sólidos metálicos representam átomos neutros, porque cada cátion ainda está rodeado pelo seu complemento de elétrons. Nos sólidos iônicos as esferas representam os cátions e os ânions¹⁸².

As células unitárias dos metais *Fe, Co e Ni* apresentam estrutura cúbica de corpo centrado (ccc), hexagonal compacta (hcp) e cúbica de face centrada (cfc), respectivamente, em suas fases termodinamicamente à temperatura ambiente^{183, 184}. Uma célula unitária é a menor unidade que ao ser repetida em três dimensões gera o cristal inteiro; é uma coleção de seus átomos, e às vezes frações de seus átomos, que pode ser deslocado no espaço e criar todo o sólido. A repetição tridimensional nos cristais é devida à coordenação atômica no interior do material; adicionalmente, essa repetição, algumas vezes, controla a forma externa do cristal. Para exemplificar esse fato, devemos lembrar de dois exemplos. O primeiro exemplo é dos flocos de neve, onde as moléculas de água apresentam-se em um arranjo hexagonal, conferindo, desse modo, simetria hexagonal aos flocos de neve. O segundo exemplo é o das superfícies planas das pedras preciosas e também do quartzo. Essas superfícies planas são

manifestações externas dos arranjos cristalinos internos. O arranjo atômico interno permanece ainda que as superfícies externas sejam alteradas. Prova desse fato é que, a estrutura interna de um cristal de quartzo não sofre nenhuma alteração quando as suas superfícies sofrem desgaste para que sejam formados grãos de areia. Quer nos cubos de gelo, quer nos flocos de neve, existe um arranjo hexagonal das moléculas de água¹⁸³. Os ângulos (α, β, γ) e os comprimentos de três arestas (a, b e c), usados para definir o tamanho e a forma de uma célula unitária são os parâmetros da célula unitária (os parâmetros de rede). É convenção que o ângulo entre a e b é o ângulo γ , entre b e c é α , e entre a e c é β ¹⁸². Os vértices unem pontos no sólido que possuem a mesma vizinhança.

A figura 3.1 mostra uma representação da célula unitária c.c.c. através de: (a) esferas rígidas, (b) esferas reduzidas e (c) de um agregado de muitos átomos para o único ferro detentor de ferromagnetismo, também chamado Ferro- α , que apresenta estrutura cúbica de corpo centrado.

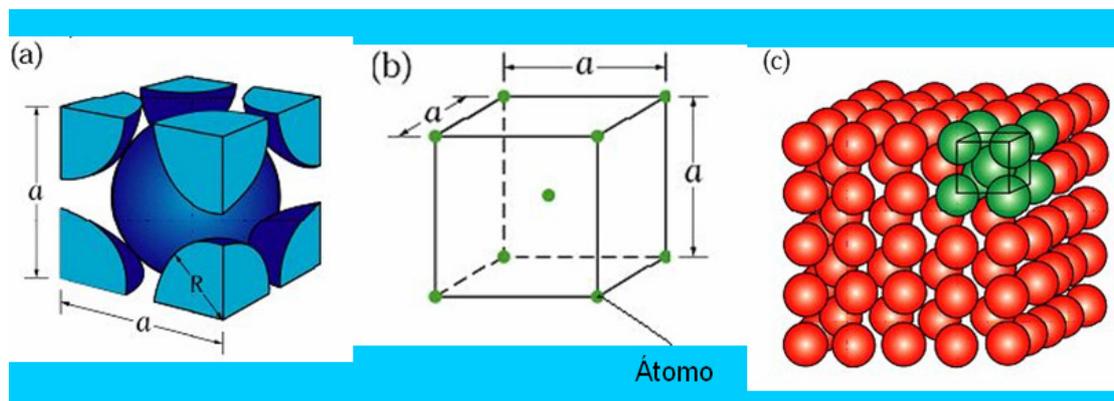


Figura 3.1 Estrutura cúbica de corpo centrado para o α -Fe¹⁸³.

Na célula cúbica de corpo centrado, existem átomos localizados em todos os oito vértices e um único átomo localizado no centro do cubo. Dois átomos estão associados a cada célula unitária cúbica de corpo centrado. O equivalente a um átomo distribuído entre os oito vértices, onde cada átomo em um vértice é compartilhado por oito células unitárias, e o único átomo do centro, que está totalmente contido dentro da sua célula. Além disso, as posições atômicas central e no vértice são equivalentes. O número de coordenação é 8, uma vez que cada átomo central possui como vizinhos mais próximos os seus oito átomos localizados nos vértices do cubo. Os átomos no centro e nos vértices tocam-se ao longo da diagonal do cubo, e

o comprimento da célula unitária, a , e o raio atômico, R , estão relacionados através da expressão 3.1.

$$a = 4R/(3)^{1/2} \quad (3.1)$$

A figura 3.2, mostra uma representação da célula unitária hexagonal compacta através de: (a) e (c) esferas reduzidas e (b) de um agregado de muitos átomos para o cobalto.

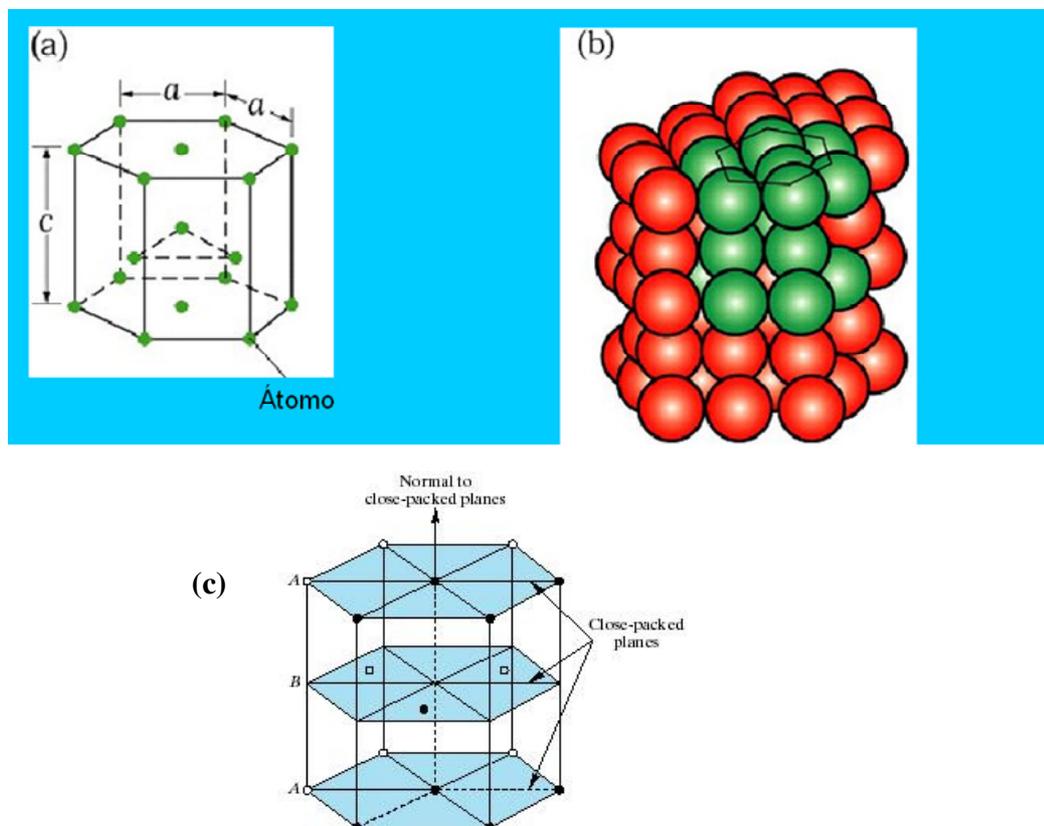


Figura 3.2 Estrutura hexagonal compacta para o Co^{183} .

A estrutura cristalina hexagonal compacta apresenta as faces superior e inferior da célula compostas por seis átomos que formam hexágonos regulares e que se encontram em torno de um único átomo no centro. Um outro plano que fornece três átomos adicionais para a célula unitária está localizado entre os planos superior e inferior. Os átomos nesse plano intermediário possuem como vizinhos mais próximos os átomos em ambos os planos

adjacentes. O equivalente a seis átomos está contido em cada célula unitária; um sexto de cada um dos 12 átomos localizado nos vértices das faces superior e inferior, metade de cada um dos dois átomos centrais localizados nas faces superior e inferior, e todos os três átomos interiores no plano intermediário. O número de coordenação é igual a 12 e, o comprimento da aresta da célula unitária com o formato hexagonal, a , e o raio, R , estão relacionados através da equação 3.2.

$$a = 2R \quad (3.2)$$

e a razão entre a dimensão maior, c , e a dimensão menor, a , é de 1,633. Porém, para alguns metais que apresentam a estrutura cristalina hcp, essa razão apresenta um desvio em relação ao valor ideal¹⁸³.

A figura 3.3 mostra uma representação da célula unitária cúbica de face centrada através de: (a) esferas rígidas, (b) esferas reduzidas e (c) de um agregado de muitos átomos para o níquel que apresenta estrutura cúbica de face centrada.

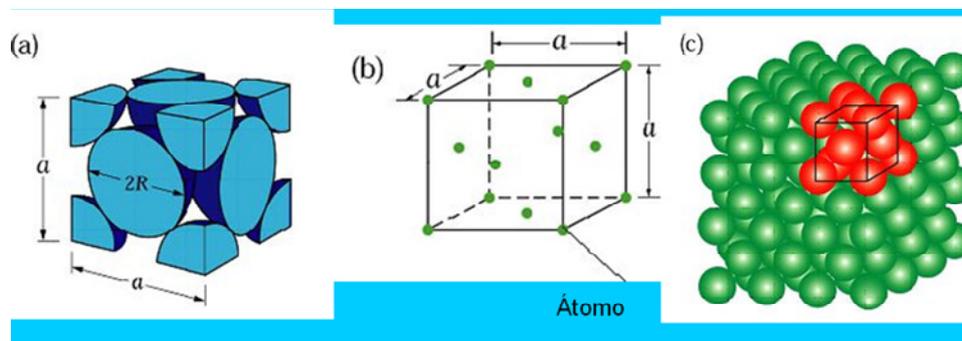


Figura 3.3 Estrutura cúbica de face centrada para o Ni¹⁸³.

Na estrutura cristalina cúbica de face centrada, os átomos localizam-se em cada um dos vértices e nos centros de todas as faces do cubo. Cada átomo em um vértice é compartilhado por oito células unitárias, enquanto um átomo centrado em uma face pertence a apenas duas. Portanto, um oitavo em cada um dos oito átomos em vértices e metade de cada um dos seis átomos localizados nas faces, ou um total de quatro átomos inteiros, pode ser atribuído a uma dada célula unitária. Essas esferas se tocam umas às outras através de uma diagonal da face¹⁸³.

Portanto, o número de coordenação é 12 e o comprimento da aresta do cubo, a , e o raio R estão relacionados através da equação 3.3.

$$a = 4R/(2)^{1/2} \quad (3.3)$$

Além do número de coordenação, a outra característica indispensável para uma estrutura cristalina é o fator de empacotamento atômico (F.E.A.), que é definido como a razão entre o volume de átomos existente em uma célula unitária e o volume total da célula unitária.

$$F.E.A = \text{volume dos átomos/volume da célula unitária} \quad (3.4)$$

A estrutura ccc tem F.E.A igual a 68 %, enquanto as estruturas cfc e hcp o valor é 74 % para cada uma delas¹⁸³.

Mesmo considerando o número relativamente elevado de átomos na célula unitária de cada um desses metais magnéticos, adotamos um modelo de *cluster* para o cristal com apenas dois átomos metálicos, semelhante a uma molécula diatômica. Apesar de ser um modelo bastante reduzido, ele apresenta vantagens na definição do estado de spin e na própria simplicidade do cálculo computacional.

Um *cluster* pode ser definido como um agregado contendo pelo menos dois átomos e no máximo o número de átomos requerido para produzir um valor de uma propriedade a qual é indistinguível daquela de uma amostra do *bulk*, dentro da exatidão de um dado experimento¹⁸⁵. Portanto, além de um certo número de átomos os quais poderão, em geral, ser diferentes para cada tipo de medida, a adição de mais átomos terá um efeito negligenciável sobre uma propriedade intensiva do agregado. Se ao menos considerarmos um cluster o qual é suficiente para produzir o valor de uma propriedade do *bulk*, então para aquela propriedade particular, estudando o *cluster* é equivalente por estudar uma espécime de um *bulk*. Se o estudo do *cluster* pode ser feito mais facilmente do que o estudo de um *bulk*, ou se a estrutura teórica necessária para interpretar os resultados é conceitualmente mais simples ou computacionalmente mais conveniente, então é claramente vantajoso estudar o *cluster*. Isto é, os *clusters* podem ser, e têm sido, usados como modelos para o estudo de fenômenos do *bulk*¹⁸⁵. Clusters de metais de transição são importantes sistemas modelos para estudarmos a evolução de propriedades magnéticas e eletrônicas desde os átomos isolados até o *bulk* dos

metais¹⁸⁶. Também podemos definir clusters como agregados finitos de átomos ou moléculas que estão combinados por ligação metálica (Na_n , Al_n , Ag_n , Pd_n , Pt_n , Rh_n ...), covalente (C_{60} , S_n ...), iônica [$(\text{NaCl})_n$, $\text{Na}_n\text{F}_{n-1}$...], ligações de hidrogênio ou van der Waals (Ar_n , Xe_n ...). Esses agregados podem conter de uns poucos até dezenas de milhares de átomos.

Quando estudamos as propriedades de nanoclusters, a primeira etapa é a determinação de sua estrutura. Isto não é uma tarefa trivial, uma vez que nanoclusters podem apresentar uma grande variedade de estruturas devido a diferentes motivos¹⁸⁷. De fato, clusters podem exibir estruturas não cristalográficas tais como icosaédrica (ih) ou docahédrica (Dh)¹⁸⁸.

Como os átomos estão empacotados juntos nos *clusters*? Responder essa pergunta é extremamente difícil tanto teoricamente como experimentalmente. As ferramentas experimentais que são mais comumente usadas para sondar as estruturas de clusters sustentados, tais como microscopia eletrônica de transmissão e a difração de raios X não são aplicáveis para *clusters* pequenos. Outra técnica experimental importante para determinar estruturas de *cluster* de metal é o método químico da ponta de prova. Recentemente, experimentos foram realizados usando-se reações químicas como uma prova de várias características estruturais de clusters de metal¹⁸⁹. Estes estudos rendem frequentemente indícios sobre as estruturas de clusters específicos tais como os números e os tipos de posições das ligações. Apesar dessa aproximação fornecer informação muito valiosa, geralmente, ela não determina conclusivamente a estrutura dos *clusters*.

As dificuldades experimentais encontradas na caracterização de pequenos clusters de metais e a sua importância tecnológica estimulam a necessidade de realização de cálculos teóricos os quais ajudam no entendimento das propriedades do cluster.

Várias fontes físicas têm sido desenvolvidas para a síntese de clusters, por exemplo, o método de Slater¹⁹⁰, fontes de íons de cluster de arco pulsado¹⁹¹, fontes de magnetron dc¹⁹², fontes de íons de metal líquido¹⁹³ e fontes de ablação de laser^{194, 195}.

Os clusters estão enquadrados em sistemas de baixa dimensão, como também as cadeias, os filmes e as multicamadas. Aqueles são indimensionais (0 D), enquanto estes são monodimensionais (1D), bidimensionais (2D) e tridimensionais (3D), respectivamente.

As propriedades de um átomo mudam quando ele forma um *cluster* ou um *bulk*¹⁹⁶. Átomos isolados de ferro ($Z = 26$), cobalto ($Z = 27$) e níquel ($Z = 28$) possuem distribuições eletrônicas que correspondem a $[\text{Ar}] 4s^2 3d^6$, $[\text{Ar}] 4s^2 3d^7$ e $[\text{Ar}] 4s^2 3d^8$, respectivamente. Átomos de *Fe*, *Co* e *Ni* apresentam 8, 9 e 10 elétrons de valência, respectivamente,

distribuídos em subníveis 3d e 4s. Em obediência à regra de Hund, existem seis elétrons com spin *up*, sendo um elétron no subnível 4s e cinco elétrons no subnível 3d. Os demais elétrons apresentam spin *down*. Conseqüentemente, os átomos de *Fe*, *Co* e *Ni* possuem spin diferente de zero.

Nossos cálculos computacionais foram realizados à temperatura absoluta nula. Nessa temperatura, os elétrons vão ocupando um a um os estados de menor energia permitidos no cristal, até que o nível de Fermi, também chamado de energia de Fermi (E_F) - a energia do mais alto nível eletrônico ocupado, E_F^{106} , seja preenchido. Portanto, em temperatura absoluta nula, todos os estados que possuem energia menor ou igual que a energia de Fermi, (E_F), estão ocupados.

À temperatura absoluta nula, os átomos e as moléculas não param de se movimentar. Essas espécies conservam a energia de ponto zero. Essa é a menor energia que um sistema pode ter no estado fundamental. Devemos lembrar que no limite de temperatura zero, a energia mínima de um oscilador de Planck não é igual a zero, mas igual a meio quantum. Em temperaturas diferentes de zero Kelvin, os átomos que fazem parte de um sólido cristalino vibram com frequências elevadas e com amplitudes que são pequenas. Tanto a temperatura como a energia interna, em um sólido cristalino, aumenta quando o mesmo absorve calor. A energia térmica vibracional dos átomos, ao redor de suas posições de equilíbrio e a energia cinética dos elétrons livres são os principais tipos de energia térmica de um sólido cristalino. A vibração de um átomo não é independente da vibração de outro átomo porque eles estão juntos entre si devido as ligações químicas que atuam sobre eles. Essas vibrações são coordenadas de tal maneira que tudo se passa como se ondas percorressem todo o cristal. Essas ondas podem ser imaginadas como ondas elásticas ou sonoras que percorrem o cristal com altas frequências e com a velocidade do som. A energia térmica vibracional é constituída por um conjunto dessas ondas elásticas, com uma certa faixa de frequências. Em virtude de somente certas energias serem permitidas, a energia é quantizada. Isto é, ela somente pode assumir determinados valores definidos pela equação $E = h.v = h.c / \lambda$. Um quantum de energia vibracional recebe o nome de fônon. Temos desse modo, uma analogia entre fônon e fótons. Enquanto o fóton é um quantum de radiação eletromagnética, o fônon é um quantum de um modo normal de vibração. Então, assim como existe a quantização das oscilações eletromagnéticas, também existe a quantização das vibrações elásticas que acontecem nas

redes cristalinas. Portanto, as vibrações quantizadas que uma rede cristalina sofre devidas ao calor, é que são chamadas fônons.

A distribuição eletrônica de um sólido cristalino em temperaturas diferentes de zero Kelvin sofre alteração. Nos condutores, apenas os elétrons com energia próxima do nível de Fermi poderão ser ativados superando o próprio nível de Fermi.

Um sólido cristalino apresenta um número muito grande de osciladores harmônicos, sendo que cada oscilador harmônico é representado por um modo normal de vibração⁹⁶. Então, se uma partícula estiver sujeita a um potencial harmônico $V_{(x)}$, esse potencial é dado por:

$$V_{(x)} = 1/2kx^2 \quad (3.6)$$

e a equação de Schrödinger para essa situação, é representada por:

$$\frac{-\hbar^2}{2m} d^2\psi / dx^2 + (1/2)m\omega^2 x^2\psi = E\psi \quad (3.7)$$

em que $\omega = (k/m)^{1/2}$ e as energias de um oscilador harmônico são determinadas pela equação

$$E = \hbar.\omega(n + 1/2) \quad (3.8)$$

em que $n = 0,1,2,3, \dots$

A energia de um fônon, quando a frequência de oscilação de um modo normal é dada por $\omega_{(q)}$, será $\hbar.\omega_{(q)}$. Existindo n_q fônons com energia $\hbar \omega_{(q)}$, a energia total dos fônons é dada pela expressão:

$$E = \sum_q \hbar.\omega_{(q)}.(n_q + 1/2) \quad (3.9)$$

Os elétrons, os cátions, os ânions e os vazios eletrônicos, são os condutores ou transportadores de cargas. Nos sólidos, os principais transportadores de carga são os elétrons. Estes, ao percorrerem uma rede cristalina, colidem contra a própria estrutura cristalina e também colidem contra as impurezas que estão contidas na estrutura cristalina. As colisões dos

elétrons contra a estrutura cristalina, acontecem como consequência dos fônons, sendo que é dessas colisões que surge a dissipação de calor observada em um material que conduz eletricidade. Essa perda de calor é denominada efeito Joule em homenagem ao físico inglês James Joule (1818-1889), que deduziu a lei que rege esse fenômeno.

As vibrações elásticas, em uma rede cristalina devidas ao calor, diminuem com a diminuição da temperatura. Teoricamente quando um condutor atinge zero Kelvin, essas vibrações desaparecem totalmente. Desse modo, os elétrons colidiriam tão somente contra as impurezas e também contra as vacâncias da estrutura cristalina¹⁹⁷.

O calor é transportado nos sólidos através dos fônons e também através de elétrons livres. Estes, nos metais de alto grau de pureza, em virtude de apresentarem maior velocidade e não serem facilmente espalhados pelos defeitos existentes na rede cristalina como acontece com os fônons, conduzem o calor de maneira mais eficiente que os fônons¹⁹⁷.

Ao compararmos a condutividade térmica de um metal puro com a condutividade térmica desse mesmo metal fazendo parte de uma liga ou contendo impurezas, detectaremos diminuição de sua condutividade térmica. Essa diminuição acontece porque tanto os elementos adicionados para comporem a liga, assim como as impurezas, provocam o espalhamento dos elétrons livres e isso diminui a eficiência da condutividade térmica por parte desses elétrons. Nos polímeros e também nas cerâmicas, os fônons são os principais transportadores de calor.

Através de nossos estudos, determinamos larguras de bandas do tipo *d*, desdobramento de spin, profundidade da banda *s* e população de spin para os clusters diatômicos Fe₂, Co₂ e Ni₂ com alguns funcionais de densidade de troca e correlação. Também fizemos uso dos métodos UHF (Hartree-Fock irrestrito), CIS (interação de configuração simples) e MP4 (teoria de perturbação de Moller-Plesset até quarta ordem). Os funcionais de densidade usados foram UB3LYP, UBLYP, UBHLYP, UB3P86, UBP86, UB3PW91, PBE1PBE e LSDA. Os três primeiros métodos DFT são construídos usando-se o funcional de correlação de Lee, Yang e Parr (LYP)¹⁹⁸, o quarto e o quinto métodos DFT são construídos usando-se o funcional de correlação de Perdew (P86)¹⁹⁹. Os funcionais de troca dos cinco primeiros métodos DFT foram construídos por Becke: os três parâmetros híbridos HF/DFT do funcional de exchange (B3), uma modificação (o funcional BH como implementado pelo Gaussian 98) do meio-a-meio método híbrido HF/DFT ou o puro funcional de exchange DFT de 1988 (B)²⁰⁰. O funcional B3PW91 utiliza o funcional de correlação de Perdew e Vosko e o funcional de exchange de Becke. O último esquema de funcional de densidade que nós usamos nesse

trabalho é a mais antiga aproximação de densidade de spin local (LSDA), a qual utiliza o funcional de correlação 1980 de Vosko, Wilk e Nussair²⁰¹ juntamente com o funcional de exchange de Slater²⁰². O funcional híbrido B3LYP, incorpora 20 % de contribuição de exchange Hartree-Fock (HF) enquanto que a contribuição DFT, que o mesmo também incorpora, está distribuída entre as partes LDA e GGA ambas para os termos dos funcionais de correlação e de exchange²⁰³. BLYP é o limite formal de um funcional híbrido equivalente ao B3LYP quando a contribuição HF é reduzida a zero²⁰³. O funcional de densidade híbrido B3LYP que é muito bem sucedido no estudo de termoquímica de átomos e moléculas, tem sido aplicado recentemente para alguns sistemas periódicos. As aplicações para sólidos e superfícies mostram que esse funcional híbrido reproduz os gaps de energia experimental e os momentos magnéticos para uma variedade de materiais²⁰⁴. A performance geral do funcional híbrido B3LYP e também de outros funcionais híbridos, é discutida com detalhes na literatura²⁰⁵⁻²⁰⁹. Quando os resultados HF e DFT padrão desviam-se em direções opostas do experimento, a formulação de funcionais híbridos pode melhorar a exatidão dos cálculos.

Os detalhes da construção dos funcionais de exchange-correlação B3LYP e B3PW91 podem ser encontrados na literatura²¹⁰⁻²¹⁵.

Os funcionais B3LYP e B3PW91 seguem a “estrutura formal” de funcionais híbridos sugeridos por Becke, como mostra as equações a seguir²¹⁶:

$$E_x^{B3LYP(PW91)} = 0,8 E_x^{LDA} + 0,2 E_x^{HF} + 0,72 \Delta E_x^{B88} \quad (3.10)$$

$$E_c^{B3LYP} = 0,19 E_c^{VWN3} + 0,81 E_c^{LYP} \quad (3.11)$$

$$E_c^{B3PW91} = E_c^{VWN5} + 0,81 \Delta E_c^{PW91} \quad (3.12)$$

A diferença entre os funcionais B3LYP e B3PW91 aparece nas contribuições da energia de correlação (E_c). No funcional B3LYP, 81 % da energia de correlação LYP é usada, a qual contém uma parte local e uma parte não local. Isto é, dependente do gradiente. Consequentemente, o restante da energia de correlação que é 19 % tem de ser adicionado. Similarmente, para a implementação no programa Gaussian, nós adicionamos 19 % da energia de correlação através do funcional de correlação III de Vosko, Wilk e Nussair, o qual está

adaptado para a energia de correlação na aproximação da fase randômica do gás eletrônico homogêneo.

No funcional B3PW91, 81% da contribuição da energia de correlação é adicionada, mas assim como oposto ao funcional B3LYP, apenas a parte não local do funcional PW91 para a energia de correlação é considerada. A parte local da energia de correlação é calculada conforme o funcional de Vosko²⁰¹, o qual ajusta-se à energia de correlação de Ceperley-Alder do gás eletrônico uniforme, assim como parametrizado por Perdew e Zunger²¹⁷. A maior diferença entre os funcionais B3LYP e B3PW91 é o comportamento no limite da densidade que varia lentamente. O funcional híbrido B3PW91 satisfaz o limite do gás eletrônico uniforme, também chamado “jélio”, enquanto o funcional de energia de correlação LYP não é correto naquele limite^{218, 219}.

Os conjuntos de bases que nós usamos nesse trabalho foram: 6-311 G(d,p), Lanl2dz, lanl1dz e Lanl1mb. Os cálculos computacionais quânticos empregados em nossos estudos, foram conduzidos com o programa Gaussian 2003. No conjunto de base 6-311G (d,p) são usadas quatro funções gaussianas para escrever a estrutura eletrônica dos átomos. A primeira delas é uma contração de seis gaussianas primitivas que representa a estrutura eletrônica interna. A segunda função é obtida pela contração de três gaussianas primitivas. A terceira e também a quarta função são funções gaussianas não contraídas. A camada de valência é desdobrada em três funções. O conjunto de base 6-311G é denominado “split valence”. Isto é, existem duas funções gaussianas para descrever separadamente a parte eletrônica interna e o nível de valência do átomo. A base Lanl2dz (Los Alamos effective core potential plus double zeta), na qual o potencial efetivo do caroço relativístico dos oito ($4s^2 3d^6$ de Fe), nove ($4s^2 3d^7$ de Co) e dez ($4s^2 3d^6$ de Ni) elétrons de valência do ferro, Cobalto e níquel, respectivamente, baseados em funções de onda atômicas de Hartree-Fock relativísticas numéricas são consideradas em nossos cálculos. Também usamos a base mínima Lanl1mb de Hay & Wadth²²⁰⁻²²². Para esses pesquisadores, o desenvolvimento de ECP (Effective Core Potencial) pode ser denotado através dos seguintes passos:

- a) Os orbitais do caroço devem ser substituídos enquanto que os orbitais de valência devem ser definidos.

- b) Os orbitais de valência φ_i devem ser obtidos por meio de cálculos numéricos Hartree-Fock para $l = 0, 1, 2, 3, \dots, L$, em que L é o maior número quântico do momento angular do orbital do caroço.
- c) Pseudo-potenciais φ_i são derivados de orbitais Hartree-Fock φ_i que comportam-se semelhantemente a estes orbitais na região de valência.
- d) Um potencial numérico efetivo de caroço U_l é derivado para cada l , exigindo que o pseudo-potencial seja a solução do campo do potencial, com a mesma energia orbital que o orbital Hartree-Fock.
- e) Os potenciais numéricos devem ser ajustados de forma analítica com funções gaussianas, sendo que o potencial total é definido por:

$$U(r) = U_L(r) + \sum_{l=0}^{L-1} (U_l(r) - U_l(r)) \hat{P}_l \quad (3.13)$$

Em que $\hat{P}_l = |l\rangle\langle l|$ é o operador de projeção que representa o caroço.

f) Os pseudo-potenciais são ajustados com funções gaussianas para que sejam obtidos conjuntos de bases para cálculos moleculares, sendo que o ponto inicial para a formação do potencial efetivo do caroço é um cálculo Hartree-Fock para o átomo com todos os seus elétrons. Na região de valência ($r_c < r_1$), $\varphi_{\tilde{l}} = \varphi_i$, em que r_c é escolhido o mais próximo do máximo de φ_i ; sendo que no interior dessa região $\varphi_{\tilde{l}} = r^b f(r)$, em que $f(r)$ é um polinômio contendo cinco termos, representado pela equação 3.14.

$$g) \quad f_n(r) = a_0 + a_1 r + a_2 r^2 + a_3 r^3 + a_4 r^4, \quad (3.14)$$

em que $b = l + 3$ para o caso não relativista, em que l é o número quântico momento angular; $b = \lambda + 2$ quando a situação for relativista, sendo

$$\lambda + 1 = \frac{1}{2} (1 - \delta_{0,1}) + [l(l+1) + 1/4(1 + \delta_{0,1})^2 + (\alpha Z)^2]^{1/2} \quad (3.15)$$

Em que α é a constante de estrutura fina. Sendo que os coeficientes a_i são determinados pela imposição de condições em que $\tilde{\varphi}_l$ e suas primeiras três derivadas são iguais a φ_l sendo que $\tilde{\varphi}_l$ continua normalizada²²⁰⁻²²².

A definição de U_l utilizando-se $\varphi_l, \tilde{\varphi}_l$ e φ_l'' é dada pela equação 3.16.

$$U_l(r) = \varepsilon_l - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{Z}{r} + \frac{\tilde{\varphi}_l}{2\varphi_l} - \frac{\tilde{V}_{val}\tilde{\varphi}_l}{\varphi_l} \quad (3.16)$$

Na realização de cálculos envolvendo os elétrons de valência, os pseudos-orbitais deverão ser ajustados para orbitais gaussianos como mostrado na equação 3.17.

$$\Phi_l = \sum_i C_i r^l \exp(-\alpha_i r^2) \quad (3.17)$$

Os potenciais efetivos do caroço, (U_l), são reproduzidos numericamente a partir dos pseudopotenciais de valência $\tilde{\varphi}_l$ desde que: a) tenham a mesma energia orbital que φ_l ; b) desde que $\tilde{\varphi}_l$ seja a solução para o campo U_l mais os operadores de Coulomb (\hat{J}), de troca (\hat{k}) e o potencial de valência (\tilde{V}_{val}). O potencial de valência é oriundo de todos os pseudopotenciais de valência.

$$\left[-\frac{d^2}{2dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} - \frac{Z}{r} + U_l(r) + \tilde{V}_{val} \right] \tilde{\varphi}_l(r) = \varepsilon_l \tilde{\varphi}_l(r) \quad (3.18)$$

$$\text{Em que } \tilde{V}_{val} = \sum_i a_i \hat{J}(\tilde{\varphi}_i) - b_i K(\tilde{\varphi}_i) \quad (3.19)$$

3.2 Estado eletrônico, energia total e o nível de Fermi dos estados tripleto, quinteto e septeto dos clusters Fe_2 , Co_2 e Ni_2

O objetivo específico desse item é determinar o estado eletrônico, a energia total e o nível de Fermi para os estados de spin tripleto, quinteto e septeto dos clusters diatômicos Fe_2 , Co_2 e Ni_2 , sem saturação com átomos de hidrogênio, com os funcionais de densidade, métodos e funções de base já descritos nessa tese.

O modelo molecular que propomos nesta investigação considerou três estados de spin dos clusters diatômicos Fe_2 , Co_2 e Ni_2 . É preciso aqui destacar que não nos interessou propriamente o estudo da molécula e sim um modelo para descrever o cristal. Por isso, distâncias interatômicas não foram otimizadas, mas foram empregados os seus valores experimentais conforme a tabela 3.1.

Tabela 3.1. Distâncias interatômicas experimentais em ângstrom utilizadas no modelo de *cluster* M_2 .

| Sistema | Distância (Å) |
|---------|---------------|
| Fe | 2,4823 |
| Co | 2,5061 |
| Ni | 2,4916 |

É importantíssimo ressaltar que para Pauling, a energia de estabilização do metal pode ser tomada como proporcional ao número de estruturas ressonantes não-sincronizadas por átomo. O estado de spin quinteto é o que apresenta maior polarização de carga a qual demonstra a existência de importante processo de transferência de carga no cluster com a formação de estruturas ressonantes M^+ , M^0 e M^- previstas por Pauling. De acordo com a teoria da ressonância não sincronizada é permitido a existência de espécies M^+ , M^0 e M^- em atendimento ao princípio da eletroneutralidade, segundo o qual, apenas cargas com valor iguais a +1, 0 e -1 são possíveis. Isso terá como consequência a estabilidade do estado de spin quinteto no cristal, ou seja, quando o estado de spin quinteto do Fe_2 , Co_2 ou do Ni_2 não for o mais estável, ele poderá, em princípio, ser estabilizado por meio de ressonâncias não sincronizadas de ligações covalentes.

As tabelas 3.2 a 3.9 informam o estado eletrônico, a energia total e o nível de Fermi para os estados tripleto, quinteto e septeto dos clusters Fe_2 , Co_2 e Ni_2 com o uso dos funcionais de densidade UB3LYP, UBLYP, UBHLYP, UB3P86, UBP86, LSDA, PBE1PBE e também para os métodos UHF, CIS e MP4. As funções de base que nós usamos foram 6-311G(d,p), Lanl1mb e Lanl2dz.

Tabela 3.2 Estado eletrônico, energia total e nível de Fermi para os estados tripleto, quinteto e septeto do Fe_2 , Co_2 e Ni_2 com o uso de UB3LYP, UBLYP e UBHLYP. Base 6-311G(d,p).

| Cluster | Estado Eletrônico | Energia (a.u.) | E_F | Funcional/6-311G(d,p) | |
|-----------------|-------------------|----------------|------------|-----------------------|-------|
| Fe ₂ | $^3\Sigma_g$ | -2527,0109359 | π_u | UB3LYP | |
| | $^5\Delta_u$ | -2527,0383801 | σ_u | | |
| | $^7\Sigma_u$ | -2527,1200341 | π_u | | |
| | $^3\Pi_u$ | -2765,2420536 | σ_u | | |
| Co ₂ | $^5\Pi_u$ | -2765,303095 | σ_u | | |
| | $^7\Pi_g$ | -2765,2760486 | π_u | | |
| Ni ₂ | $^3\Sigma_u$ | -3016,3568942 | δ_u | | |
| | $^5\Pi_g$ | -3016,3992643 | σ_u | | |
| | $^7\Delta_u$ | -3016,0533392 | σ_g | | |
| Fe ₂ | $^3\Sigma_g$ | -2527,147606 | σ_u | | UBLYP |
| | $^5\Delta_u$ | -2527,1782175 | π_g | | |
| | $^7\Delta_u$ | -2527,2675509 | δ_g | | |
| | $^3\Pi_u$ | -2765,3472297 | π_g | | |
| Co ₂ | $^5\Pi_g$ | -2765,3851142 | π_g | | |
| | $^7\Sigma_u$ | -2765,418258 | σ_u | | |
| Ni ₂ | $^3\Sigma_u$ | -3016,5048768 | δ_g | | |
| | $^5\Pi_g$ | -3016,5081165 | σ_u | | |
| Fe ₂ | $^7\Delta_g$ | -3016,222935 | σ_g | UBHLYP | |
| | $^3\Sigma_u$ | -2526,8152455 | π_u | | |
| | $^5\Sigma_g$ | -2526,9324691 | σ_u | | |
| | $^7\Sigma_g$ | -2526,9051584 | π_u | | |
| Co ₂ | $^3\Sigma_u$ | -2765,05897 | σ_u | | |
| | $^5\Sigma_g$ | -2765,1370673 | σ_u | | |
| Ni ₂ | $^7\Delta_u$ | -2765,1282985 | π_u | | |
| | $^3\Sigma_u$ | -3016,1662255 | δ_u | | |
| | $^5\Delta_g$ | -3016,1467711 | σ_u | | |
| | $^7\Delta_u$ | -3015,77348 | σ_g | | |

A tabela 3.2, no que diz respeito ao funcional UB3LYP mostra que:

a) Em relação ao Fe_2 , os estados de spin tripleto e septeto são estados ligantes. O estado quinteto é o único estado antiligante, sendo mais estável que o tripleto e menos estável que o septeto. Apesar do septeto ser o mais estável, ele não concorda com o critério de Stoner para o ferromagnetismo. O estado quinteto está de acordo com a teoria de Stoner para o ferromagnetismo. Portanto, esse estado é favorável ao nosso modelo.

b) Em relação ao Co_2 , os estados tripleto e quinteto são estados antiligantes, enquanto o estado septeto é ligante. Dos três estados, o quinteto é o mais estável e, em virtude de obedecer ao critério de Stoner para o ferromagnetismo, ele satisfaz assim ao nosso modelo.

c) Em relação ao Ni_2 , os estados de spin tripleto e quinteto são antiligantes enquanto o estado septeto é ligante. O estado quinteto é o mais estável e concorda com o critério de Stoner para o ferromagnetismo. Portanto, por estar de acordo com o critério de Stoner, ele atende ao nosso modelo.

Para o funcional UBLYP, a tabela 3.2, informa que:

a) Em relação ao Fe_2 , os estados de spin tripleto e quinteto são antiligantes. O estado septeto é ligante e o mais estável dos três. Por outro lado, verificamos que o estado quinteto está em concordância com o critério de Stoner para o ferromagnetismo, servindo assim para o nosso modelo.

b) Em relação ao Co_2 , os três estados de spin são antiligantes, sendo o mais estável o septeto. O estado quinteto, o que escolhemos para representar o nosso modelo, está de acordo com o critério de Stoner para o ferromagnetismo.

c) Em relação ao Ni_2 , o estado de spin quinteto é o único estado antiligante, sendo também o mais estável em termos de energia. Esse estado está de acordo com o critério de Stoner para o ferromagnetismo. Desse modo, o estado quinteto corrobora com o nosso modelo.

Para o funcional UBHLYP, a tabela 3.2 mostra que:

a) Em relação ao Fe_2 , o estado de spin quinteto além de ser o mais estável em termos de energia é o único estado antiligante, o que condiz com o critério de Stoner para o ferromagnetismo. Então, esse estado serve para o nosso modelo.

b) Em relação ao Co_2 , os estados tripleto e quinteto são antiligantes, enquanto que o septeto é um estado ligante. Dos três estados, o mais estável em termos de energia é o

quinteto. Salientamos que é esse estado que nos interessa para o modelo que estamos propondo.

c) Em relação ao Ni_2 , o tripleto e o quinteto são estados antiligantes, enquanto o septeto é ligante. O estado tripleto é o mais estável em termos de energia. O quinteto é útil para o nosso modelo.

Enfatizamos que, às vezes em que o estado de spin quinteto do Fe_2 , Co_2 ou do Ni_2 não for o mais estável, ele poderá, em princípio, ser estabilizado por meio de ressonâncias não- sincronizadas de ligações covalentes.

Tabela 3.3 Estado eletrônico, energia total e nível de Fermi para os estados tripleto, quinteto e septeto do Fe_2 , Co_2 e Ni_2 com o uso de UB3LYP, UBLYP e UBHLYP com quebra de simetria. Base 6-311G(d,p).

| Cluster | Estado Eletrônico | Energia (a.u.) | E_F | Funcional/6-311G(d,p) |
|---------|-------------------|----------------|------------|-----------------------|
| Fe_2 | $^3\Sigma_u$ | -2527,1260402 | π_g | UB3LYP |
| | $^5\Delta_u$ | -2526,933623 | σ_u | |
| | $^7\Sigma_u$ | -2527,2014732 | π_u | |
| Co_2 | $^3\Delta_u$ | -2765,2915773 | σ_u | |
| | $^5\Sigma_u$ | -2765,3338749 | σ_u | |
| | $^7\Sigma_u$ | -2765,3253761 | σ_u | |
| Ni_2 | $^3\Sigma_u$ | -3016,414307 | σ_u | |
| | $^5\Delta_u$ | -3016,3979304 | σ_u | |
| | $^7\Delta_g$ | -3016,1661324 | σ_g | |
| Fe_2 | $^3\Sigma_u$ | -2527,2827329 | σ_u | UBLYP |
| | $^5\Delta_u$ | -2527,2631626 | σ_u | |
| | $^7\Sigma_u$ | -2527,2978922 | π_u | |
| Co_2 | $^3\Sigma_u$ | -2765,3990233 | δ_u | |
| | $^5\Sigma_u$ | -2765,4139078 | π_u | |
| | $^7\Delta_u$ | -2765,408715 | δ_u | |
| Ni_2 | $^3\Delta_g$ | -3016,5084519 | σ_u | |
| | $^5\Sigma_g$ | -3016,468064 | σ_u | |
| | $^7\Sigma_g$ | -3016,468064 | σ_g | |
| Fe_2 | $^3\Delta_u$ | -2526,9365681 | σ_u | UBHLYP |
| | $^5\Delta_g$ | -2526,965154 | σ_u | |
| | $^7\Delta_g$ | -2527,0490607 | σ_u | |
| Co_2 | $^3\Delta_u$ | -2765,0960175 | σ_u | |
| | $^5\Delta_g$ | -2765,1480549 | σ_u | |
| | $^7\Sigma_u$ | -2765,1816237 | σ_u | |
| Ni_2 | $^3\Pi_u$ | -3016,1996555 | σ_u | |
| | $^5\Pi_u$ | -3016,1209309 | σ_u | |
| | $^7\Pi_g$ | -3016,0047957 | Σ_g | |

A tabela 3.3 informa que para o funcional UB3LYP com quebra de simetria:

a) Em relação ao Fe_2 , os estados de spin tripleto e quinteto são estados antiligantes enquanto que o estado septeto é ligante sendo ainda o mais estável em termos de energia. Porém, o estado quinteto serve para o nosso modelo.

b) Para o Co_2 os três estados de spin são antiligantes. Portanto, todos atendem ao critério de Stoner para o ferromagnetismo. Consequentemente, o quinteto atende ao nosso modelo. Ressaltamos ainda o fato do estado de spin quinteto ser o mais estável em termos de energia.

c) Para o Ni_2 , o estado de spin septeto é ligante, enquanto o tripleto e o septeto são estados antiligantes. Portanto, o quinteto útil ao nosso modelo. Por outro lado, salientamos que o tripleto é o estado mais estável em termos de energia.

Em relação ao funcional UBLYP com quebra de simetria, verifica-se na tabela 3.3 que:

a) Para o Fe_2 , os estados de spin tripleto e quinteto são antiligantes, enquanto o septeto é ligante e também é o mais estável. O estado quinteto obedece ao critério de Stoner para o ferromagnetismo. Portanto, ele atende ao nosso modelo.

b) Para o Co_2 , o estado mais estável em termos de energia e o único estado ligante é o quinteto. Por não ser um estado antiligante e consequentemente não obedecer ao critério de Stoner para o ferromagnetismo, ele não serve para o nosso modelo.

c) Para o Ni_2 , os estados de spin tripleto e quinteto são estados antiligantes, enquanto o septeto é ligante; o quinteto atende o nosso modelo; em termos de energia, o tripleto é o mais estável.

Para o funcional UBHLYP com quebra de simetria a tabela 3.3 mostra que:

a) Em relação ao Fe_2 , os três estados de spin são antiligantes. O mais estável é o septeto. O quinteto interessa ao nosso modelo.

b) Para o Co_2 , os três estados de spin são antiligantes, sendo septeto o mais estável. O estado de spin quinteto condiz com o nosso modelo.

c) Para o Ni_2 , são estados antiligantes: tripleto e quinteto. O septeto é ligante. O mais estável é o tripleto. O quinteto interessa ao nosso modelo.

Tabela 3.4 Estado eletrônico, energia total e nível de Fermi para os estados tripleto, quinteto e septeto do Fe_2 , Co_2 e Ni_2 com o uso de UB3LYP, UBLYP e UBHLYP. Base Lan1mb.

| Cluster | Estado Eletrônico | Energia (a.u.) | E_F | Funcional/Lan1mb |
|---------|-------------------|----------------|------------|------------------|
| Fe_2 | $^3\Delta_u$ | -44,6333829 | δ_u | UB3LYP |
| | $^5\Delta_u$ | -44,8882341 | σ_u | |
| | $^7\Sigma_u$ | -44,7353128 | δ_g | |
| Co_2 | Π_u | -61,262797 | π_u | |
| | $^5\Delta_u$ | -61,1433289 | δ_u | |
| | $^7\Delta_u$ | -61,5465105 | σ_u | |
| Ni_2 | $^3\Sigma_u$ | -81,1095799 | σ_g | |
| | $^5\Delta_g$ | -80,9697748 | σ_u | |
| | $^7\Delta_u$ | -80,5864014 | π_u | |
| Fe_2 | $^3\Sigma_u$ | -45,1909948 | σ_g | UBLYP |
| | $^5\Sigma_u$ | -45,2424278 | σ_g | |
| | $^7\Sigma_u$ | -45,3009536 | σ_g | |
| Co_2 | $^3\Sigma_g$ | -61,6921484 | π_u | |
| | $^5\Sigma_u$ | -61,7811475 | σ_g | |
| | $^7\Delta_g$ | -61,5465105 | σ_u | |
| Ni_2 | $^3\Sigma_u$ | -81,6113987 | σ_g | |
| | $^5\Delta_g$ | -81,4985029 | σ_u | |
| | $^7\Delta_u$ | -81,1016785 | π_u | |
| Fe_2 | $^3\Sigma_g$ | -43,8470233 | π_u | UBHLYP |
| | $^5\Delta_g$ | -44,2033365 | σ_u | |
| | $^7\Sigma_u$ | -43,9534345 | δ_g | |
| Co_2 | $^3\Sigma_g$ | -60,417217 | π_u | |
| | $^5\Sigma_u$ | -60,4543045 | σ_u | |
| | $^7\Delta_g$ | -60,1545653 | σ_u | |
| Ni_2 | $^3\Sigma_u$ | -80,1024186 | σ_g | |
| | $^5\Sigma_u$ | -80,0544311 | σ_u | |
| | $^7\Delta_u$ | -79,546220 | π_u | |

A tabela 3.4 informa que para o funcional UB3LYP:

a) Em relação ao Fe_2 , verificamos que os estados tripleto e quinteto são antiligantes. Além do mais, o estado quinteto é o mais estável energeticamente dentre os três. Desse modo, o estado quinteto está inserido no nosso modelo.

b) Em relação Co_2 , o estado tripleto é ligante, enquanto os estados quinteto e septeto são antiligantes. O estado de maior estabilidade energética é o septeto. O quinteto é bom para o nosso modelo.

c) Em relação ao Ni_2 , o estado quinteto apesar de ser menos estável em termos de energia que o tripleto, ele é antiligante enquanto que o tripleto e o septeto são estados ligantes. Portanto, o quinteto é interessante para o nosso modelo.

Para o funcional UBLYP, verificamos que:

a) Para o Fe_2 , os três estados de spin são ligantes, não atendendo ao critério de Stoner para o ferromagnetismo. O septeto é o mais estável em termos de energia.

b) Para o Co_2 , o único estado antiligante é o septeto, sendo esse estado o menos estável em termos de energia.

c) Para o Ni_2 , a tabela 3.4 mostra que dois estados são ligantes. O estado quinteto sendo um estado antiligante interessa para o nosso modelo mesmo não sendo o mais estável energeticamente.

Com relação ao funcional UBHLYP, verifica-se que:

a) No Fe_2 , o estado de spin quinteto é o único estado antiligante, sendo também o mais estável energeticamente. Portanto esse estado atende o nosso modelo.

b) Para o Co_2 , o único estado ligante é o estado de spin tripleto. O estado quinteto atende ao nosso modelo e é o mais estável em termos de energia dentre os três.

c) No Ni_2 , o estado de spin quinteto é o único estado antiligante, atendendo assim ao nosso modelo. Por outro lado, podemos perceber que o estado mais estável energeticamente é o tripleto.

Tabela 3.5 Estado eletrônico, energia total e nível de Fermi para os estados tripleto, quinteto e septeto do Fe_2 , Co_2 e Ni_2 com o uso de UB3P86, UBP86 e LSDA. Base 6-311G(d,p).

| Cluster | Estado Eletrônico | Energia (a.u.) | E_F | Funcional/6-311G(d,p) |
|---------|-------------------|----------------|------------|-----------------------|
| Fe_2 | $^3\Sigma_u$ | -2528,080017 | π_u | UB3P86 |
| | $^5\Pi_g$ | -2528,1630136 | σ_u | |
| | $^7\Sigma_u$ | -2528,138678 | δ_g | |
| Co_2 | $^3\Sigma_u$ | -2766,3833807 | σ_u | |
| | $^5\Pi_g$ | -2766,4180535 | σ_u | |
| | $^7\Delta_u$ | -2766,4185976 | π_u | |
| Ni_2 | $^3\Sigma_u$ | -3017,5464723 | δ_g | |
| | $^5\Pi_g$ | -3017,5952208 | σ_u | |
| | $^7\Delta_u$ | -3017,2587926 | σ_g | |
| Fe_2 | $^3\Sigma_u$ | -2527,3724158 | σ_u | UBP86 |
| | $^5\Pi_g$ | -2527,4102335 | π_g | |
| | $^7\Delta_u$ | -2527,5030932 | δ_g | |
| Co_2 | $^3\Sigma_u$ | -2765,5996729 | π_g | |
| | $^5\Pi_g$ | -2765,6427833 | π_g | |
| | $^7\Delta_u$ | -2765,6763184 | σ_u | |
| Ni_2 | $^3\Sigma_u$ | -3016,7871696 | δ_g | |
| | $^5\Pi_g$ | -3016,790315 | σ_u | |
| | $^7\Delta_u$ | -3016,5121481 | σ_g | |
| Fe_2 | $^3\Sigma_g$ | -2523,170358 | σ_u | LSDA |
| | $^5\Delta_g$ | -2523,2269229 | δ_u | |
| | $^7\Delta_u$ | -2523,3137979 | δ_g | |
| Co_2 | $^3\Sigma_g$ | -2761,1937576 | π_g | |
| | $^5\Sigma_u$ | -2761,2705851 | δ_u | |
| | $^7\Delta_u$ | -2761,2302912 | δ_g | |
| Ni_2 | $^3\Delta_u$ | -3012,1631081 | δ_g | |
| | $^5\Delta_u$ | -3012,1752465 | σ_u | |
| | $^7\Delta_g$ | -3011,9002363 | σ_g | |

A tabela 3.5 informa que para o funcional UB3P86:

- a) Em relação ao Fe_2 , o quinteto além de ser o único estado antiligante é o mais estável em termos de energia. Esse estado é útil para o nosso modelo.
- b) Em relação ao Co_2 , encontramos dois estados antiligantes, o tripleto e o estado que nos interessa na descrição de nosso modelo que é o quinteto. Porém, o mais estável energeticamente dentre os três é o septeto.
- c) Em relação ao Ni_2 , o estado de spin quinteto, que é o escolhido para o nosso modelo, é o único antiligante, sendo também o mais estável em termos de energia.

Para o funcional UBP86 no que diz respeito ao:

- a) Fe_2 , os estados de spin tripleto e quinteto são antiligantes. O estado septeto é ligante e o mais estável energeticamente dentre os três. O quinteto interessa ao nosso modelo.
- b) Co_2 , os três estados são antiligantes, sendo o septeto o mais estável em termos de energia. O estado quinteto serve para o nosso modelo.
- c) Ni_2 , o único estado de spin antiligante é o quinteto, sendo também o mais estável em termos de energia dentre os três. Portanto, o quinteto enquadra-se no nosso modelo.

Com relação ao funcional LSDA, para o:

- a) Fe_2 , o estado septeto é o mais estável energeticamente, mas ele é ligante. Os estados tripleto e quinteto são antiligantes. Porém, entre esses dois estados, é o quinteto que atende ao critério de Stoner para o ferromagnetismo. Portanto, o estado quinteto está inserido no nosso modelo.
- b) Co_2 , o estado de spin tripleto e quinteto são antiligantes, enquanto o estado septeto é ligante. Dentre os três estados, o quinteto é o estado mais estável em termos de energia.
- c) Ni_2 , o quinteto é o único estado antiligante e também o mais estável energeticamente.

Tabela 3.6 Estado eletrônico, energia total e nível de Fermi para os estados tripleto, quinteto e septeto do Fe_2 , Co_2 e Ni_2 com o uso de UB3P86, UBP86 e LSDA. Base Lanl1mb.

| Cluster | Estado Eletrônico | Energia (a.u.) | E_F | Funcional/Lanl1mb |
|---------|-------------------|----------------|------------|-------------------|
| Fe_2 | $^3\Sigma_u$ | -45,1248534 | σ_g | UB3P86 |
| | $^5\Sigma_g$ | -45,1642495 | π_u | |
| | $^7\Sigma_u$ | -45,077966 | σ_g | |
| Co_2 | $^3\Sigma_g$ | -61,6235062 | π_u | |
| | $^5\Sigma_u$ | -61,5354500 | σ_g | |
| | $^7\Delta_g$ | -61,4442391 | σ_u | |
| Ni_2 | $^3\Sigma_u$ | -81,5114400 | σ_g | |
| | $^5\Delta_u$ | -81,3731706 | σ_u | |
| | $^7\Sigma_g$ | -80,9521892 | π_u | |
| Fe_2 | $^3\Sigma_g$ | -45,1984008 | π_u | UBP86 |
| | $^5\Delta_g$ | -45,2840711 | π_g | |
| | $^7\Delta_g$ | -45,2240665 | σ_g | |
| Co_2 | $^3\Sigma_g$ | -61,7831601 | π_u | |
| | $^5\Delta_g$ | -61,7085261 | δ_u | |
| | $^7\Delta_u$ | -61,7229343 | σ_u | |
| Ni_2 | $^3\Sigma_u$ | -81,7105256 | σ_g | |
| | $^5\Delta_g$ | -81,6007522 | σ_u | |
| | $^7\Pi_g$ | -81,3070337 | π_u | |
| Fe_2 | $^3\Sigma_g$ | -44,9924581 | δ_u | UBHLYP |
| | $^5\Sigma_g$ | -45,1318258 | δ_u | |
| | $^7\Sigma_u$ | -45,1946333 | δ_g | |
| Co_2 | $^3\Sigma_u$ | -61,6927018 | σ_g | |
| | $^5\Sigma_u$ | -61,6813118 | δ_u | |
| | $^7\Delta_u$ | -61,6231342 | σ_u | |
| Ni_2 | $^3\Sigma_u$ | -81,6471437 | δ_u | |
| | $^5\Delta_u$ | -81,5454564 | σ_u | |
| | $^7\Delta_g$ | -81,179617 | π_u | |

Analizando-se a tabela 3.6, verificamos que para UB3P86:

a) Com relação ao Fe_2 , os três estados de spin não obedecem ao critério de Stoner para o ferromagnetismo porque são estados ligantes, sendo o estado quinteto o mais estável energeticamente.

b) Com relação ao Co_2 , os estados de spin tripleto e quinteto são ligantes e o septeto é antiligante. Portanto, o quinteto não é bom para o nosso modelo. O estado mais estável energeticamente é o tripleto.

c) Com relação ao Ni_2 o único estado de spin que é antiligante é o quinteto. Apesar desse estado não ser o mais estável energeticamente, ele atende o nosso modelo.

Para UB86 percebemos que:

a) Em relação ao Fe_2 , o único estado antiligante é o quinteto, além de ser o mais estável energeticamente.

b) Em relação ao Co_2 , o estado de spin tripleto é o único estado ligante e o mais estável energeticamente. Sendo o quinteto um estado antiligante, atende o critério de Stoner para o ferromagnetismo.

c) Em relação ao Ni_2 , o quinteto é o único estado antiligante. Mesmo esse estado não sendo o mais estável em termos de energia, atende ao critério de Stoner para o ferromagnetismo. Portanto interessa para o nosso modelo.

Para LSDA constatamos que:

a) No que diz respeito ao Fe_2 , os estados de spin tripleto e quinteto são antiligantes, enquanto que o estado septeto é ligante e é o mais estável em termos de energia. Mais uma vez comprovamos que o estado de spin quinteto atende ao nosso modelo.

b) Para o Co_2 , os estados quinteto e septeto são antiligantes. O quinteto é mais estável que o septeto e menos estável que o tripleto. O estado quinteto obedece ao critério de Stoner para o ferromagnetismo. Desse modo o quinteto é útil para o nosso modelo.

c) Para o Ni_2 , o único estado de spin ligante é o septeto. Portanto, o estado quinteto enquadra-se em nosso modelo. Saliento que o estado de spin tripleto é o mais estável energeticamente.

Tabela 3.7 Estado eletrônico, energia total e nível de Fermi para os estados tripleto, quinteto e septeto do Fe_2 , Co_2 e Ni_2 com o uso de UB3LYP, UBLYP e UBHLYP. Base Lanl2dz.

| Cluster | Estado Eletrônico | Energia (a.u.) | E_F | Funcional/Lanl2dz |
|---------|-------------------|----------------|------------|-------------------|
| Fe_2 | $^3\Sigma_g$ | -246,5587602 | δ_g | UB3LYP |
| | $^5\Delta_u$ | -246,7516799 | δ_u | |
| | $^7\Delta_u$ | -246,7170722 | δ_g | |
| Co_2 | $^3\Sigma_u$ | -289,9791862 | σ_g | |
| | $^5\Sigma_u$ | -290,08367553 | π_g | |
| | $^7\Sigma_u$ | -290,0205383 | σ_g | |
| Ni_2 | $^3\Sigma_u$ | -338,5526011 | δ_u | |
| | $^5\Pi_g$ | -338,5271253 | σ_u | |
| | $^7\Pi_u$ | -338,2889925 | π_u | |
| Fe_2 | $^3\Sigma_g$ | -246,6192688 | δ_u | UBLYP |
| | $^5\Pi_g$ | -246,6173041 | δ_u | |
| | $^7\Sigma_u$ | -246,6680958 | δ_g | |
| Co_2 | $^3\Sigma_u$ | -289,9614137 | σ_u | |
| | $^5\Sigma_u$ | -289,9970118 | σ_u | |
| | $^7\Sigma_u$ | -289,9801784 | σ_u | |
| Ni_2 | $^3\Delta_g$ | -338,4758711 | δ_g | |
| | $^5\Sigma_u$ | -338,4436537 | σ_u | |
| | $^7\Pi_u$ | -338,2745900 | π_u | |
| Fe_2 | $^3\Sigma_g$ | -246,1097272 | π_u | UBHLYP |
| | $^5\Sigma_u$ | -246,3507486 | σ_u | |
| | $^7\Sigma_g$ | -246,3766711 | σ_u | |
| Co_2 | $^3\Sigma_u$ | -289,6317867 | π_u | |
| | $^5\Pi_g$ | -289,5718927 | π_u | |
| | $^7\Sigma_u$ | -289,5986304 | σ_u | |
| Ni_2 | $^3\Sigma_u$ | -338,1683112 | σ_g | |
| | $^5\Pi_g$ | -338,1328090 | σ_u | |
| | $^7\Pi_u$ | -337,8313256 | π_u | |

A tabela 3.7 mostra que para UB3LYP:

a) Com relação ao Fe_2 , o estado mais estável é o quinteto, além de ser o único que está de acordo com o critério de Stoner para o ferromagnetismo. Desse modo, esse estado é útil para o nosso modelo.

b) Para o Co_2 , o estado de spin quinteto é o único que satisfaz ao critério de Stoner para o ferromagnetismo, porque é um estado antiligante, sendo também o mais estável.

c) Para o Ni_2 , o septeto é um estado ligante. O estado tripleto é o mais estável. O estado de spin quinteto, apesar de não ser o mais estável, atende ao nosso modelo.

Com relação ao funcional UBLYP tem-se que:

a) Para o Fe_2 , os estados tripleto e quinteto são antiligantes, enquanto o septeto é ligante, sendo ainda o mais estável. O estado quinteto atende ao nosso modelo.

b) Para o Co_2 , os três estados são antiligantes. O quinteto é o mais estável. Ele está em perfeita sintonia com o nosso modelo.

c) Para o Ni_2 , o estado quinteto é antiligante. Desse modo esse estado é útil para o nosso modelo, apesar de não ser o mais estável em termos de energia.

No que diz respeito ao funcional UBHLYP verifica-se que:

a) Para o Fe_2 , o estado tripleto é ligante e os estados quinteto e septeto são antiligantes. Sendo esse último o mais estável. O quinteto obedece ao critério de Stoner para o ferromagnetismo. Portanto esse estado é útil para o nosso modelo.

b) Para o Co_2 , apenas o estado septeto é antiligante. O estado mais estável é o tripleto.

c) Para o Ni_2 , o único estado antiligante é o quineteto. Esse estado serve para o nosso modelo. Por outro lado, registramos o fato de que o mais estável em termos de energia é o estado tripleto.

Tabela 3.8 Estado eletrônico, energia total e nível de Fermi para os estados tripleto, quinteto e septeto do Fe_2 , Co_2 e Ni_2 com o uso dePBE1PBE, UBP386 e UBP86. Base Lanl2dz.

| Cluster | Estado Eletrônico | Energia (a.u.) | E_F | Funcional/Lanl2dz |
|-----------------|-------------------|----------------|------------|-------------------|
| Fe ₂ | $^3\Sigma_g$ | -246,3777566 | δ_g | PBE1PBE |
| | $^5\Sigma_u$ | -246,5610995 | σ_u | |
| | $^7\Delta_u$ | -246,5816597 | δ_g | |
| Co ₂ | $^3\Delta_u$ | -289,824597 | σ_g | |
| | $^5\Delta_g$ | -289,9549276 | π_g | |
| | $^7\Sigma_u$ | -289,8732041 | σ_u | |
| Ni ₂ | $^3\Delta_u$ | -289,824597 | σ_g | |
| | $^5\Delta_g$ | -289,9549276 | π_g | |
| | $^7\Sigma_u$ | -289,8732041 | σ_u | |
| Fe ₂ | $^3\Sigma_g$ | -247,2486061 | π_u | UBP386 |
| | $^5\Sigma_u$ | -247,3964147 | σ_u | |
| | $^7\Delta_u$ | -247,4279435 | δ_g | |
| Co ₂ | $^3\Sigma_u$ | -290,7395913 | σ_g | |
| | $^5\Pi_u$ | -290,8447006 | π_g | |
| | $^7\Sigma_u$ | -290,7811184 | σ_u | |
| Ni ₂ | $^3\Sigma_u$ | -339,3683255 | δ_u | |
| | $^5\Pi_g$ | -339,3412494 | σ_u | |
| | $^7\Sigma_u$ | -339,1137991 | π_u | |
| Fe ₂ | $^3\Delta_u$ | -246,8528322 | π_u | UBP86 |
| | $^5\Sigma_u$ | -246,8773185 | σ_g | |
| | $^7\Sigma_g$ | -246,9120128 | δ_u | |
| Co ₂ | $^3\Sigma_u$ | -290,1997047 | σ_u | |
| | $^5\Sigma_u$ | -290,2350293 | σ_u | |
| | $^7\Sigma_u$ | -290,2207991 | σ_u | |
| Ni ₂ | $^3\Sigma_u$ | -338,7359868 | δ_g | |
| | $^5\Delta_u$ | -338,7053103 | σ_u | |
| | $^7\Sigma_u$ | -338,5636946 | δ_g | |

Analizando-se a tabela 3.8, constatamos que, para o funcional PBE1PBE:

a) Em relação ao Fe_2 , o único estado antiligante é o quinteto. Esse estado interessa ao nosso modelo porque obedece ao critério de Stoner para o ferromagnetismo.

b) Em relação ao Co_2 , o estado tripleto é o único estado ligante. O mais estável é o quinteto. Esse estado interessa ao nosso modelo porque concorda com o critério de Stoner para o ferromagnetismo.

c) Em relação ao Ni_2 , os estados tripleto e quinteto são antiligantes e o septeto é ligante. O mais estável é o tripleto. O quinteto interessa ao nosso modelo.

Para o funcional UB3P86:

a) Com relação ao Fe_2 , os três estados são ligantes, sendo o septeto o mais estável. O estado quinteto não serve para o nosso modelo.

b) Com relação ao Co_2 , os estados de spin quinteto e septeto são antiligantes, enquanto o tripleto é ligante. O quinteto além de atender ao nosso modelo, é o mais estável.

c) Com relação ao Ni_2 , o único estado ligante é o septeto. O tripleto é o mais estável. O quinteto serve para o nosso modelo.

No que se refere ao funcional UBP86:

a) Para o Fe_2 , o único estado antiligante é o septeto, sendo também o mais estável. O quinteto não serve para o nosso modelo.

b) Para o Co_2 , os três estados são antiligantes, sendo o quinteto o mais estável dentre os três. O quinteto em virtude de obedecer ao critério de Stoner para o ferromagnetismo é útil para o nosso modelo.

c) Para o Ni_2 , o único estado antiligante é o quinteto. Esse estado interessa ao nosso modelo porque obedece ao critério de Stoner para o ferromagnetismo. Por outro lado, o mais estável é o tripleto.

Tabela 3.9 Estado eletrônico, energia total e nível de Fermi para os estados tripleto, quinteto e septeto do Fe_2 , Co_2 e Ni_2 com o uso de UHF, CIS e MP4. Base 6-311G(d,p).

| Cluster | Estado Eletrônico | Energia (a.u.) | E_F | Funcional/6-311G(d,p) | |
|---------|-------------------|----------------|------------|-----------------------|-----|
| Fe_2 | $^3\Sigma_g$ | -2523,9068212 | π_u | UHF | |
| | $^5\Sigma_u$ | -2524,4519517 | σ_u | | |
| | $^7\Sigma_g$ | -2524,2244903 | π_u | | |
| | $^3\Delta_u$ | -2762,0097994 | π_u | | |
| Co_2 | $^5\Sigma_u$ | -2762,0682946 | π_u | | |
| | $^7\Sigma_g$ | -2762,5574995 | σ_u | | |
| Ni_2 | $^3\Sigma_u$ | -3013,2944102 | σ_g | | |
| | $^5\Sigma_u$ | -3013,2348689 | π_u | | |
| | $^7\Sigma_u$ | -3013,0106137 | σ_g | | |
| Fe_2 | $^3\Sigma_g$ | -2524,5365714 | π_u | | CIS |
| | $^5\Sigma_u$ | -2524,783131 | σ_u | | |
| | $^7\Sigma_g$ | -2524,9872842 | σ_u | | |
| | $^3\Pi_u$ | -2762,1801605 | σ_g | | |
| Co_2 | $^5\Sigma_g$ | -2762,4184717 | σ_u | | |
| | $^7\Sigma_g$ | -2762,5575001 | σ_u | | |
| Ni_2 | $^3\Sigma_u$ | -3013,8922727 | σ_g | | |
| | $^5\Sigma_u$ | -3013,8789021 | δ_u | | |
| | $^7\Pi_g$ | -3013,6192237 | σ_g | | |
| Fe_2 | $^3\Sigma_g$ | -2524,5517301 | π_u | MP4 | |
| | $^5\Sigma_g$ | -2524,7886334 | σ_u | | |
| | $^7\Sigma_g$ | -2525,0258386 | σ_u | | |
| | $^3\Pi_u$ | -2762,7742788 | σ_g | | |
| Co_2 | $^5\Sigma_g$ | -2762,8820911 | σ_u | | |
| | $^7\Sigma_g$ | -2762,9023305 | σ_u | | |
| Ni_2 | $^3\Sigma_u$ | -3013,2944161 | σ_g | | |
| | $^5\Sigma_u$ | -3013,8671337 | δ_u | | |
| | $^7\Pi_g$ | -3013,6135552 | σ_g | | |

A tabela 3.9 apresenta resultados referentes a cálculos com o método Hartree-Fock. Só que usamos Hartree-Fock irrestrito (UHF).

A aproximação Hartree-Fock (HF) é frequentemente usada como um fundamento para teorias de banda. Porém, essa aproximação não inclui efeitos de correlação eletrônica como faz a metodologia da Teoria do Funcional de densidade (DFT), os métodos de interação de configuração (CI), etc.

A aproximação HF substitui a interação entre os elétrons, a qual é dinâmica, por um potencial médio estático. Uma aproximação superior é a teoria de correlação que consiste em truncar o desacoplamento das funções de Green de ordem mais alta em termos das de ordem mais baixa, uma linha além da utilizada na aproximação HF.

O modelo de Hartree-Fock (HF) faz uso do princípio variacional, e de uma função de onda aproximada, do tipo determinante de Slater, construída a partir de um conjunto de orbitais ortogonais. Obtida a expressão da energia em função desses orbitais, variam-se esses orbitais de uma forma sistemática, até se obter o conjunto de estados monoelétrônicos para o qual $\delta E = 0$ ²²³.

A solução das equações de Hartree-Fock necessita que se especifique a forma dos spins-orbitais. Existem os cálculos para camada fechada e os cálculos para camada aberta.

No formalismo Hartree-Fock restrito camada fechada (RHF) consideram-se sistemas com número par de elétrons. Em cada spin-orbital existem dois elétrons com seus spins em antiparalelo. Isto é, um elétron com spin α (up) e o outro elétron com spin β (down). As equações de HF, em virtude de serem auto-consistentes devem ser resolvidas iterativamente porque o operador de Fock está na dependência das funções de um elétron, necessitamos determinar fazendo-se uso dos operadores de Coulomb e de troca. SCF é o procedimento utilizado para resolver tais equações. Outra maneira de resolver tais equações é pela introdução de um conjunto de funções de base cuja finalidade é transformar as equações diferenciais em um conjunto de equações algébricas que são as equações de Roothaan.

Para cálculos de camada aberta, existe HF restrito (ROHF) e HF irrestrito (UHF). No primeiro caso, com exceção dos elétrons que formam a camada aberta, todos os demais elétrons ocupam duplamente os spins-orbitais. Para o ROHF devemos impor que as funções de onda ROHF devem ser autofunções do operador de spin S^2 e também do operador de spin S_z , e conseqüentemente possuam características espectroscópicas. Salientamos que existe uma

desvantagem, que é o acréscimo de um vínculo a mais no processo variacional e o valor da energia é aumentado.

O UHF faz uso de um conjunto de spins-orbitais irrestrito, o qual permite que as funções espaciais dos elétrons que estão associados aos spins α e β sejam distintas. As equações diferenciais UHF, responsáveis pela definição dos orbitais espaciais, são análogas às do RHF, e poderão ser obtidas de modo semelhante. No UHF, também a introdução de um conjunto de funções de base leva a um sistema de equações algébricas denominadas de equações algébricas de Pople-Nesbet, sendo que elas são resolvidas mais facilmente que o sistema de equações diferenciais no ROHF. Funções de onda UHF, as quais consistem de um único determinante irrestrito, em geral, não são autofunções do operador de spin S^2 . Desse modo, essas funções não representam estados de spin puro e são apenas aproximações para estados dubletos e tripletos, etc. Por outro lado, os valores das energias UHF, estão abaixo das energias ROHF. O cálculo do valor esperado do operador S^2 para a função de onda UHF fornece um parâmetro da contaminação de spin.

Em relação aos cálculos com UHF, a tabela 3.9 informa que:

a) Em relação ao Fe_2 o único estado antiligante é o quinteto, sendo ele o mais estável. Esse estado interessa ao nosso modelo porque obedece ao critério de Stoner para o ferromagnetismo.

b) Em relação ao Co_2 , o estado tripleto e o quinteto são ligantes. Por sua vez, o estado septeto é antiligante, sendo também o mais estável. O estado quinteto não interessa ao nosso modelo.

c) Em relação ao Ni_2 , os três estados são ligantes. Nenhum deles obedece ao critério de Stoner para o ferromagnetismo. O mais estável é o tripleto.

A importância dos efeitos de correlação eletrônica para as propriedades magnéticas foi destacada inicialmente por Wigner e Wolfarth⁸⁷. Em um sistema polieletrônico, o movimento dos elétrons é correlacionado no sentido de que quando um dos elétrons muda de posição, todos os outros elétrons, desse sistema, respondem instantaneamente a esta mudança de posição provocando também alteração nas suas posições de modo que minimize a repulsão eletrônica entre esses elétrons. As interações instantâneas de cada elétron com os outros elétrons são substituídas por um potencial. Esse potencial, tenta representar uma média da interação de um elétron com os outros²²³.

A definição de energia de correlação é a diferença entre a energia exata (E_{exata}) e a energia de Hartree-Fock (E_{HF}).

$$E_{correlação} = E_{exata} - E_{HF} \quad (3.20)$$

Mesmo a energia de correlação sendo uma parcela mínima da energia, é nela que se encontra grande parte da química de uma espécie química. Devido a isso, foi importante o desenvolvimento de métodos capazes de recuperar o máximo possível da correlação. Podemos incluir a correlação eletrônica fazendo-se uso da interação de configurações. O fundamento é diagonalizar o Hamiltoniano de N elétrons em uma base de N funções de um elétron (determinantes de Slater). Isto é, devemos representar a função de onda como sendo uma combinação linear de funções de um elétron.

Desde que a função de base seja completa, poderemos obter a energia do estado fundamental (estado de menor energia), e obter também a energia dos estados ativados desde que levemos em consideração todas as excitações possíveis referentes a esses estados. Portanto,

$$\Psi_{CI} = C_0 \Psi_0 + \sum C_{i \rightarrow a}^a + \sum C_{ij}^{ab} \Psi_{i \rightarrow a} \quad (3.21)$$

De modo simplificado, a equação 3.21, pode ser representada pela equação (3.22).

$$\Psi_{CI} = C_0 |\Psi_0\rangle + C_S |S\rangle + C_D |D\rangle + \dots \quad (3.22)$$

Em que $|S\rangle$ e $|D\rangle$ estão representando os termos referentes às excitações simples e duplas, respectivamente.

Em relação aos cálculos com CIS, a tabela 3.9 informa que:

a) Em relação ao Fe_2 , o estado de spin tripleto é ligante, enquanto os estados de spin quinteto e septeto são antiligantes. Apesar do quinteto não ser o estado energeticamente mais estável, ele enquadra-se em nosso modelo.

b) Em relação ao Co_2 , o estado tripleto é ligante, enquanto que os estados quinteto e septeto são antiligantes. Desse modo o quinteto atende ao nosso modelo apesar do septeto ser energeticamente o estado mais estável dentre os três.

c) Em relação ao Ni_2 , o único estado de spin que é antiligante é o quinteto. Por outro lado, o mais estável em termos de energia é o estado tripleto. O quinteto obedece ao critério de Stoner para o ferromagnetismo e por isso mesmo, é útil para o nosso modelo.

Os métodos de teoria de perturbação de muitos corpos e “coupled cluster” são esquemas perturbativos usados na obtenção da energia de correlação eletrônica²²³. A teoria de perturbação de Rayleigh-Schrödinger (RSPT) é a mais popular. Essa teoria, divide o Hamiltoniano em duas partes. A parte principal é o hamiltoniano-não perturbado, sendo que este contém autofunções conhecidas. A outra parte é denominada perturbação. Esta, é admitida ser diminuta para que a solução exata seja pouco diferente da solução não-pertubada. Escreve-se a energia exata como sendo uma soma de infinitas contribuições. Tais contribuições são nomeadas de ordens de perturbação. Com relação à perturbação, ao supormos ser ela pequena, almeja-se que aconteça convergência da série perturbativa a ponto de serem incluídas apenas as contribuições de ordens mais baixas.

O método de “coupled cluster”²²³, ao tratar um sistema polieletrônico separa-o em vários clusters com poucos elétrons. Deve-se, primeiro, fazer o cálculo das interações intereletrônicas de um mesmo cluster e, em seguida, fazer o cálculo das interações entre diferentes clusters.

Em nossos cálculos, a energia de correlação eletrônica foi também considerada por intermédio da teoria de perturbação de Moller-Plesset até quarta ordem. Devemos ressaltar que, em química quântica, a forma comum de perturbação usa a teoria de perturbação de Rayleigh-Schrödinger (RSPT) com a partição do hamiltoniano eletrônico sugerida por Moller-Plesset.

Em relação aos cálculos com MP4, a tabela 3.9 informa que:

a) Em relação ao Fe_2 , o estado mais estável energeticamente é o septeto além de ser antiligante. Por outro lado, os estados tripleto e quinteto são ligante e antiligante, respectivamente.

b) Em relação ao Co_2 , o estado tripleto é ligante e os estados quinteto e septeto são antiligantes. Este último estado é o mais estável. O quinteto é útil para o nosso modelo porque obedece ao critério de Stoner para o ferromagnetismo.

c) Em relação ao Ni_2 , o único estado antiligante é o quinteto, sendo também o mais estável. Esse estado interessa ao nosso modelo porque obedece ao critério de Stoner para o ferromagnetismo.

Durante alguns anos, uma grande quantidade de esforços tem sido dedicada para investigações teóricas e experimentais empenhando-se para entender a estrutura eletrônica de pequenos clusters de metais de transição, particularmente moléculas diatômicas. Essas moléculas são muito interessantes por elas mesmas e também por serem relevantes para a ciência de superfície e para catálises heterogêneas. Por isso, é essencial adquirir uma profunda compreensão a respeito da estrutura eletrônica desses clusters ao nível atômico e molecular em ordem para calcular e elucidar suas propriedades físicas e químicas²²⁴.

Tanto as investigações teóricas e experimentais, de moléculas de metais de transição, são difíceis de serem realizadas e por isso mesmo dependem mutuamente umas das outras para que as interpretações sejam adequadas. Para elementos com camadas d parcialmente preenchidas, consideráveis complicações surgem na investigação teórica dos clusters por causa do grande número de configurações possíveis, as quais resultam em consequência da degenerescência dos orbitais atômicos do tipo d. Além disso, o grau de incerteza e complexidade aumenta tanto quanto o aumento do número de buracos na camada d, alcançando um máximo quando a camada está cheia pela metade²²⁴. Embora um grande número de estudos experimentais tenham sido realizados, mesmo assim, ainda aparecem problemas experimentais relativos aos dímeros dos metais de transição pertencentes ao terceiro período da tabela periódica dos elementos químicos, porque dados espectroscópicos além de serem raros também são um tanto incertos²²⁵⁻²³⁰. Métodos de espectrometria de massa, em temperatura alta, têm sido usados para estimação das energias de dissociação. Estas dependem de valores das outras constantes espectroscópicas assumidas, tais como, distância de equilíbrio, frequência vibracional e estados eletrônicos falsamente baixos²²⁵⁻²²⁸.

Investigações teóricas da configuração eletrônica do estado fundamental da molécula Fe_2 tem direcionado para conclusões um tanto conflitantes dependendo do método usado²²⁴.

Apesar das tabelas 3.2 a 3.9 mostrarem o estado fundamental de cada cluster com relação a cada funcional usado em nossos cálculos e além de já termos nos referido aos mesmos, mesmo assim, ainda damos aqui mais informações. No estudo que realizamos para o cluster Fe_2 , encontramos o estado eletrônico fundamental $^5\Delta_u$ usando UB3LYP/6-311G(d,p) com quebra de simetria (tabela 3.2) e UB3LYP/Lanlmb sem quebra de simetria (tabela 3.4).

Encontramos o estado eletrônico fundamental ${}^7\Delta_u$ usando UBLYP/6-311G(d,p) (tabela 3.2), UB3P86/Lan12dz, PBE1PBE/Lan12dz (tabela 3.8) e LSDA/6-311G(d,p) (tabela 3.5), todos sem quebra de simetria. Encontramos o estado eletrônico fundamental ${}^7\Sigma_u$ usando UB3LYP/6-311G(d,p) (tabela 3.2) e UBLYP/Lan12dz (tabela 3.7). Também encontramos o estado eletrônico fundamental ${}^5\Sigma_u$ usando UB3LYP/Lan1dz, UBLYP/6-311G(d,p) com quebra de simetria e UHF/6-311G(d,p). O estado eletrônico fundamental ${}^7\Sigma_g$ foi encontrado quando usamos UBHLYP/Lan12dz, UBP86/Lan12dz, CIS/6-311G(d,p) e MP4/6-311G(d,p). Usando UBHLYP/6-311G(d,p) (tabela 3.2) e UB3P86/Lan1mb (tabela 3.6) encontramos o estado eletrônico fundamental ${}^5\Sigma_g$. Encontramos o estado eletrônico ${}^3\Sigma_g$ usando LSDA/Lan1mb (tabela 3.6). Por último, encontramos estado eletrônico fundamental ${}^5\Pi_g$ quando usamos UB3P86/6-311G(d,p) (tabela 3.5).

Pavão²³¹ e colaboradores realizaram cálculos Hartree-Fock *ab initio* para o estado de spin quinteto do cluster Fe_2 . Mostraram que esse estado descreve bem o magnetismo do cluster Fe_2 , estando o mesmo de acordo com a teoria da ressonância não-sincronizada de Pauling¹³⁵, para quem as ressonâncias não-sincronizadas de ligações covalentes estabilizam o cristal e explicam sua condutividade elétrica. A energia que estabiliza o metal pode ser tomada como proporcional ao número de estruturas ressonantes não-sincronizadas por átomo. O estado de spin quinteto do Fe_2 é estabilizado por ressonâncias não-sincronizadas das ligações covalentes envolvendo os átomos do cristal. O modelo de cluster que Pavão e seus colaboradores utilizaram para descrever o ferromagnetismo no Fe_2 , conduziu o estado eletrônico ${}^5\Delta$ em que cada átomo colabora com um elétron para a formação da banda 4s. Entretanto, no átomo isolado, são dois elétrons presentes no subnível 4s. Por sua vez, os elétrons 3d em virtude de conservarem-se consideravelmente localizados, mantêm bastante o seu caráter atômico.

A molécula Fe_2 tem sido bastante estudada por experimentais e teóricos. Absorção de raio-X tem sido utilizado na obtenção do comprimento da ligação $Fe-Fe$. O comprimento da ligação $Fe-Fe$, em uma matriz néon em função da concentração de Ferro, tem sido dimensionado usando a absorção de raios-X da estrutura fina aproximada (EXAFS)²³². Um comprimento de ligação Fe_2 de $2,02 \pm 0,02$ Å tem sido deduzido através do valor determinado para as concentrações baixíssimas de Fe. Espectroscopia de fotoelétrons é utilizada na obtenção de frequência vibracionais (ω_e). Através de espectroscopia Raman em matrizes de gases nobres, a frequência vibracional, ω_e , tem acusado um valor de $299,6$ cm⁻¹. Em

espectroscopia de fotoelétron a frequência vibracional para o Fe_2 é $300 \pm 15 \text{ cm}^{-1}$, o que está em excelente acordo com o valor da ressonância Raman²³³. Por outro lado, os teóricos têm utilizado diferentes métodos com a finalidade de obter o estado fundamental, as propriedades magnéticas, as propriedades espectroscópicas, a afinidade eletrônica, os parâmetros hiperfinos, a energia total e a distância interatômica da molécula no seu estado isolado. Normalmente suas investigações culminam no estado septeto.

Harris e Jones²³⁴ realizaram o primeiro cálculo não-empírico para o Fe_2 . Eles usaram o funcional LDA, obtendo um estado eletrônico fundamental ${}^7\Delta_u$ que apresentou um momento magnético igual a $3,0 \mu_B$ por átomo, comprimento de ligação de equilíbrio (Re) igual a 2,09 angstrom.

Tatewaki e seus colaboradores^{235, 236} realizaram cálculos de interação de configuração de multireferência no Fe_2 , e concluíram que seu estado fundamental é ${}^7\Delta_u$. Shim e Gingerich²³⁷ estudaram Fe_2 usando uma interação de configuração de valência aproximada que não é responsável por uma fração significativa da correlação do elétron. O modelo deles tem uma ligação $4s-4s$ formada entre dois átomos de Ferro 5F ($3d^74s$), e uma multiplicidade muito densa de estados surgindo através de diferentes ocupações dos orbitais d. Eles encontraram ${}^7\Delta_u$ para o estado fundamental do Fe_2 .

Bauschlicher e Ricca²³⁸ realizaram cálculos MRCI (Multireference Configuration Interaction) e CASPT2 (Complete Active Space Second- Order Perturbation Theory) para as moléculas de Fe_2 e Fe_2^- . Segundo eles, o estado fundamental de Fe_2 é ${}^7\Delta_u$, derivado da configuração $3d^{14}4\sigma_g^2$ e o estado fundamental de Fe_2^- é ${}^8\Sigma_u^-$ derivado de $3d^{13}4\sigma_g^24\sigma_u^2$.

Para o cluster Co_2 encontramos o estado eletrônico fundamental ${}^5\Pi_u$ quando usamos UB3LYP/6-311G(d,p) (tabela 3.2) e UB3P86/Lan12dz (tabela 3.8). Encontramos o estado eletrônico fundamental ${}^5\Sigma_u$ quando usamos LSDA/6-311G(d,p) (tabela 3.5), UBLYP/6-311G(d,p) com quebra de simetria (tabela 3.3), UB3LYP/6-311G(d,p) com quebra de simetria (tabela 3.3), UB3LYP/Lan12dz (tabela 3.7), UBLYP/Lan12dz (tabela 3.7), UB3P86/Lan12dz (tabela 3.8), UBLYP/Lan1mb (tabela 3.4), UBHLYP/Lan1mb (tabela 3.4). Encontramos o estado eletrônico fundamental ${}^3\Sigma_u$ usando LSDA/Lan1mb (tabela 3.6) e UBHLYP/Lan12dz (tabela 3.7). ${}^7\Sigma_u$ foi o estado eletrônico fundamental que encontramos quando usamos UBLYP/6-311G(d,p) (tabela 3.2) e UBHLYP/6-311G(d,p) com quebra de simetria (tabela 3.3). ${}^5\Sigma_g$ foi o estado eletrônico fundamental que encontramos quando usamos UBHLYP/6-

311G(d,p) sem quebra de simetria (tabela 3.2). ${}^7\Sigma_g$ foi o estado eletrônico fundamental que encontramos ao usarmos CIS/6-311G(d,p), UHF/6-311G(d,p) e MP4/6-311G(d,p), resultados todos encontrados na tabela 3.9. Encontramos o estado eletrônico fundamental ${}^3\Sigma_g$ ao usarmos UB3P86/Lanlmb e UBP86/Lanlmb todos na tabela 3.6. Também encontramos o estado eletrônico fundamental ${}^7\Delta_u$ fazendo uso de UB3P86/6-311G(d,p) (tabela 3.5) e UB3LYP/Lanl1mb (tabela 3.4). O uso do funcional PBE1PBE nos possibilitou encontrar o estado eletrônico fundamental ${}^5\Delta_g$ (tabela 3.8).

Barden²³⁹ e seus colaboradores, no ano 2000, afirmaram que “o dímero cobalto é a molécula menos entendida, assim como o seu estado eletrônico fundamental não é experimentalmente conhecido”. Recentemente, em 2006, Qing-Min Ma²⁴⁰ e seus colaboradores afirmaram que “tanto em experimentos como na teoria, a determinação do estado fundamental do dímero Co_2 tem sido objeto de muita controvérsia”. Eles estudaram clusters de Co_n ($n = 2-13$) usando métodos de primeiros princípios baseados na teoria do funcional de densidade. Seus cálculos mostraram que o spin total é $S = 2$. Shim e Gingerich²³⁵, fizeram otimização de orbitais com HF/(8s, 6p, 3d) e ao realizaram cálculos computacionais de interação de configuração (CI) com 1084 determinantes para constatar o ordenamento relativo dos estados eletrônicos, encontraram o estado fundamental ${}^5\Sigma_g^+$ com uma ocupação orbital natural aproximada de [caroço] $(3d \sigma_g)^{2,00} (3d \pi_u)^{3,09} (3d \delta_g)^{3,02} (3d \delta_u^*)^{2,98} (3d \pi_g^*)^{2,91} \times (3d \sigma_u^*)^{2,00} (4s \sigma_g)^{1,94} (4s \sigma_u^*)^{0,06}$. A ocupação de Shim e Gingerich poderia ser verificada pelo UHF, mas nenhum funcional DFT poderia ser convergido para essa ocupação. Em seus cálculos, eles usaram $r_e = 2,56 \text{ \AA}$ e $\omega_e = 162 \text{ cm}^{-1}$. Barden²³⁹ e seus colaboradores, ao realizarem cálculos DFT para o Co_2 , observaram considerável discordância entre os funcionais usados assim como para a ocupação do estado fundamental. Também observaram que ao usarem LSDA, um funcional que fica a desejar, encontraram o estado fundamental ${}^5\Delta_g$. Hong-Jun Fan, Chun-Wan Liu e Meng-Sheng Liao²⁴¹, usaram o relativístico método do funcional de densidade de Amsterdam. Eles encontraram um estado fundamental com $S = 2$, para o cluster Co_2 , com um comprimento de ligação de $3,86 a_0$. Eles também encontraram um estado $S = 3$ ($r = 3,96 a_0$) e um estado $S = 1$ ($r = 3,84 a_0$).

Para o cluster Ni_2 , encontramos o estado fundamental ${}^5\Pi_g$ quando usamos UB3LYP/6-311G(d,p) sem quebra de simetria (tabela 3.2), UBLYP/6-311G(d,p) (tabela 3.2), UB3P86/6-311G(d,p) (tabela 3.5) e UBP86/6-311G(d,p) (tabela 3.5). Encontramos o estado fundamental

$^3\Sigma_u$ usando UB3LYP/Lan12dz (tabela 3.7), UBHLYP/Lan12dz (tabela 3.7), UB3P86/Lan12dz (tabela 3.8), UBP86/Lan12dz (tabela 3.8), UBLYP/Lan11mb (tabela 3.4), UBHLYP/Lan11mb (tabela 3.4), UB3P86/Lan1mb (tabela 3.6), UBP86/Lan11mb (tabela 3.6), LSDA/Lan11mb (tabela 3.6), UB3LYP/6-311G(d,p) com quebra de simetria (tabela 3.3), UBHLYP/6-311G(d,p) (tabela 3.2), UHF/6-311G(d,p) (tabela 3.9) e CIS/6-311G(d,p) (tabela 3.9). Encontramos o estado fundamental $^5\Sigma_u$ ao usarmos MP4/6-311G(d,p) (tabela 3.9). O estado fundamental $^3\Delta_u$ foi encontrado ao usarmos LSDA/Lan12dz. O estado fundamental $^3\Delta_g$ foi encontrado quando usamos UBLYP/Lan12dz (tabela 3.7) sem quebra de simetria e UBLYP/6-311G(d,p) com quebra de simetria (tabela 3.3). Por último, encontramos o estado fundamental $^5\Delta_g$ ao usarmos PBE1PBE/Lan12dz (tabela 3.8).

O estado fundamental do Ni_2 tem sido uma matéria de considerável debate. A multiplicidade de estados dentro dos limites de 0,84 eV do estado fundamental consiste de algumas das semelhanças dentre as 59 configurações eletrônicas distintas, dentre as quais 41 são degeneradas²⁴². Um trabalho experimental²⁴³ relata que o estado fundamental do níquel seria $^3\Gamma_u$ ou $^3\Gamma_g$, apesar dos estados eletrônicos $^3\Sigma_u^+$, $^3\Sigma_g^-$, $^1\Sigma_g^+$ e $^1\Sigma_u^-$ serem extremamente próximos em energia. Por outro lado, alguns trabalhos teóricos dividem-se entre $^1\Sigma_g^+$ e $^3\Sigma_g^-$ como sendo os estados eletrônicos fundamentais do Ni_2 . Barden²³⁹ e seus colaboradores optaram por $^1\Sigma_g^+$, enquanto Bauschlicher²⁴⁴ e seus colaboradores optaram por $^3\Sigma_g^-$.

Nos cristais metálicos de *Fe*, *Co* e *Ni* cada átomo está envolvido por 8, 12 e 12 átomos vizinhos, respectivamente. O número de estruturas ressonantes por átomo responsável na estabilidade do metal é proporcional ao quadrado do número de ligantes, L^2 . Com relação ao *Co*, Pauling¹³⁵ mencionou que o mesmo sofre hibridização. O cobalto passa do estado normal, cuja configuração na sua camada de valência é $3d^74s^2$ para o estado ativado $3d^54s^14p^3$ e assim apresentaria nove elétrons desemparelhados os quais poderão participar na formação de no máximo nove ligações covalentes. Com relação ao *Ni*, ele admitiu, também, um estado ativado. Em virtude das propriedades magnéticas desses três metais mostrarem claramente que as ligações envolvem uma interação maior de elétrons, segundo Pauling existe uma participação de elétrons s por átomo, que para o ferro é de 0,22 elétrons, para o cobalto é de 0,71 elétrons enquanto que para o níquel é de 0,61 elétrons. Desse modo, podemos salientar que para ferro, cobalto e níquel um maior número de orbitais envolvidos nas interações de cada um desses metais irá contribuir para aumentar a estabilidade do cristal através do surgimento de um maior número de estruturas ressonantes não-sincronizadas.

3.3 Saturação dos clusters Fe_2 , Co_2 e Ni_2 com átomos de hidrogênio – método da abordagem do átomo ligado.

O objetivo específico do item 3.3 é determinar o estado eletrônico, a energia total e o nível de Fermi para os estados de spin tripleto, quinteto e septeto dos clusters diatômicos Fe_2 , Co_2 e Ni_2 , com saturação com átomos de hidrogênio, com os funcionais de densidade, métodos e funções de base já descritos nessa tese.

Em virtude de estarmos fazendo uso de clusters, os quais representam cristais periódicos, sabemos que as fronteiras de ligações covalentes apresentam valências insatisfeitas. Para revestir a região das fronteiras de ligações covalentes, podemos fazer uso de três métodos:

- Abordagem de átomo ligado.
- Uso pseudo-átomos.
- Uso de um átomo de fronteira com orbitais localizados congelados.

A abordagem de átomo ligado, além de ser o método mais simples para resolver o problema de fronteira, é o mais executado. Um átomo de hidrogênio é usado para preencher ou passivar as valências livres da região que sofreu truncamento. Por outro lado, sabemos que átomos de hidrogênio não têm condições de representar plenamente o ambiente eletrônico daqueles átomos que foram substituídos por eles, podendo até mesmo introduzir distorções na função de onda do sistema.

O uso de pseudo-átomos é o método em que o potencial efetivo do caroço substitui um átomo de fronteira. (ECP-effective core potentials).

O uso de um átomo de fronteira com orbitais localizados congelados é um método mais fundamental, mais complexo em que os orbitais localizados congelados são obtidos através do uso de diferentes esquemas.

Utilizamos em nossos cálculos o método da abordagem de átomo ligado. Saturamos os clusters Fe_2 , Co_2 e Ni_2 com átomos de hidrogênio. Com esse procedimento, estaremos evitando ligações “flutuantes” e evitando, também, que os elétrons dessas ligações “flutuantes” sejam injetados para o interior do seu cluster. Poderemos, dessa forma, tentar melhorar o cálculo.

As tabelas 3.10 a 3.12 apresentam as coordenadas, em angstrom, dos clusters Fe_2H_{14} , Co_2H_6 e Ni_2H_8 , respectivamente. Por outro lado, a tabela 3.13 apresenta os resultados dos cálculos realizados para esses clusters usando-se os funcionais de densidade UB3LYP,

UBLYP e UBHLYP. A função de base utilizada foi 6-311G (d,p). Devemos lembrar que o estado quinteto sendo antiligante, isto é, σ_u , π_g ou δ_g é interessante para o nosso modelo. A tabela 3.13 mostra que o estado de spin quinteto está de acordo com o critério de Stoner para o ferromagnetismo. No nível de Fermi, os orbitais que aparecem entre parêntesis é como se fossem análogos dos que não estão dentro dos parêntesis.

Para o cluster Fe_2H_{14} trabalhamos com as coordenadas indicadas na tabela 3.10.

Tabela 3.10 Coordenadas do Cluster Fe_2H_{14} em angstrom

| Z-Matrix orientation: | | | | | | |
|-----------------------|---------------|-------------|-------------------------|-----------|-----------|--|
| Center Number | Atomic Number | Atomic Type | Coordinates (Angstroms) | | | |
| | | | X | Y | Z | |
| 1 | 26 | 0 | 1.241150 | 0.000000 | 0.000000 | |
| 2 | 26 | 0 | -1.241150 | 0.000000 | 0.000000 | |
| 3 | 1 | 0 | 0.000000 | 1.241150 | -1.241150 | |
| 4 | 1 | 0 | 0.000000 | -1.241150 | -1.241150 | |
| 5 | 1 | 0 | 0.000000 | -1.241150 | 1.241150 | |
| 6 | 1 | 0 | 0.000000 | 1.241150 | 1.241150 | |
| 7 | 1 | 0 | 2.482300 | 1.241150 | -1.241150 | |
| 8 | 1 | 0 | 2.482300 | -1.241150 | -1.241150 | |
| 9 | 1 | 0 | 2.482300 | -1.241150 | 1.241150 | |
| 10 | 1 | 0 | 2.482300 | 1.241150 | 1.241150 | |
| 11 | 1 | 0 | -2.482300 | 1.241150 | -1.241150 | |
| 12 | 1 | 0 | -2.482300 | -1.241150 | -1.241150 | |
| 13 | 1 | 0 | -2.482300 | -1.241150 | 1.241150 | |
| 14 | 1 | 0 | -2.482300 | 1.241150 | 1.241150 | |
| 15 | 1 | 0 | 0.000000 | -1.210000 | 1.210000 | |
| 16 | 1 | 0 | 0.000000 | 1.210000 | -1.210000 | |

Para o cluster Co_2H_6 trabalhamos com as coordenadas indicadas na tabela 3.11.

Tabela 3.11 Coordenadas do Cluster Co_2H_6 em angstrom

| Z-Matrix orientation: | | | | | | |
|-----------------------|---------------|-------------|-------------------------|-----------|-----------|--|
| Center Number | Atomic Number | Atomic Type | Coordinates (Angstroms) | | | |
| | | | X | Y | Z | |
| 1 | 27 | 0 | 0.000000 | 0.000000 | 1.250000 | |
| 2 | 27 | 0 | 0.000000 | 0.000000 | -1.250000 | |
| 3 | 1 | 0 | 0.000000 | 1.300000 | 1.250000 | |
| 4 | 1 | 0 | 0.000000 | 1.300000 | -1.250000 | |
| 5 | 1 | 0 | 0.000000 | 0.000000 | 1.400000 | |
| 6 | 1 | 0 | 0.000000 | 0.000000 | -1.400000 | |
| 7 | 1 | 0 | 0.000000 | -1.300000 | 1.250000 | |
| 8 | 1 | 0 | 0.000000 | -1.300000 | -1.250000 | |

Para o cluster Ni_2H_8 trabalhamos com as coordenadas indicadas na tabela 3.12.

Tabela 3.12 Cluster Ni_2H_8 com as coordenadas em angstrom

Z-Matrix orientation:

| Center Number | Atomic Number | Atomic Type | Coordinates (Angstroms) | | |
|------------------|------------------|----------------|-------------------------|-----------|-----------|
| | | | X | Y | Z |
| 1 | 28 | 0 | 1.245800 | 0.000000 | 0.000000 |
| 2 | 28 | 0 | -1.245800 | 0.000000 | 0.000000 |
| 3 | 1 | 0 | 1.245800 | 1.245800 | 1.245800 |
| 4 | 1 | 0 | 1.245800 | 1.245800 | -1.245800 |
| 5 | 1 | 0 | 1.245800 | -1.245800 | -1.245800 |
| 6 | 1 | 0 | 1.245800 | -1.245800 | 1.245800 |
| 7 | 1 | 0 | -1.245800 | 1.245800 | 1.245800 |
| 8 | 1 | 0 | -1.245800 | 1.245800 | -1.245800 |
| 9 | 1 | 0 | -1.245800 | -1.245800 | -1.245800 |
| 10 | 1 | 0 | -1.245800 | -1.245800 | 1.245800 |

Tabela 3.13 Estado eletrônico, energia total e nível de Fermi para os estados tripleto, quinteto e septeto do Fe_2H_{14} , Co_2H_6 e Ni_2H_8 . Funcionais UB3LYP, UBLYP e UBHLYP e base 6-311G(d,p).

| Cluster | Estado Eletrônico | Energia (a.u.) | E_F | Funcional/6-311G(d,p) |
|----------------------------|-------------------|----------------|---------------------------|-----------------------|
| Fe_2H_{14} | $^3\text{B}_{1u}$ | -31,7040931 | $A_g(\sigma_g)$ | UB3LYP |
| | $^5\text{A}_u$ | -31,49223554 | $\text{B}_{1g}(\pi_g)$ | |
| | $^7\text{B}_{1g}$ | -31,445283 | $\text{B}_{1g}(\delta_g)$ | |
| Co_2H_6 | $^3\text{B}_{3g}$ | -22,3158732 | $A_g(\delta_g)$ | |
| | $^5\text{A}_g$ | -22,3707189 | $\text{B}_{1u}(\sigma_u)$ | |
| | $^7\text{B}_{1u}$ | -21,9888326 | $A_g(\sigma_u)$ | |
| Ni_2H_8 | $^3\text{B}_{3g}$ | -85,3402297 | $\text{B}_{1u}(\sigma_u)$ | |
| | $^5\text{A}_{1g}$ | -85,3569787 | $A_{2u}(\sigma_u)$ | |
| | $^7\text{B}_{2u}$ | -85,2978549 | $\text{B}_{1g}(\delta_g)$ | |
| Fe_2H_{14} | $^3\text{B}_{1u}$ | -31,9563976 | $A_g(\sigma_g)$ | UBLYP |
| | $^5\text{A}_u$ | -31,8923149 | $\text{B}_{1g}(\pi_g)$ | |
| | $^7\text{B}_{1g}$ | -31,8875983 | $\text{B}_{1g}(\pi_g)$ | |
| Co_2H_6 | $^3\text{B}_{3g}$ | -22,8225332 | $\text{B}_{1u}(\sigma_u)$ | |
| | $^5\text{A}_g$ | -22,8443329 | $\text{B}_{1u}(\sigma_u)$ | |
| | $^7\text{B}_{1u}$ | -22,4544679 | $A_g(\sigma_u)$ | |
| Ni_2H_8 | $^3\text{A}_{1g}$ | -85,8461355 | $A_{2u}(\sigma_u)$ | |
| | $^5\text{A}_{1g}$ | -85,8409686 | $A_{2u}(\sigma_u)$ | |
| | $^7\text{B}_{2u}$ | -85,8095746 | $\text{B}_{1g}(\delta_g)$ | |
| Fe_2H_{14} | $^3\text{B}_{1g}$ | -30,8114899 | $\text{B}_{3u}(\sigma_u)$ | UBHLYP |
| | $^5\text{A}_u$ | -30,6988978 | $\text{B}_{1g}(\pi_g)$ | |
| | $^7\text{B}_{1g}$ | -30,6316976 | $\text{B}_{1g}(\delta_g)$ | |
| Co_2H_6 | $^3\text{B}_{3g}$ | -21,2180833 | $A_g(\delta_g)$ | |
| | $^5\text{A}_g$ | -21,3248797 | $\text{B}_{1u}(\sigma_u)$ | |
| | $^7\text{B}_{1u}$ | -20,9652175 | $A_g(\sigma_u)$ | |
| Ni_2H_8 | $^3\text{A}_{1g}$ | -84,2329263 | $A_{2u}(\sigma_u)$ | |
| | $^5\text{A}_{1g}$ | -84,2897609 | $A_{2u}(\sigma_u)$ | |
| | $^7\text{B}_{2u}$ | -84,161712 | $\text{B}_{1g}(\delta_g)$ | |

Para o Fe_2H_{14} , no que se refere ao funcional:

- UB3LYP- Os estados de spin tripleto e septeto são ligantes, enquanto o estado quinteto é antiligante. O estado mais estável é o tripleto. O estado quinteto serve para o nosso modelo.
- UBLYP- O estado tripleto é o mais estável e é ligante, enquanto os estados quinteto e septeto são antiligantes. O estado quinteto é útil para o nosso modelo.
- UBHLYP- Os estados tripleto e quinteto são antiligantes, enquanto o septeto é ligante. O mais estável é o estado tripleto. O estado quinteto serve para o nosso modelo.

Para o Co_2H_6 , no que se refere ao funcional:

- UB3LYP- O estado tripleto é ligante, enquanto os estados quinteto e septeto são antiligantes. O estado mais estável é o septeto O estado quinteto atende ao nosso modelo.
- UBLYP- Os três estados são antiligantes, sendo o quinteto o mais estável. Esse estado é útil para o nosso modelo.
- UBHLYP- Os estados tripleto é ligante, enquanto o quinteto e o septeto são antiligantes. O mais estável é o estado septeto. O estado quinteto enquadra-se em nosso modelo.

Para o Ni_2H_8 , no que se refere ao funcional:

- UB3LYP- Os estados tripleto e quinteto são antiligantes, enquanto o estado septeto é ligante. O estado mais estável é o quinteto e ele atende ao nosso modelo.
- UBLYP- Os estados tripleto e quinteto são antiligantes, enquanto o septeto é ligante. Sendo o primeiro estado o mais estável. O quinteto estado está de acordo com o nosso modelo.
- UBHLYP- Os dois primeiros estados são antiligantes. Por outro lado o septeto é antiligante e também o mais estável. O estado quinteto condiz com o nosso modelo.

3.4 Larguras de Bandas, Desdobramentos de spin magnético e diagramas de energia

O objetivo específico do item 3.4 é calcular a largura da banda d, o desdobramento de spin e a profundidade da banda s para o estado de spin quinteto dos clusters diatômicos Fe₂, Co₂ e Ni₂, sem saturação e com saturação com átomos de hidrogênio, utilizando-se os funcionais de densidade e os métodos com as funções de bases já descritos nessa tese.

O fator chave no entendimento dos metais de transição 3d é a natureza peculiar de suas estruturas de bandas eletrônicas²⁴⁵. As bandas de valência podem ter sua origem considerada através de aproximadamente degeneração dos níveis atômicos 3d e 4s. Esses níveis tem grandes diferenças nas suas distribuições espaciais, com os elétrons 4s estendendo-se consideravelmente além do valor médio do raio da camada 3d. Portanto, as bandas de valências dos metais de transição 3d são de dois tipos distintos, uma banda larga predominantemente de caráter 4s assemelhando-se as bandas de valências de metais simples, e um conjunto de estreitas, mas correlacionadas bandas d²⁴⁵. Aos elétrons s está creditada a origem primária de ligação em metais²⁴⁶. Nestes, as estreitas bandas d dão ascensão a fenômenos como o ferromagnetismo²⁴⁷.

A determinação correta das dispersões das bandas de energia e do exchange splitting magnético, para o elétron itinerante em ferromagnetos, como é o caso de, *Fe*, *Co* e Ni²⁴⁸⁻²⁶⁷, tem sido um objetivo a ser alcançado e isso já vem de muito tempo sendo buscado pelos pesquisadores. Dispersões de bandas de energia $E(\mathbf{k})$ e desdobramento de spin magnético são fundamentais para a compreensão de várias propriedades físicas envolvendo estrutura eletrônica da banda d, ferromagnetismo do elétron- itinerante-coletivo e superfícies de metal de transição. Exchange splitting magnético dependente da temperatura e dispersões de bandas de energia foram determinadas para o *Ni*, *Fe* e *Co*. Contudo, essas propriedades, ainda permanecem inconclusivas ou ausentes apesar de vários estudos de fotoemissão de ângulo resolvido²⁶⁸⁻²⁷¹ e outros estudos de fotoemissão de raios x e de ultravioleta²⁷².

É essencialmente necessário que, nesta seção, ricos comentários sejam feitos a respeito de bandas de energia e de exchange splitting, em virtude de termos trabalhado com essas propriedades para o *Fe*, *Co* e *Ni*, em nossos cálculos computacionais .

O estudo das bandas de energia dos metais de transição *Fe*, *Co* e *Ni*, bem como o estudo das intensidades das interações elétron-elétron que estão relacionados com as larguras dessas bandas, são de fundamental importância.

Um átomo de sódio cujo número atômico é igual a 11, apresenta no seu estado de menor energia, chamado estado fundamental, configuração eletrônica $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$. Ao colocarmos dois átomos de sódio que estavam isolados, próximo um do outro, os mesmos passarão a constituir um único sistema, no qual os níveis de energia do primeiro átomo serão perturbados levemente pelos níveis de energia do segundo átomo, e vice e versa. Em virtude dos dois átomos de sódio constituírem um único sistema, duplicará a capacidade de locação de elétrons por parte dos níveis. À medida que aproximamos um número maior de átomos de sódio entre si, ocorrerá um número cada vez maior de níveis mais próximos uns dos outros formando várias bandas de energia aproximadamente contínuas. Assim, no caso do sódio, existirá a banda 1s, a banda 2s, a banda 2p e a banda 3s. Portanto, o sódio apresenta quatro bandas de energia, onde cada uma delas corresponde a um estado orbital. O número de estados em uma banda de energia depende do valor do número quântico orbital, l , e pode ser calculado através da expressão $(4l + 2)N$. Em que $l = 0,1,2,3,\dots(n-1)$. Desse modo, as bandas 1s, 2s, 2p e 3s do sódio, possuem $2N$ estados, $2N$ estados, $6N$ estados e $2N$ estados, respectivamente. A figura 3.4 mostra a formação de bandas em sólidos^{273, 274} partindo-se de seus orbitais atômicos.

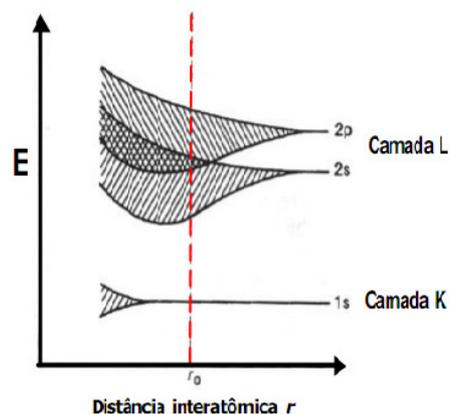


Figura 3.4 Formação de bandas em sólidos^{273, 274}

Mott e Slater²⁷⁵ usaram um modelo de banda como base para discussões qualitativas dos metais de transição como uma classe. Dois tipos de bandas foram empregadas nesse modelo, nominalmente, uma banda larga de elétrons de valência de baixa densidade, a qual

surge através dos estados atômicos s e p, e uma banda estreita de elétrons d de alta densidade. Esse esquema de níveis ocorre em cobre e também em outros metais de transição tais como *Fe*, *Co* e *Ni*. A diferença essencial entre o cobre e os outros metais de transição é que a banda d não está completamente preenchida nesses últimos. Os níveis d encontram-se, de tal modo, juntos aos níveis s que configurações semelhantes como $3d^{10} 4s$ e $3d^9 4s^2$ nos átomos livres são cerca de $1 \frac{1}{2}$ eV em partes. Quando os átomos estão juntos, os níveis s e d desdobram-se de dentro para fora sobrepondo-se em bandas. Naturalmente, a banda de elétrons d é muito mais estreita do que a banda s-p porque os elétrons d estão parcialmente, em parte, protegidos pelos outros²⁷⁵.

Krutter²⁷⁶, fez a primeira investigação referente à banda d ao aplicar o método celular para o cobre. Esse método foi introduzido e aplicado por Wigner e Seitz para o mais baixo estado de energia do elétron de condução em uma rede de sódio e para a sua correspondente função de onda. Slater estendeu suas idéias para o cálculo de estados de energia mais alta e funções de onda em uma rede cúbica de corpo centrado e, em particular, para os estados mais altos de sódio. Por sua vez, Krutter, estendeu as idéias de Wigner, Seitz e Slater para uma rede cúbica de face centrada. Ao computar as bandas s-p, ele assumiu que o campo dentro de cada célula é aquele do íon cuproso (Cu^+) e quando computou a banda d, ele usou um campo obtido através da configuração $3d^9 4s$ das funções de onda atômicas de Hartree para o cobre²⁷⁶.

Slater usou o sistema de nível que foi aplicado por Krutter para o cobre, para discutir alguns detalhes das ligas dos metais do grupo do ferro, assumindo que as posições relativas das bandas d e s-p não mudam muito através do grupo do ferro. A relação do comportamento ferromagnético de ferro, cobalto e níquel para a estrutura eletrônica de suas bandas de energia têm sido discutido por Slater em uma série de artigos. Existem dificuldades não superadas na formulação de uma completa teoria de ferromagnetismo, mas certamente características gerais podem ser discutidas em termos do presente modelo²⁷⁷.

Em seu artigo original, Slater usou somente oito funções de onda atômicas e satisfaz condições limites nos centros de apenas oito faces do poliedro atômico. A dificuldade em aplicar seus resultados para um metal de transição é que, nas oito funções, ele incluiu apenas três das cinco funções d. Desde que os metais de transição possuem uma camada d parcialmente preenchida no átomo livre todas as bandas d podem estar parcialmente ocupadas no metal, e portanto se somente três funções d estão incluídas, o quadro da banda pode está

completamente inexato. O método de Slater tem sido estendido para incluir condições limites em todas as quatorze faces do poliedro atômico²⁷⁸.

O modelo de ferromagnetismo devido a Stoner, Wolfarth e Slater²⁷⁹⁻²⁸¹, caracteriza bandas polarizadas de spin, $E_n(\mathbf{k})$, as quais estão divididas pelas energias, $\Delta E_n(\mathbf{k})$, devido as interações de exchange. ΔE é uma função do vetor de onda \mathbf{k} e banda de índice n , mas ele tem sido usualmente tratado como uma constante para as bandas derivadas-d e é designada igual a zero para bandas derivadas-sp. Estimativas para o valor médio do desdobramento de exchange das bandas d, ΔE , são cerca de 0,4 eV em *Ni*, 1,1 eV em *Co* e 1,7 em *Fe*²⁸². Através de cálculos de estrutura de bandas de ferro ferromagnético, Tawil e Callaway, obtiveram o exchange splitting $E_n(\mathbf{k})$ auto-consistentemente, usando um campo Hartree- Fock médio que é diferente para as duas direções do spin do elétron. Esses cálculos, de modo satisfatório, reproduziram os momentos de saturação observados²⁸³.

Os sólidos podem apresentar, a zero Kelvin, quatro tipos de estruturas de bandas de energia, as quais são:

- a) condutor metálico com a banda de condução parcialmente ocupada;
- b) condutor metálico com superposição da banda de valência, totalmente preenchida, com a banda de condução vazia;
- c) isolante (polímeros e a maioria dos materiais cerâmicos).
- d) semi-condutor (*Si*, *Ge*, *GaP*, *GaAs* e *InSb*). Eles apresentam a banda de valência preenchida e a banda de condução vazia²⁸⁴.

O primeiro tipo de estrutura corresponde a metais, como por exemplo, os metais localizados nos grupos 1 e 11 da tabela periódica. O segundo tipo de estrutura, exemplifica os metais dos grupos 2 e 12 da tabela periódica. Tomemos por exemplo, o metal alcalino terroso magnésio. Ele apresenta a banda de valência 3s, totalmente preenchida, superposta com a banda de condução 2p, totalmente vazia. Para o primeiro e segundo tipo de estruturas, que são cristais metálicos, o nível de Fermi, a zero Kelvin, está localizado no meio da banda de condução. Nos cristais semicondutores, a zero Kelvin, todos os seus elétrons encontram-se localizados abaixo do nível de Fermi (E_F), estando este localizado em uma banda de energia proibida a qual encontra-se situada entre a banda de condução e a banda de valência, que são duas bandas de energias permitidas. Em um isolante, a largura da banda de energia proibida – “energy band gap”- é bem maior que para um semicondutor. Nestes, através de ativação

térmica e adição de dopantes poderá ter elétrons transferidos da banda de valência para a banda de condução²⁸⁴. Portanto, nos semicondutores, para $T > 0$ K os elétrons que foram ativados ocuparão níveis acima de E_F .

As propriedades combinadas que instantaneamente caracterizam um metal são: elevada condutividade elétrica e térmica, ductilidade, maleabilidade e o reconhecido brilho metálico. A ductilidade natural do ouro, por exemplo, permitiu ao artesão, desde os tempos imemoriais, realizar ornamentos primorosos. Acima de tudo, porém, o carimbo característico de um metal ou substância metálica seguramente é sua suprema e incomparável habilidade natural para transmitir o fluxo de eletricidade. Todos nós instintivamente reconhecemos que os metais são “magníficos condutores de eletricidade”. No final das contas, é essa característica, essa propriedade intrínseca, que separa os metais dos isolantes e dos não-metais²⁸⁵. Um dos motivos pelos quais os metais possuem elevada condutividade elétrica é devido os elétrons serem transferidos da banda de valência para a banda de condução de modo relativamente fácil. Porém, a vibração térmica que é causada pelo aumento de temperatura, os defeitos cristalinos e átomos de soluto que são adicionados aos retículos cristalinos dos metais, fazem aumentar a resistividade elétrica desses elementos químicos e, como consequência a sua condutividade elétrica diminui. Outro motivo para que a condutividade elétrica dos metais seja elevada é devido suas bandas de energia serem parcialmente preenchidas. Em virtude da existência de estados de energia ocupados, a passagem de elétrons desses para aqueles será acelerada pela aplicação de um campo elétrico.

A condutividade elétrica dos isolantes, como por exemplo, a maioria dos materiais cerâmicos, é apreciavelmente baixa em virtude da banda proibida ser bastante larga e por isso mesmo ela oferece dificuldade para ser vencida.

O aparecimento de bandas de energia em metais, semicondutores e isolantes, é ocasionado pela interação elétron-elétron e pelo preenchimento dos níveis de energia que deve ser realizado de acordo com o princípio da exclusão de Pauli que estabelece que, dois elétrons de um mesmo átomo não devem ter os quatro números quânticos iguais entre si. Em termos matemáticos, para que esse princípio seja obedecido, a função de onda total do elétron, que é formada pelo produto entre a função de onda da parte orbital e a função de onda da parte de spin, deve ser antissimétrica. Isto é, deve trocar de sinal como consequência da inversão das coordenadas dos elétrons⁹⁶.

Ao analisarmos a configuração eletrônica, no estado fundamental, dos átomos dos metais de transição ferro, cobalto e níquel, teremos na camada de valência a seguinte distribuição eletrônica, $4s^2 3d^6$, $4s^2 3d^7$ e $4s^2 3d^8$, respectivamente. Portanto, podemos verificar que a camada 3d é mais interna que a camada 4s. Desse modo, a banda d está fortemente concentrada ao redor dos seus núcleos atômicos e como consequência, formará uma banda de energia, relativamente estreita. A relativamente estreita banda d, apesar de apresentar correlações intra-atômicas fortes que são responsáveis pela gênese de propriedades que são de natureza localizadas, ela possui caráter itinerante. Por outro lado, a banda 4s por não estar tão concentrada ao redor dos núcleos atômicos, é mais larga que a banda d.

A largura de uma banda de energia depende do grau de superposição das funções de onda atômicas que estão concentradas em átomos vizinhos que fazem parte de um sólido. Uma vez que a superposição dessas funções de onda acontece com maior intensidade com os níveis mais externos, é fácil aceitarmos o fato da banda 4s ser mais larga que a banda 3d. Para corroborar nossos argumentos, podemos levar em consideração a aproximação de ligação forte, que é aplicada aos elétrons situados nas camadas de energias internas, e que no sólido mantém um certo caráter localizado, como acontece nos elétrons 3d dos metais de transição Fe, Co e Ni, onde a largura dessas bandas é diretamente proporcional a

$$| \langle \Phi(r) | V | \Phi(r+R) \rangle |^2, \quad (3.23)$$

em que $\Phi(r)$ é uma função de onda atômica, V é o potencial eletrônico e R é a posição do átomo vizinho. Portanto, as bandas de valência d e s desses metais apresentam larguras diferentes entre si⁹⁶.

Através da análise das bandas de energia nesses materiais, poderemos entender as diferenças que existem nas suas propriedades condutoras.

O modelo de ligação forte e a atuação de um potencial fraco sobre o gás de elétrons livres podem ser utilizados para explicarem o aparecimento das bandas de energia. Pelo modelo de ligação forte, a superposição das funções de onda atômicas no sólido, acontece de tal modo que a função de onda do elétron pode ser descrita como uma combinação linear de orbitais atômicos. Para o segundo caso, o gás de elétrons é perturbado apenas por um potencial produzido pela rede cristalina.

Nessa análise que estamos fazendo a respeito da gênese das bandas de energia, devemos lembrar do teorema de Bloch, uma vez que os cálculos apoiados nesse teorema são conhecidos como cálculos de banda. Importante é lembrarmos que, no estado sólido existe um número muito grande de átomos que interage entre si superpondo suas funções de onda. Por exemplo, um mol de qualquer elemento sólido, tal como o ferro, cobalto e níquel, contém seiscentos e dois sextilhões de átomos, $6,02.10^{23}$, de cada um desses metais de transição. Portanto, para resolver a equação de Schrödinger para uma quantidade tão expressiva de átomos, podemos fazer uso do teorema de Bloch.

O teorema de Bloch²⁸⁶, equação 3.24, provou por meio de raciocínio concludente que, a simetria de translação de um sólido é refletida na função de onda do cristal. A simetria de translação é a determinação da posição de cada átomo em um sólido cristalino quando deslocamos em todas as direções, um pequeno número deles que é chamado célula unitária²⁶⁴.

$$\Psi_k(\vec{r} + \vec{l}) = e^{i\vec{k}\vec{l}} \Psi_k(\vec{r}) = T\Psi_k(\vec{r}) \quad (3.24)$$

Em que o vetor $\vec{l} = n_1\vec{a} + n_2\vec{b} + n_3\vec{c}$ representa uma translação segundo a periodicidade da rede; $\vec{k} = \frac{\vec{p}}{\hbar}$ é o vetor de onda da rede.

Um cristal, geralmente, é definido como um sólido que apresenta seus átomos arranjados em um retículo periódico tridimensional. Idealmente, o arranjo mais estável dos átomos em um cristal será aquele que minimiza a energia livre por unidade de volume ou, em outras palavras, aquele que: preserva a neutralidade elétrica, satisfaz o caráter direcional das ligações covalentes, minimiza as repulsões íon-íon e agrupa os átomos o mais compactamente possível. A maioria dos sólidos é cristalina. Alguns, como os vidros e as resinas termorrígidas são totalmente amorfos. Outros, como muitos termoplásticos apresentam regiões cristalinas em uma matriz amorfa²⁸⁴.

Para um elétron que se move em um cristal, os seus autoestados são dados pelas soluções da equação de Schrödinger. Sendo $U(r)$ o potencial que atua sobre um elétron na posição r , e sabendo-se que esse potencial é devido somente aos íons positivos da rede cristalina e que a interação que acontece entre elétron-elétron não está sendo levada em consideração, a equação de Schrödinger a ser resolvida é:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(r)\right)\psi = E\psi \quad (3.25)$$

Em virtude dos íons da rede ocuparem posições regulares, isso faz com que o potencial $U_{(\mathbf{r})}$ tenha uma periodicidade espacial. Sendo $\bar{\mathbf{R}}$ um vetor da rede cristalina, o potencial U terá a propriedade:

$$U_{(\mathbf{r} + \mathbf{R})} = U_{(\mathbf{r})} \quad (3.26)$$

Na medida em que todos os pontos de uma rede de Bravais são equivalentes, é intuitivo pensar que se $\psi_k(\mathbf{r})$ e $\psi_k(\mathbf{r} + \mathbf{R})$ são funções de onda em \mathbf{r} e $\mathbf{r} + \mathbf{R}$, respectivamente, devemos ter:

$$|\psi_k(\mathbf{r} + \mathbf{R})|^2 = |\psi_k(\mathbf{r})|^2 \quad (3.27)$$

ou em outras palavras, essas funções só diferem de um fator de fase global que escreveremos como $\exp(i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}))$:

$$\psi_k(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \psi_k(\mathbf{r}) \quad (3.28)$$

que é a expressão matemática do teorema de Bloch, em que o vetor $\mathbf{R} = n_1\mathbf{a} + n_2\mathbf{b} + n_3\mathbf{c}$, representa uma translação conforme a periodicidade da rede e $\mathbf{k} = \mathbf{p}/\hbar$ é o vetor de onda da rede cristalina. A função de onda $\psi_k(\mathbf{r})$, geralmente é escrita sob a forma:

$$\psi_k(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} u_k(\mathbf{r}) \quad (3.29)$$

onde $u_k(\mathbf{r})$ é uma função que também possui a periodicidade da rede cristalina, ou seja:

$$\psi_k(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_k(\mathbf{r}) \quad (3.30)$$

Deve-se, então, determinar $u_k(\mathbf{r})$ para cada célula unitária. Cada valor de \mathbf{k} caracteriza um autoestado.

As figuras 3.5 a 3.21 são diagramas de energia dos *clusters* Fe_2 , Co_2 e Ni_2 no estado quinteto obtidos através dos funcionais de densidade B3PW91, B3P86, B3LYP. Também utilizamos o método MP4. As funções de base utilizadas foram Lan12dz, Lam11mb e 6-311 G(d,p). Apesar de repetitivos, os gráficos que apresentamos são necessários para definir os estados eletrônicos envolvidos nos cálculos das larguras de bandas d, nos desdobramentos de spin e nas profundidades das bandas s em cada caso.

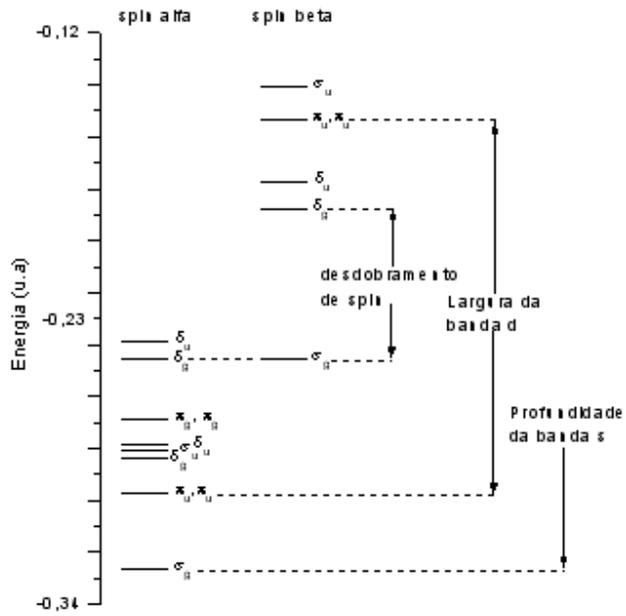


Figura 3.5 Diagrama de energia ${}^5\text{Fe}_2$ – B3PW91/Lan12dz

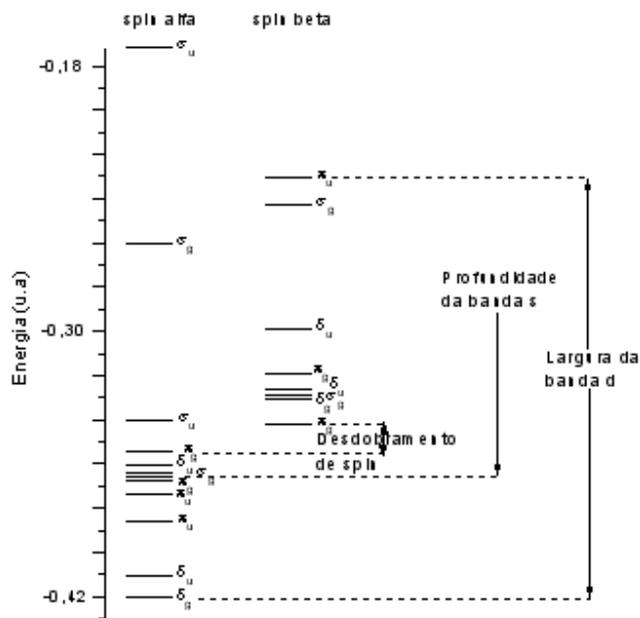


Figura 3.6 Diagrama de energia para o ${}^5\text{Ni}_2$ – B3PW91/Lan12dz

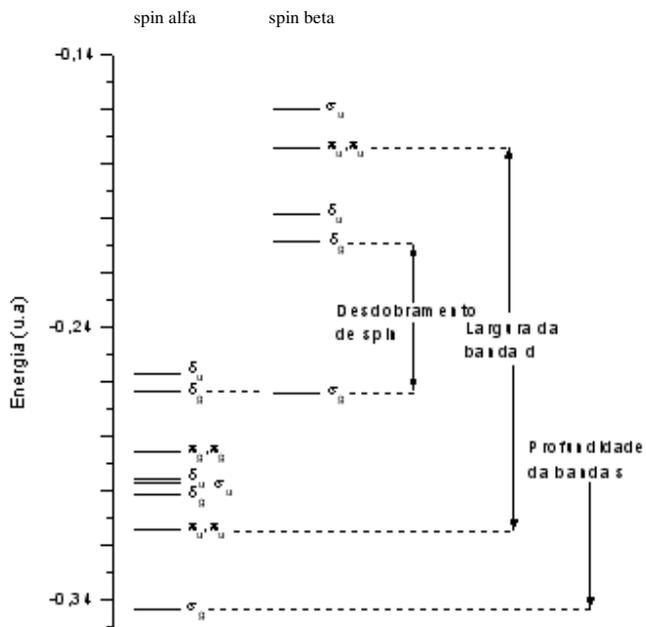


Figura 3.7 Diagrama de energia para o ${}^5\text{Fe}_2$ – B3P86/Lan12dz

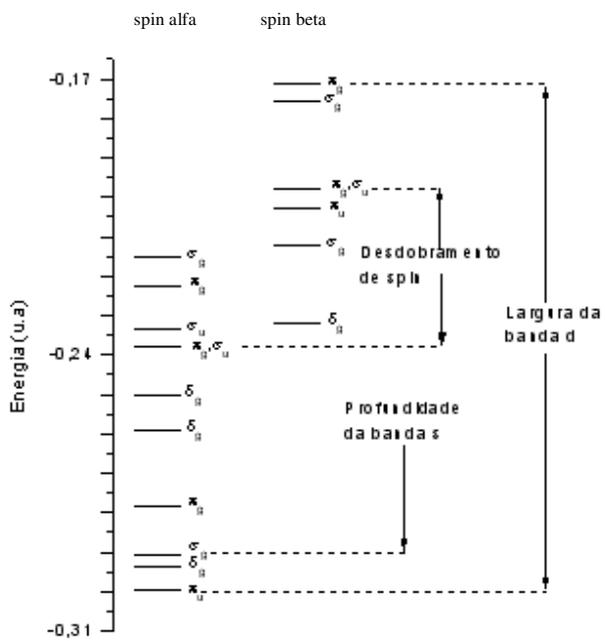


Figura 3.8 Diagrama de energia para o ${}^5\text{Co}_2$ – B3P86/Lan12dz

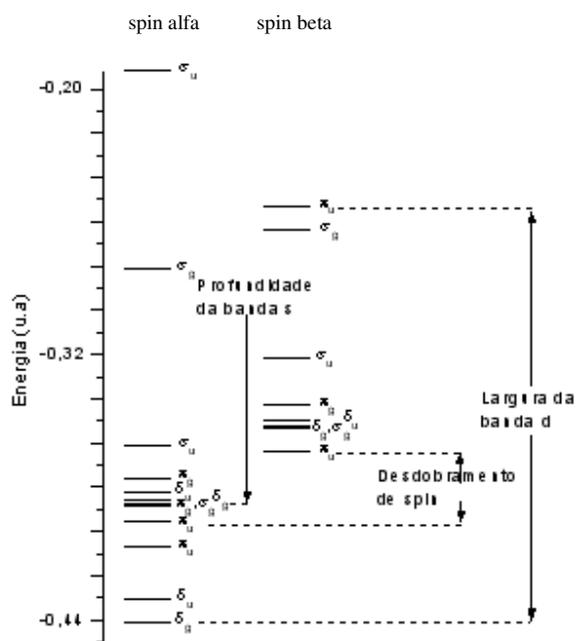


Figura 3.9 Diagrama de energia para o ${}^5\text{Ni}_2$ – B3P86/Lan12dz

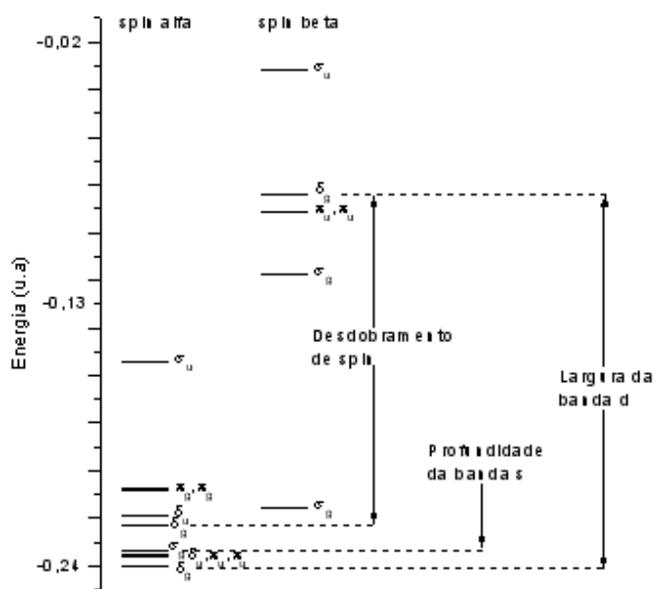


Figura 3.10 Diagrama de energia para o ${}^5\text{Fe}_2$ – B3LYP/6-311G(d,p)

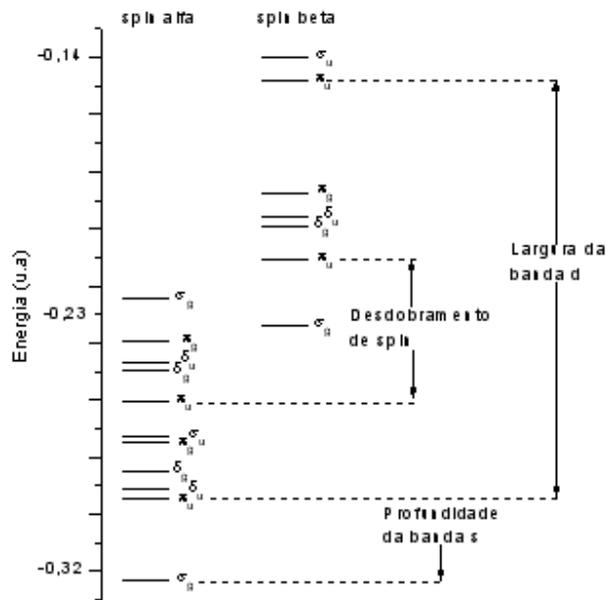


Figura 3.11 Diagrama de energia para o ${}^5\text{Co}_2$ – B3LYP/6-311G(d,p)

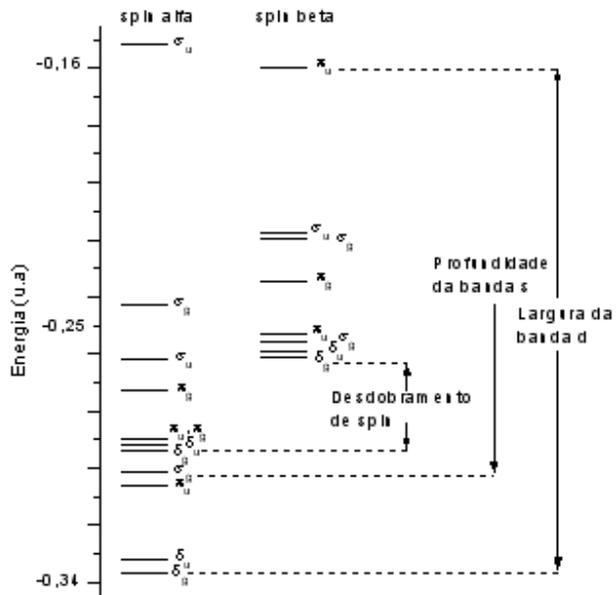


Figura 3.12 Diagrama de energia para o ${}^5\text{Ni}_2$ – B3LYP/6-311G(d,p)

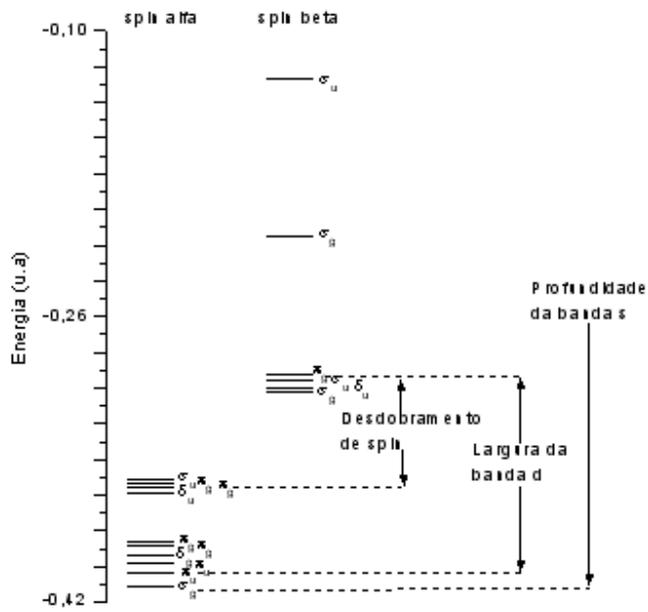


Figura 3.13 Diagrama de energia para o ${}^5\text{Fe}_2$ – B3LYP/Lan11mb

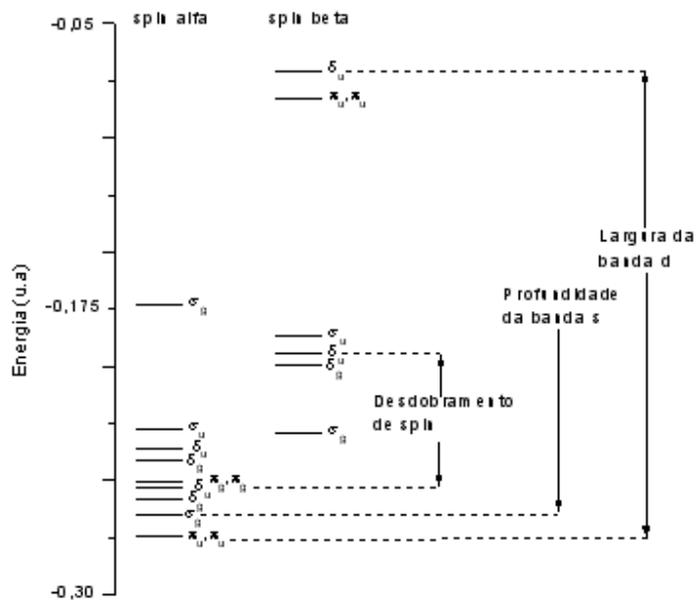


Figura 3.14 Diagrama de energia para o ${}^5\text{Co}_2$ – B3LYP/Lan11mb

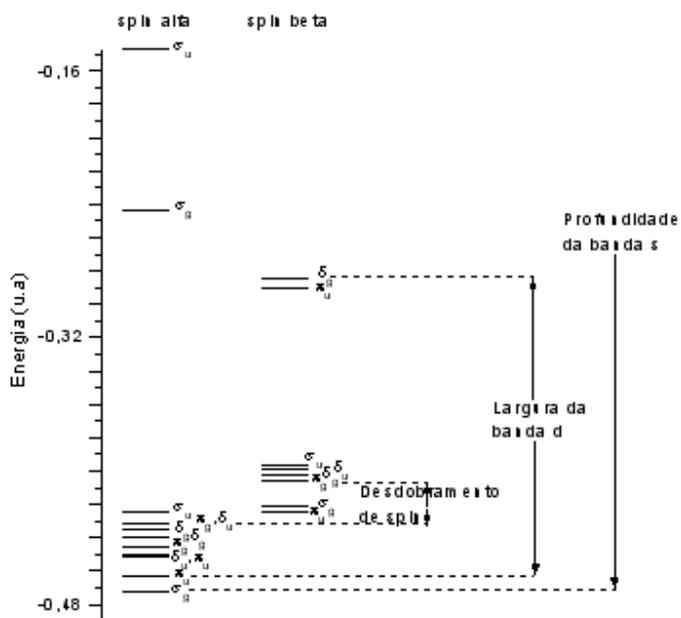


Figura 3.15 Diagrama de energia para o $^5\text{Ni}_2$ – B3LYP/Lan11mb

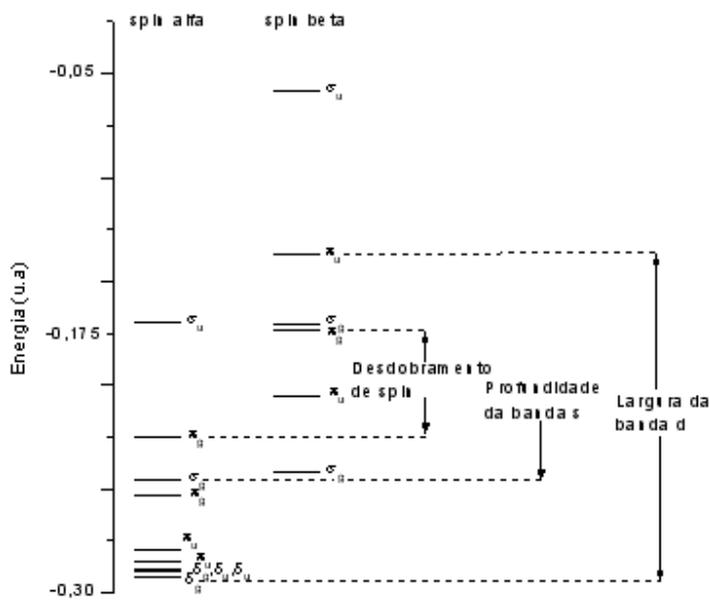


Figura 3.16 Diagrama de energia para o $^5\text{Fe}_2$ – B3P86/6-311G(d,p)

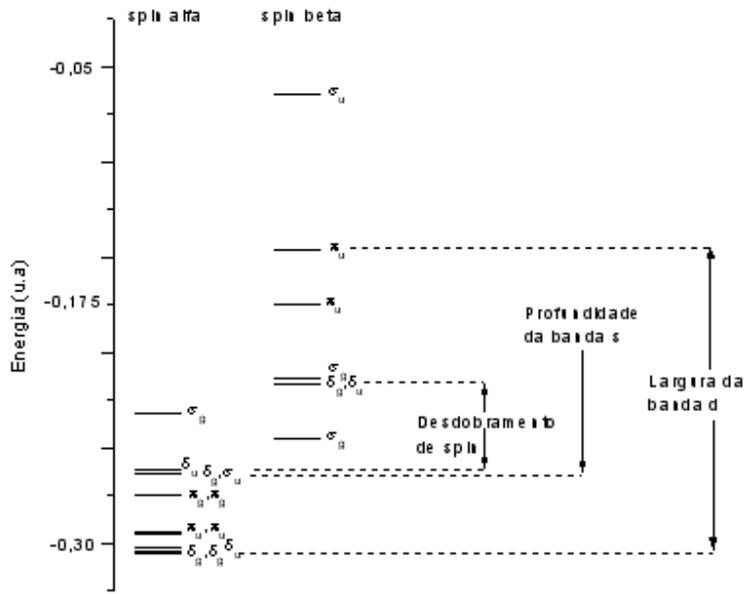


Figura 3.17 Diagrama de energia para o $^5\text{CO}_2$ – B3P86/6-311G(d,p)

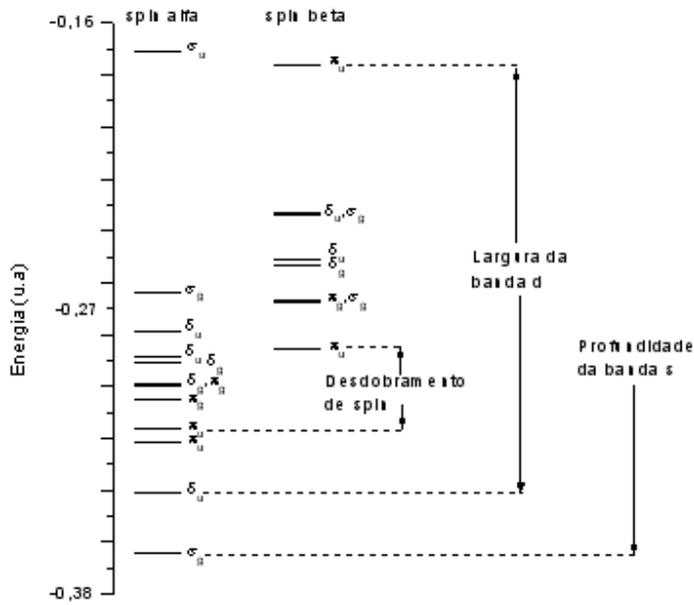


Figura 3.18 Diagrama de energia para o $^5\text{Ni}_2$ – B3P86/6-311G(d,p)

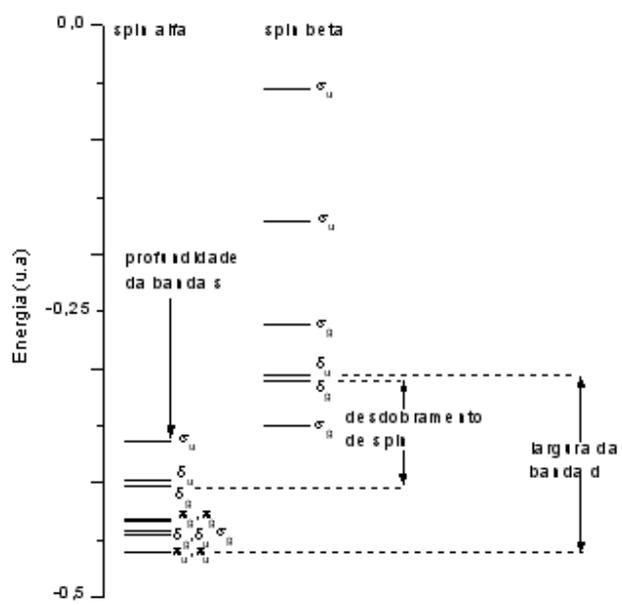


Figura 3.19 Diagrama de energia para o ${}^5\text{Fe}_2$ – MP4/6-311G(d,p)

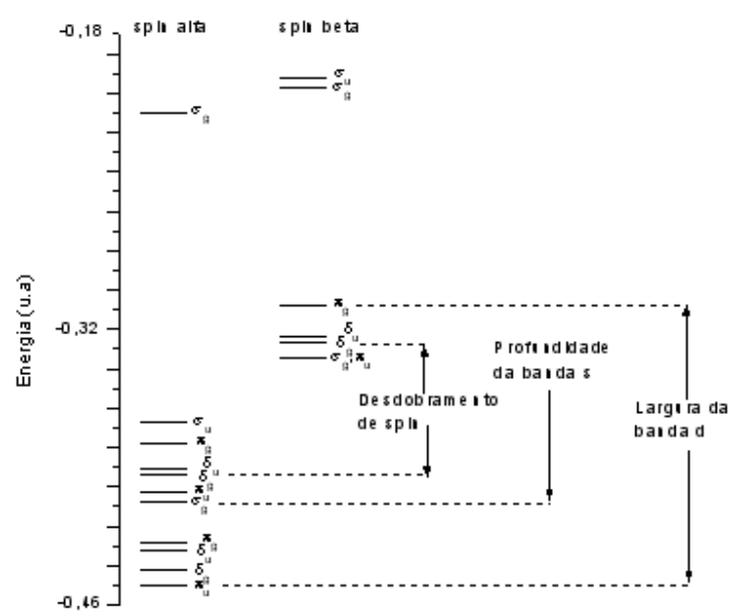


Figura 3.20 Diagrama de energia para o ${}^5\text{Co}_2$ – MP4/6-311G(d,p)

spin alfa spin beta

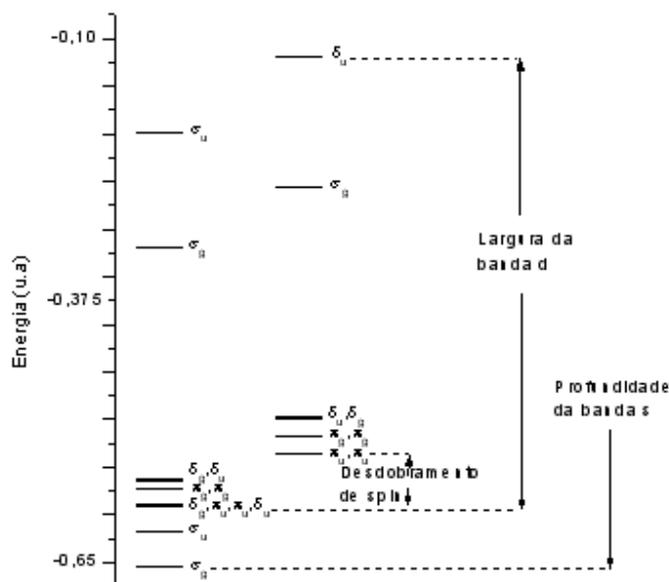


Figura 3.21 Diagrama de energia para o ${}^5\text{Ni}_2$ – MP4/6-311G(d,p)

As tabelas 3.14 a 3.16 sistematizam os valores calculados e experimentais das larguras das bandas d ocupadas, dos desdobramentos de spin magnético (d) e os fundos da bandas s em eV , referentes ao estado quinteto dos *clusters* Fe_2 , Co_2 e Ni_2 fazendo-se uso de UB3LYP/6-311G (d,p), UB3LYP/Lan11mb, LSDA/6-311G(d,p), e LSDA/ Lan11mb, respectivamente. A tabela 3.14, é exclusiva para o Fe_2 e suas referências estão contidas nas das demais tabelas.

Tabela 3.14 Largura da banda d ocupada, desdobramento de spin magnético e fundo da banda s em eV para o Fe_2 através dos funcionais UB3P86, UB3PW91 e PBE1PBE. A função de base é Lan12dz.

| Propriedade | UB3P86/Lan12dz | | UB3PW91/Lan12dz | | PBE1PBE/Lan12dz | |
|-------------------------|-----------------|-------------------------------------|-----------------|-------------------------------------|-----------------|-------------------------------------|
| | Fe ₂ | | Fe ₂ | | Fe ₂ | |
| | Calc | Exp | Calc | Exp | Calc | Exp |
| Largura da banda d | 3,8 | 3,1 ^a ; 4,5 ^c | 3,9 | 3,1 ^a ; 4,5 ^c | 4,4 | 3,1 ^a ; 4,5 ^c |
| Desdobramento de spin | 1,5 | 1,5 ^a ; 1,7 ^c | 1,6 | 1,5 ^a ; 1,7 ^c | 1,7 | 1,5 ^a ; 1,7 ^c |
| Profundidade da banda s | 9,3 | 9,2 ^c | 9,0 | 9,2 ^c | 9,5 | 9,2 ^c |

Tabela 3.15 Largura da banda d ocupada, desdobramento de spin magnético e fundo das banda s em eV para o Fe_2 , Co_2 e Ni_2 através dos funcionais UB3LYP e LSDA e funções de base 6-311G(d,p) e Lan11mb.

| UB3LYP/6-311G(d,p) | | | | | | |
|-------------------------|--------|-------------------------------------|--------|------------------|--------|--------------------------------------|
| Propriedade | Fe_2 | | Co_2 | | Ni_2 | |
| | Calc | Exp | Calc | Exp | Calc | Exp |
| Largura da banda d | 4,2 | 3,1 ^a ; 4,5 ^e | 4,0 | 3,8 ^a | 4,8 | 3,4 ^{ab} ; 4,3 ^d |
| Desdobramento de spin | 2,5 | 1,5 ^a ; 1,7 ^c | 1,3 | 1,1 ^a | 0,8 | 0,3 ^{ab} ; 0,7 ^c |
| Profundidade da banda s | 7,7 | 9,2 ^c | 8,8 | - | 8,2 | - |
| UB3LYP/Lan11mb | | | | | | |
| Propriedade | Fe_2 | | Co_2 | | Ni_2 | |
| | Calc | Exp | Calc | Exp | Calc | Exp |
| Largura da banda d | 3,0 | 3,1 ^a ; 4,5 ^e | 4,4 | 3,8 ^a | 4,8 | 3,4 ^a ; 4,3 ^d |
| Desdobramento de spin | 1,7 | 1,5 ^a ; 1,7 ^c | 1,8 | 1,1 ^a | 0,8 | 0,3 ^{ab} ; 0,7 ^c |
| Profundidade da banda s | 11,1 | 9,2 ^c | 11,7 | - | 9,1 | - |
| LSDA/6-311G(d,p) | | | | | | |
| Propriedade | Fe_2 | | Co_2 | | Ni_2 | |
| | Calc | Exp | Calc | Exp | Calc | Exp |
| Largura da banda d | 2,0 | 3,1 ^a ; 4,5 ^e | 2,4 | 3,8 ^a | 4,8 | 3,4 ^a ; 4,3 ^d |
| Desdobramento de spin | 1,2 | 1,5 ^a ; 1,7 ^c | 1,3 | 1,1 ^a | 0,8 | 0,3 ^{ab} ; 0,7 ^c |
| Profundidade da banda s | 6,0 | 9,2 ^c | 6,8 | - | 9,1 | - |
| LSDA/Lan11mb | | | | | | |
| Propriedade | Fe_2 | | Co_2 | | Ni_2 | |
| | Calc | Exp | Calc | Exp | Calc | Exp |
| Largura da banda d | 4,1 | 3,1 ^a ; 4,5 ^e | 3,6 | 3,8 ^a | 4,8 | 3,4 ^a ; 4,3 ^d |
| Desdobramento de spin | 1,4 | 1,5 ^a ; 1,7 ^c | 1,8 | 1,1 ^a | 0,8 | 0,3 ^{ab} ; 0,7 ^c |
| Profundidade da banda s | 6,0 | 9,2 ^c | 8,0 | - | 9,1 | - |

^aRef [287] D. E. Eastmann, F. J. Himpsel, and J. A. Knapp, Phys. Rev. Lett. **44**, 2, 95, 1980.

^bRef [288] D. E. Eastmann, F. J. Himpsel, and J. A. Knapp, Phys. Rev. Lett. **40**, 23, 1514, 1978.

^cRef [289] L. Ley, O. B. Dabbousi, S. P. Kowalczyk, F. R. McFeely, D. A. Shirley, Phys. Rev. B **16**, 12, 1977

^dRef[290] R.J.Smith, J.Anderson,J.Hermanson and G.J.Lapeyre, Solid State Communication, **21**, 459, 1977.

^eRef [291] F. J. Himpsel, P. Heimann e D. E. Eastmann, J. Appl. Phys. 52, 1658 (1981) e K. Lee, J. Callaway, K. Kwong, R. Tang, A. Ziegler, Phys. Rev. B, **31**, 1796 (1985).

Tabela 3.16 Largura da banda d ocupada, desdobramento de spin magnético e fundo da banda s em eV para o Fe_2 , Co_2 e Ni_2 através dos funcionais UBP86, UBHLYP e do método MP4. As funções de base usadas são Lan1mb e 6-311G(d,p).

| UBP86/Lan1mb | | | | | | |
|-------------------------|--------|-------------------------------------|--------|------------------|--------|--------------------------------------|
| Propriedade | Fe_2 | | Co_2 | | Ni_2 | |
| | Calc | Exp | Calc | Exp | Calc | Exp |
| Largura da banda d | 6,1 | 3,1 ^a ; 4,5 ^e | 4,2 | 3,8 ^a | 4,2 | 3,4 ^a ; 4,3 ^d |
| Desdobramento de spin | 1,3 | 1,5 ^a ; 1,7 ^c | 1,6 | 1,1 ^a | 1,6 | 0,3 ^a ; 0,7 ^c |
| Profundidade da banda s | 7,0 | 9,2 ^c | 5,2 | - | 5,2 | - |
| UBHLYP/Lan1mb | | | | | | |
| Propriedade | Fe_2 | | Co_2 | | Ni_2 | |
| | Calc | Exp | Calc | Exp | Calc | Exp |
| Largura da banda d | 3,0 | 3,1 ^a ; 4,5 ^e | 3,0 | 3,8 ^a | 4,8 | 3,4 ^a ; 4,3 ^d |
| Desdobramento de spin | 1,4 | 1,5 ^a ; 1,7 ^c | 1,3 | 1,1 ^a | 0,8 | 0,3 ^{ab} ; 0,7 ^c |
| Profundidade da banda s | 12,5 | 9,2 ^c | 13,1 | - | 9,1 | - |
| MP4/6-311G(d,p) | | | | | | |
| Propriedade | Fe_2 | | Co_2 | | Ni_2 | |
| | Calc | Exp | Calc | Exp | Calc | Exp |
| Largura da banda d | 4,2 | 3,1 ^a ; 4,5 ^e | 3,9 | 3,8 ^a | 12,8 | 3,4 ^a ; 4,3 ^d |
| Desdobramento de spin | 2,5 | 1,5 ^a ; 1,7 ^c | 1,8 | 1,1 ^a | 1,5 | 0,3 ^{ab} ; 0,7 ^c |
| Profundidade da banda s | 9,8 | 9,2 ^c | 11,1 | - | 17,8 | - |

^aRef [287] D. E. Eastmann, F. J. Himpsel, and J. A. Knapp, Phys. Rev. Lett. **44**, 2, 95, 1980.

^bRef [288] D. E. Eastmann, F. J. Himpsel, and J. A. Knapp, Phys. Rev. Lett. **40**, 23, 1514, 1978.

^cRef [289] L. Ley, O. B. Dabbousi, S. P. Kowalczyk, F. R. McFeely, D. A. Shirley, Phys. Rev. B **16**, 12, 1977

^dRef [290] R.J.Smith, J.Anderson,J.Hermanson and G.J.Lapeyre, Solid State Communication, **21**, 459, 1977.

^eRef [291] F. J. Himpsel, P. Heimann e D. E. Eastmann, J. Appl. Phys. 52, 1658 (1981) e K. Lee, J. Callaway, K. Kwong, R. Tang, A. Ziegler, Phys. Rev. B, **31**, 1796 (1985).

A tabela 3.17 sistematiza os valores calculados e experimentais das larguras da banda d ocupadas, dos exchange splitting magnético (d) e os fundos da bandas s em eV , referentes ao estado quinteto dos *clusters* Fe_2 , Co_2 e Ni_2 fazendo-se uso dos funcionais UB3LYP/6-311G(d,p), UBLYP/6-311G(d,p), UBHLYP/6-311G(d,p) e da função de base 6-311G(d,p). Os

cálculos foram realizados com quebra de simetria em que os mesmos apoiam-se no fato de que ocorrendo magnetismo, o estado fundamental tem uma quebra de simetria e a energia do estado fundamental é descrita por funcionais que dependem da densidade do vetor magnetização $\vec{m}(r)$ ²⁷⁰.

Tabela 3.17 Largura da banda d ocupada, desdobramento de spin magnético e fundo da banda s em eV para o Fe_2 , Co_2 e Ni_2 através dos funcionais UB3LYP/6-311G(d,p), UBLYP/6-311G(d,p), UBHLYP/6-311G(d,p) e função de base 6-311G(d,p) com quebra de simetria.

| UB3LYP/6-311G(d,p) – com quebra de simetria | | | | | | |
|---|--------|-------------------------------------|--------|------------------|--------|---------------------------------------|
| Propriedade | Fe_2 | | Co_2 | | Ni_2 | |
| | Calc | Exp | Calc | Exp | Calc | Exp |
| Largura da banda d | 3,8 | 3,1 ^a ; 4,5 ^e | 3,7 | 3,8 ^a | 2,8 | 3,4 ^a ; 4,3 ^d |
| Desdobramento de spin | 2,9 | 1,5 ^a ; 1,7 ^c | 1,3 | 1,1 ^a | 1,0 | 0,3 ^{a,b} ; 0,7 ^c |
| Profundidade da banda s | 7,9 | 9,2 ^c | 7,7 | - | 10,2 | - |
| UBLYP/6-311G(d,p) – com quebra de simetria | | | | | | |
| Propriedade | Fe_2 | | Co_2 | | Ni_2 | |
| | Calc | Exp | Calc | Exp | Calc | Exp |
| Largura da banda d | 3,0 | 3,1 ^a ; 4,5 ^e | 3,5 | 3,8 ^a | 3,4 | 3,4 ^a ; 4,3 ^d |
| Desdobramento de spin | 1,4 | 1,5 ^a ; 1,7 ^c | 1,3 | 1,1 ^a | 0,7 | 0,3 ^{a,b} ; 0,7 ^c |
| Profundidade da banda s | 6,2 | 9,2 ^c | 5,1 | - | 10,0 | - |
| UBHLYP/6-311G(d,p) – com quebra de simetria | | | | | | |
| Propriedade | Fe_2 | | Co_2 | | Ni_2 | |
| | Calc | Exp | Calc | Exp | Calc | Exp |
| Largura da banda d | 8,2 | 3,1 ^a ; 4,5 ^e | 8,0 | 3,8 ^a | 4,0 | 3,4 ^a ; 4,3 ^d |
| Desdobramento de spin | 1,4 | 1,5 ^a ; 1,7 ^c | 1,4 | 1,1 ^a | 0,5 | 0,3 ^{a,b} ; 0,7 ^c |
| Profundidade da banda s | 13,71 | 9,2 ^c | 13,74 | - | 8,8 | - |

^aRef [287] D. E. Eastmann, F. J. Himpsel, and J. A. Knapp, Phys. Rev. Lett. **44**, 2, 95, 1980.

^bRef [288] D. E. Eastmann, F. J. Himpsel, and J. A. Knapp, Phys. Rev. Lett. **40**, 23, 1514, 1978.

^cRef [289] L. Ley, O. B. Dabbousi, S. P. Kowalczyk, F. R. McFeely, D. A. Shirley, Phys. Rev. B **16**, 12, 1977

^dRef[290] R.J.Smith, J.Anderson,J.Hermanson and G.J.Lapeyre, Solid State Communication, **21**, 459, 1977.

^eRef [291] F. J. Himpsel, P. Heimann e D. E. Eastmann, J. Appl. Phys. 52, 1658 (1981) e K. Lee, J. Callaway, K. Kwong, R. Tang, A. Ziegler, Phys. Rev. B, **31**, 1796 (1985).

Fazendo-se a aproximação de um cristal por um cluster, aparecerão efeitos não desejáveis em virtude da perda de periodicidade, e isto implicará na presença de algum tipo de superfície, onde os termos coulombianos de longo alcance serão ignorados. Para evitar o surgimento de ligações “flutuantes” e também para evitar que os elétrons de tais ligações sejam injetados para o interior do cluster, saturamos os clusters Fe_2 , Co_2 e Ni_2 com átomos de hidrogênio nos seus limites, seguindo os eixos a, b e c da célula unitária, com as coordenadas em angstrom já citadas nas tabelas 3.10, 3.11 e 3.12. Tais artifícios podem melhorar os cálculos.

A tabela 3.18 sistematiza os valores calculados e experimentais das larguras das bandas d ocupadas, dos exchange splitting magnético (d) e os fundos das bandas s em eV, referentes ao estado quinteto dos clusters Fe_2H_{14} , Co_2H_6 e Ni_2H_8 fazendo-se uso dos funcionais e funções de base: UB3LYP/6-311G(d,p), UBLYP/6-311G(d,p), UBHLYP/6-311G(d,p) e UB3P86/6-311G(d,p).

Tabela 3.18 Largura da banda d ocupada, desdobramento de spin magnético e fundo da banda s em eV para o Fe_2H_{14} , Co_2H_6 e Ni_2H_8 através dos funcionais UB3LYP, UBLYP e UBHLYP e UB3P86 e função de base 6-311G(d,p).

| UB3LYP/6-311G(d,p) | | | | | | |
|-------------------------|---------------|-------------------------------------|------------|------------------|------------|--------------------------------------|
| Propriedade | Fe_2H_{14} | | Co_2H_6 | | Ni_2H_8 | |
| | Calc | Exp | Calc | Exp | Calc | Exp |
| Largura da banda d | 3,2 | 3,1 ^a ; 4,5 ^e | 2,7 | 3,8 ^a | 3,7 | 3,4 ^a ; 4,3 ^d |
| Desdobramento de spin | 1,1 | 1,5 ^a ; 1,7 ^c | 2,2 | 1,1 ^a | 0,4 | 0,3 ^{ab} ; 0,7 ^c |
| Profundidade da banda s | 20,3 | 9,2 ^c | 16,4 | - | 11,7 | - |
| UBLYP/6-311G(d,p) | | | | | | |
| Propriedade | $Fe_2 H_{14}$ | | $Co_2 H_6$ | | $Ni_2 H_8$ | |
| | Calc | Exp | Calc | Exp | Calc | Exp |
| Largura da banda d | 4,6 | 3,1 ^a ; 4,5 ^e | 6,2 | 3,8 ^a | 3,4 | 3,4 ^a ; 4,3 ^d |
| Desdobramento de spin | 1,7 | 1,5 ^a ; 1,7 ^c | 1,7 | 1,1 ^a | 0,7 | 0,3 ^{ab} ; 0,7 ^c |
| Profundidade da banda s | 18,4 | 9,2 ^c | 15,0 | - | 10,0 | - |
| UBHLYP/6-311G(d,p) | | | | | | |
| Propriedade | $Fe_2 H_{14}$ | | $Co_2 H_6$ | | $Ni_2 H_8$ | |
| | Calc | Exp | Calc | Exp | Calc | Exp |
| Largura da banda d | 4,0 | 3,1 ^a ; 4,5 ^e | 3,8 | 3,8 ^a | 5,1 | 3,4 ^a ; 4,3 ^d |
| Desdobramento de spin | 1,1 | 1,5 ^a ; 1,7 ^c | 1,2 | 1,1 ^a | 0,4 | 0,3 ^{ab} ; 0,7 ^c |
| Profundidade da banda s | 23,6 | 9,2 ^c | 18,4 | - | 13,8 | - |
| UB3P86/6-311G(d,p) | | | | | | |
| Propriedade | $Fe_2 H_{14}$ | | $Co_2 H_6$ | | $Ni_2 H_8$ | |
| | Calc | Exp | Calc | Exp | Calc | Exp |
| Largura da banda d | 3,1 | 3,1 ^a ; 4,5 ^e | 2,9 | 3,8 ^a | 3,6 | 3,4 ^a ; 4,3 ^d |
| Desdobramento de spin | 2,3 | 1,5 ^a ; 1,7 ^c | 1,0 | 1,1 ^a | 0,6 | 0,3 ^{ab} ; 0,7 ^c |
| Profundidade da banda s | 20,8 | 9,2 ^c | 17,0 | - | 12,3 | - |

^aRef [287] D. E. Eastmann, F. J. Himpsel, and J. A. Knapp, Phys. Rev. Lett. **44**, 2, 95, 1980.

^bRef [288] D. E. Eastmann, F. J. Himpsel, and J. A. Knapp, Phys. Rev. Lett. **40**, 23, 1514, 1978.

^cRef [289] L. Ley, O. B. Dabbousi, S. P. Kowalczyk, F. R. McFeely, D. A. Shirley, Phys. Rev. B **16**, 12, 1977

^dRef [290] R.J. Smith, J. Anderson, J. Hermanson and G.J. Lapeyre, Solid State Communication, **21**, 459, 1977.

^eRef [291] F. J. Himpsel, P. Heimann e D. E. Eastmann, J. Appl. Phys. **52**, 1658 (1981) e K. Lee, J. Callaway, K. Kwong, R. Tang, A. Ziegler, Phys. Rev. B, **31**, 1796 (1985).

Os valores calculados para as Larguras da banda d, para os desdobramentos de spin e para profundidades das bandas s, estão, de um modo geral, em bom acordo com os valores experimentais determinados através de espectroscopia de fotoemissão de ângulo resolvido (ARPES) com cristais de *Fe* (111), *Co* (001) e *Ni* (111)^{287, 288}. Espectroscopia de fotoemissão de ângulo resolvido (ARPES) é um dos métodos mais poderosos para determinar diretamente a estrutura da banda eletrônica assim como a topologia da superfície de Fermi. No entanto, existem poucos exemplos da determinação da estrutura eletrônica tridimensional através do controle da energia de excitação e do ângulo detectado²⁹². Em relação às larguras das bandas d, os valores calculados estão, geralmente, acima dos valores experimentais. Uma explicação para tal fato é que ARPES mede apenas algumas camadas atômicas superficiais, onde ocorre um estreitamento de banda^{287, 288, 290}.

Os raios covalentes dos metais de transição decrescem da esquerda para a direita ao longo de uma série de transição. Como exemplo, temos os valores 1,17Å, 1,16 Å e 1,15 Å, para o Fe, Co e Ni, respectivamente. Já próximo ao final da série, observa-se um pequeno aumento no tamanho dos raios covalentes dos elementos de transição restantes do período. Por outro lado, da esquerda para a direita, prótons e um número correspondente de elétrons são adicionados ao núcleo e à eletrosfera, respectivamente, para gerar os elementos sucessivos da classificação periódica dos elementos químicos. Os elétrons blindam de forma ineficiente a carga nuclear. Por exemplo, elétrons d blindam menos eficientemente que elétrons p, e estes menos eficientemente que elétrons s²⁹³. Em virtude dessa blindagem ser ineficiente, a carga nuclear efetiva aumenta e atrai mais fortemente todos os elétrons, provocando a contração no tamanho dos átomos. No entanto, em clusters tais como *Fe₂*, *Co₂* e *Ni₂* que fazem parte de nosso estudo, ao acontecer a superposição das bandas d e a superposição das bandas s, em virtude da aproximação dos átomos que constituem cada um desses clusters, a repulsão eletrônica torna-se muito mais relevante do que a carga nuclear efetiva nesses sistemas. Assim que, ao aumentar o número de elétrons na banda d, maior será a repulsão eletrônica e conseqüentemente maior será a largura da banda d. Portanto, de um modo geral, a largura da banda d no ferro é menor que no cobalto, que por sua vez é menor que no níquel.

Em um sólido cristalino, a largura de uma banda e a sua “profundidade” dependem da estrutura eletrônica do nível atômico que originou a banda (como por exemplo, bandas “3d” do Fe, Co e Ni são mais estreitas do que as bandas “4s”) e das simetrias do cristal (por exemplo, uma banda “3d” pode ter características diferentes em cristais com simetrias

diferentes). Por sua vez, a estrutura eletrônica de um nível atômico depende da “impressão digital” de cada elemento químico, a carga nuclear. Isto é, do número atômico, Z , uma vez que esse número é que nos possibilita escrever a configuração eletrônica de cada átomo pertencente a um determinado elemento químico. Portanto, a profundidade da banda s aumenta com o aumento do número atômico.

A considerável concentração de estados próximo do fundo da banda d tem sido encontrado para todos os elementos de transição os quais tem sido estudado e podem ser considerados responsáveis pelas suas relativamente altas energias de ligação. Esta possibilidade tem sido enfatizada por Manning, Chodorow e por Seitz²⁷⁷.

Apesar de intensos estudos, dois aspectos básicos em relação ao níquel tem permanecido controversos e não resolvidos. Estes aspectos são, a largura total da banda d e o desdobramento de spin magnético²⁸⁷. É bem reconhecido que os espectros da banda de valência, tais como as curvas de fotoemissão, dos metais de transição e dos metais nobres, exibem larguras de banda, geralmente, em concordância com a teoria de banda. Níquel é uma exceção notável. Medidas descrevem uma largura de banda a qual é notadamente mais estreita do que na teoria²⁹⁴. Experimentos de fotoemissão ultravioleta de ângulo-integrado e experimentos de fotoemissão de raio-X têm indicado para o Ni uma largura da banda d , de aproximadamente $3,3 \text{ eV}$ que é muito menor do que a largura de 5 eV calculada por Hodges et al²⁹⁵. Uma explicação dada para as bandas estreitas que foram observadas nos experimentos, é que fotoemissão detecta apenas algumas camadas atômicas enquanto o estreitamento de banda ocorre na superfície^{296, 297}. Outra explicação referente às larguras experimentais que são estreitas, é que os estados d mais baixos em Ni têm tempo de vida buraco-elétron²⁸⁷ muito curto.

A magnitude do desdobramento de spin entre as bandas de “spin up” e bandas de “spin down” nos metais ferromagnéticos Fe , Co e Ni desde muito tempo tem sido matéria controversa. A mais antiga estimativa para o desdobramento de spin magnético foi feita por Slater⁸². Ele assumiu que o splitting era devido ao mecanismo que conduz para a regra de Hund aplicada para os átomos, a troca intra-atômica entre elétrons em orbitais d ortogonais. Slater encontrou que

$$\Delta E = J\Delta n \tag{3.31}$$

Em que ΔE é o desdobramento de spin; Δn é a diferença entre o número de elétrons de “spin up” e o número elétrons de “spin down” por átomo; J é a média apropriada das integrais de

exchange $J_{mm'}$ com $m \neq m'$, em que m é o número quântico azimutal e a integral de exchange é calculada pela expressão

$$J_{mm'} = e^2 \int \frac{\phi_{m'}(r)\phi_m(r)\phi_{m'}(r')\phi_m(r')}{|r-r'|} drdr' \quad (3.32)$$

Slater⁸², ao estudar o espectro atômico do Ni, detectou que $J \cong 0,85eV$, enquanto $\Delta E \cong 0,5eV$.

Usando fotoemissão de ângulo resolvido com cristais isolados de *Fe (111)*, *Co (0001)* e *Ni (111)* foi determinado o exchange splitting magnético das bandas de energia $E(\mathbf{k})$ ao longo das linhas de simetria. As larguras das bandas d ocupadas apresentaram os valores 3,1 eV para o Fe, 3,8 eV para o Co e 3,4 eV para o Ni²⁸⁷. Também foi encontrado o valor de 4,3 eV para a largura da banda d do Ni²⁹⁰, enquanto que os exchange splittings são 1,5 eV para o Fe, 1,1 eV para o Co e 0,3 eV para o Ni²⁹¹. Por outro lado, foi encontrado para o desdobramento de spin magnético do ferro valor variando de 1,1 eV a 2,2 eV que mostra a polarização de spin convencional, isto é, níveis de spins majoritários mais baixo em energia do que os níveis de spins minoritários²⁹⁸. Para o Ni foi encontrado valor variando de 0,31 eV a 0,63 eV para o desdobramento de spin (d)²⁹⁹.

Comparações com a teoria mostram que o estado da arte de cálculos ab initio descrevem os fortes ferromagnetos Fe e Co muito melhores do que o Ni^{287, 290}. Um tratamento muito detalhado do problema do exchange splitting na estrutura de banda do ferro ferromagnético, isto é, do ferro alfa, foi dado por Duff and Das³⁰⁰. Eles obtiveram valores significativamente grandes para os exchange splittings (3,5 eV) do começo ao fim da zona de Brillouin quando comparados a outros cálculos. Isto aumentou a largura da banda total para 13 eV. Esse valor excede consideravelmente o valor experimental.

Zonas de Brillouin é a classificação dos estados energéticos de um metal. Estes, podem ser permitidos e não permitidos. Nos metais de baixo número atômico existem poucas zonas de Brillouin, enquanto que nos metais de elevados números atômicos, existem várias zonas de Brillouin. Lítio, um metal alcalino, apresenta a sua primeira zona de Brillouin totalmente coberta, enquanto a sua segunda zona de Brillouin está apenas 50 % coberta.

Bandas de energia em ferro ferromagnético foram calculadas autoconsistentemente por Callaway e Wang²⁹⁸. Eles usaram três diferentes potenciais. O primeiro potencial foi a

aproximação local de exchange de Kohn-Sham-Gaspar (KSG). O segundo, um potencial similar usado em um cálculo anterior ($X\alpha$ com $X = 0,64$). O terceiro, um potencial de exchange-correlação de von Barth e Hedin (vBH). Eles utilizaram o método da combinação linear de orbitais atômicos e um conjunto de bases de orbitais Gaussianos independentes. O acoplamento spin-órbita e outros efeitos relativísticos foram ignorados. Segundo eles, o uso do potencial de exchange-correlação melhorou os resultados obtidos, mas algumas discrepâncias ainda permaneceram. Eles relataram que a largura da porção ocupada das bandas d é cerca de $4,7 eV$ para o potencial vBH e $4,8 eV$ para o potencial KSG. O exchange splitting da banda d variou substancialmente estendendo-se de $1,3 eV$ (próximo do fundo da banda) a $2,2 eV$ próximo do topo no caso do potencial vBH. Para o potencial KS, os valores correspondentes são $1,6$ e $2,7 eV$.

O níquel tem sido o metal ferromagnético mais interessante para os estudos que descrevemos anteriormente. Wang e Callaway²⁹⁹ calcularam para o Ni o desdobramento de spin ferromagnético da banda d usando os potenciais KSG e vBH. Próximo do fundo da banda o valor encontrado foi $0,88 eV$ com o primeiro potencial e $0,63 eV$ com o segundo potencial.

Uma descrição completa do exchange splitting das bandas de energia do Ni foi obtida por Himpsel, Heimann e por Eastman³⁰¹. As bandas de energia do Ni estabelecem uma base para o entendimento de várias propriedades desse metal, por exemplo, propriedades ópticas, propriedades de transporte, fotoemissão de spin polarizado e emissão de campo. A correlação entre intensidades experimentais de emissão satélite e o estreitamento da banda d para o Ni, tem mostrado o maior efeito de muitos elétrons com a presença de uma grande intensidade satélite e substancial interação de Coulomb intra-atômica (U). Os desdobramentos de spin ferromagnéticos experimentais para o Ni têm apresentado valores menores que os seus desdobramentos de spin calculados no estado fundamental. Em cálculos do estado excitado isto é atribuído aos efeitos de auto-energia em que um forte estreitamento da banda d acontece para bandas de spin majoritárias do que para bandas de spin minoritárias. O desdobramento de spin ferromagnético também foi encontrado ser dependente da banda em Co e Ni, com estados de simetria t_{2g} tendo maior splitting do que estados e_g ³⁰¹.

A figura 3.22 mostra os espectros de fotoelétron de ângulo resolvido para superfícies de cristal isolado de Ni, o qual exhibe o desdobramento de spin em dois pontos diferentes do espaço \vec{k} . Os desdobramentos entre os picos observados e a projeção superior são devido às

interações de troca ferromagnético. Isto está confirmado pelo fato do splitting ser reduzido rapidamente quando a temperatura alcança o ponto Curie (T_c). A parte superior do quadro é para estados do tipo t_{2g} próximos ao centro da banda Σ_2 , enquanto a parte mais baixa é para estados do tipo e_g . As linhas cheias e quebradas representam um quadrado mínimo para os pontos dados³⁰¹.

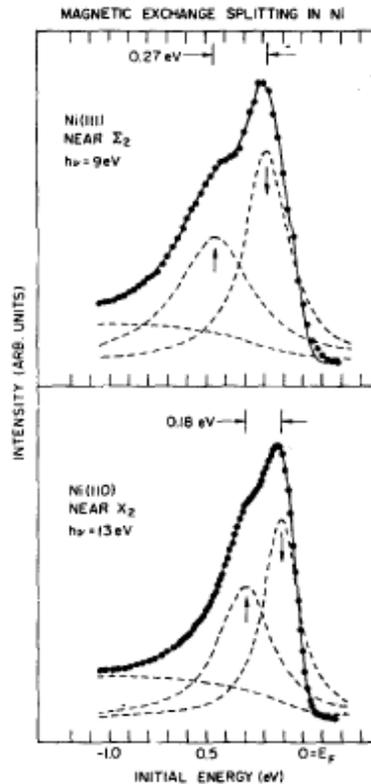


Figura 3.22 Espectros de fotoelétron de ângulo resolvido para o desdobramento de spin ferromagnético para superfícies de cristal isolado de Ni³⁰¹.

Quando discutimos o critério de Stoner¹⁹⁰ para o ferromagnetismo, $I \cdot D(E_F) > 1$, afirmamos que se ele fosse totalmente satisfeito, aconteceria ordem ferromagnética no estado fundamental e, também aconteceria um desdobramento das bandas de energia em bandas de spin up e bandas de spin down. Agora, devemos saber que como consequência do desdobramento de spin ferromagnético das bandas d, surgem dois efeitos. O primeiro efeito é que os metais ferromagnéticos exibem uma magnetização finita em equilíbrio termodinâmico.

O potencial termodinâmico adequado, para um sistema magnético, é a energia livre de Helmholtz, equação 3.33.

$$F = U - T.S \quad (3.33)$$

Em uma dada temperatura, os spins ficarão ordenados de tal modo que a energia livre seja minimizada. Por exemplo, em temperaturas altas, prevalecerá a contribuição da entropia, para que a energia livre seja minimizada, enquanto que em temperaturas baixas, a energia livre poderá ser minimizada se existir um estado de spin ordenado. A determinação da magnetização e da susceptibilidade poderá ser feita utilizando-se as equações (3.34) e (3.35), respectivamente.

$$M = -\frac{1}{\mu_0 V} \left(\frac{\partial F}{\partial H} \right)_T \quad (3.34)$$

$$\chi = \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_T \quad (3.35)$$

O segundo efeito do exchange splitting ferromagnético é que a densidade de estados na energia de Fermi (E_F) e as velocidades de Fermi tornam-se diferentes para as duas sub-bandas de spin. Pelo fato da densidade de estado ser dependente do spin, velocidades e potenciais de espalhamento, um metal ferromagnético é caracterizado por diferentes condutividades em seu bulk para elétrons de spin up (\uparrow), que são os elétrons majoritários, e spin down (\downarrow) que são os elétrons minoritários:

$$\sigma_{\uparrow,\downarrow} = e^2 N_{\uparrow,\downarrow} D_{\uparrow,\downarrow} \quad (3.36)$$

$\sigma_{\uparrow,\downarrow}$ representa a condutividade dos elétrons de spin up e dos elétrons de spin down.

e representa o valor absoluto da carga eletrônica.

$N_{\uparrow,\downarrow}$ é a densidade de estados dependente do spin na energia de Fermi.

$D_{\uparrow,\downarrow}$ é a constante de difusão dependente do spin do elétron.

$$\text{Sendo que } D_{\uparrow,\downarrow} = (1/3)v_{F\uparrow,\downarrow}l_{e\uparrow,\downarrow} \quad (3.37)$$

$v_{F\uparrow,\downarrow}$ é a media da velocidade de Fermi dependente do spin.

$l_{e\uparrow,\downarrow}$ é o percurso livre médio do elétron dependente do spin.

A equação (3.38) define a polarização da corrente, (α_F), de um metal ferromagnético.

$$\alpha_F = \frac{\sigma_{\uparrow} - \sigma_{\downarrow}}{\sigma_{\uparrow} + \sigma_{\downarrow}} \quad (3.38)$$

Para *Fe*, *Co* e *Ni*, a magnitude da polarização da corrente, (α_F), é $0,1 < \alpha_F < 0,7$.

Ao analisarmos, isoladamente, as propriedades de bandas que dizem respeito ao magnetismo, como estamos fazendo para *Fe*, *Co* e *Ni*, que são metais de transição 3d, a propriedade mais importante é o exchange splitting magnético dos estados próximos do nível de Fermi²⁸⁰. Um dos problemas na determinação experimental do exchange splitting é a sobreposição entre diferentes bandas d, que cria dificuldade na separação dos componentes majoritários e minoritários de uma mesma banda de energia. Nos ferromagnetos 3d, *Fe*, *Co* e *Ni*, um tem mais bandas d ocupada do que desocupada. Neste caso, o problema pode ser diminuído pela investigação das bandas desocupadas com fotoemissão inversa, em lugar da investigação das bandas ocupadas com fotoemissão³⁰².

A figura 3.23 mostra a relação entre o exchange splitting magnético e o momento magnético do bulk do *Fe*, *Co* e *Ni*. Existe uma relação aproximada de 1 eV por magneton de Bohr entre o exchange splitting magnético e o momento magnético local para os elétrons 3d. A razão entre este e aquele no nível de Fermi é conhecida como o parâmetro de Stoner³⁰¹.

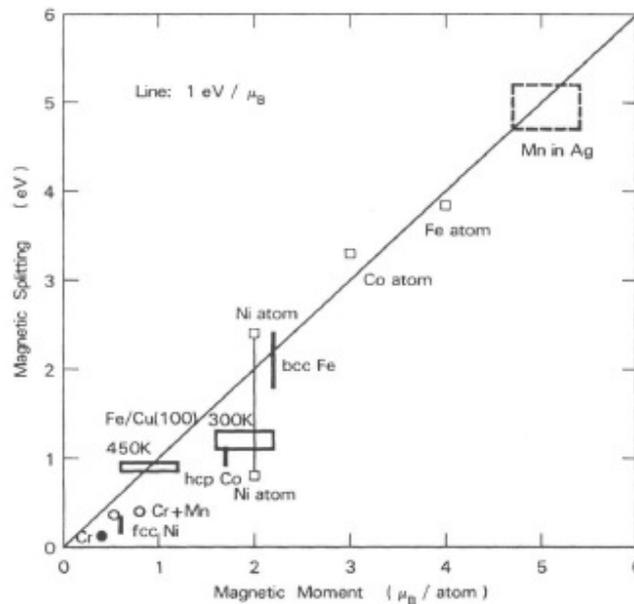


Figura 3.23 Relação de aproximadamente $1eV/\mu_B$ entre o exchange splitting magnético dos estados 3d e o momento magnético local³⁰².

3.5 O momento magnético em Fe_2 , Co_2 e Ni

O objetivo específico do item 3.5 é determinar o momento magnético para estado de spin quinteto dos clusters diatômicos Fe_2 , Co_2 e Ni_2 com as funções de base e os funcionais de densidade e métodos descritos nessa tese.

O momento magnético de um elétron tem duas fontes. Uma fonte é devido ao movimento orbital de elétrons em torno do núcleo. A outra fonte é devido ao spin, sendo este, uma propriedade intrínseca do elétron que pode apenas ser entendido através da mecânica quântica.

O momento magnético de um elétron livre, μ_B , é igual a 1,73 magneton de Bohr (μ_B), sendo calculado pela equação 3.39.

$$\mu_s = g[S(S+1)]^{1/2} \quad (3.39)$$

sendo S o valor absoluto do número quântico de spin, g é a razão giromagnética ou fator g , $[S(S+1)]^{1/2}$ fornece o momento angular do elétron. Para o elétron livre, g tem valor 2,00023 o qual pode ser tratado como 2,00 para mais propósito. Através da equação (3.40), nós podemos calcular o momento magnético de spin do elétron³⁰³:

$$\mu_s = 2[1/2(1/2+1)]^{1/2} = 1,73 \quad (3.40)$$

Os átomos de Fe , Co e Ni no estado fundamental possuem momento magnético 4,90 μ_B , 3,87 μ_B , e 2,83 μ_B , respectivamente³⁰³. Esses momentos magnéticos podem ser calculados através da equação 3.41.

$$\mu_{s(S+L)} = [4S(S+1) + L(L+1)]^{1/2} \quad (3.41)$$

em que S é o número quântico de spin total e L é o número quântico de momento angular orbital total. Mas, a contribuição orbital é geralmente suprimida pela interação com os campos elétricos dos ligantes para a primeira série de transição. Portanto, a equação (3.41) transforma-se na equação (3.42)³⁰³.

$$\mu_s = [4S(S+1)]^{1/2} \quad (3.42)$$

Entretanto, no *bulk*, estes metais têm momentos magnéticos $2,2 \mu_B$, $1,76 \mu_B$ e $0,604 \mu_B$, respectivamente.

Átomos isolados de um metal possuem seus orbitais atômicos localizados. Porém, quando esses átomos se aproximam um do outro, os orbitais atômicos ficam delocalizados provocando a coesão de átomos enquanto que os discretos níveis atômicos dispersam em energia dando surgimento às bandas de energia.

Em se tratando de clusters, a figura do *bulk* é inadequada porque no cluster, uma grande fração de átomos está sobre a sua superfície, onde a configuração eletrônica é diferente da configuração eletrônica do *bulk*. No *Fe*, por exemplo, a configuração eletrônica encontrada no *bulk* pode ser $4s^1 3d^7$. Isso acontece por dois motivos. Primeiro, no cluster existe um reduzido número de vizinhos mais próximos, os quais motivam os elétrons $3d$ a serem mais localizados. Segundo, a rápida terminação na superfície provoca ondas de choque eletrônico que se propaga, dentro do cluster, na forma de carga oscilando e ondas de densidade de spin. Foi mostrado que a polarização que envolve os elétrons de condução s e os elétrons d localizados eram responsáveis por uma polarização espacial oscilatória dos elétrons de condução - oscilações RKKY⁹⁷⁻⁹⁹. Essa polarização diminui muito com a distância a partir do momento localizado, como mostra a equação (3.43).

$$J_{RKKY} \propto J^2 \frac{\cos(k_F R)}{(k_F R)^\alpha} \quad (3.43)$$

Em que J_{RKKY} é a interação de exchange (oscilações) de RKKY⁹⁷⁻⁹⁹; J é o acoplamento de exchange local; k_F é o momentum de Fermi do hospedeiro; R é a distância e α é uma certa quantidade positiva, número dependente de dimensão. A dependência da distância é devido à forma da superfície de Fermi em metais, sendo válida apenas no limite $J \rightarrow 0$. Em virtude de $J_{RKKY} \propto J^2$, o sinal de J não importa³⁰⁴.

Os clusters de ferro em virtude de terem seus momentos magnéticos mais sensíveis ao seu meio ambiente, apresentam anomalias ao serem comparados aos clusters de cobalto e níquel. Mudanças na estrutura cristalina afetam fortemente o momento magnético.

O magnetismo faz com que retrocedamos à estrutura de bandas. Quando os átomos vêm juntos em um cluster ou no metal sólido, o overlap entre os orbitais atômicos de átomos vizinhos dão surgimento às bandas de energia. O momento magnético é dado pela diferença entre as bandas de spin majoritárias e as bandas de spin minoritárias, todas recheadas de elétrons. Esta diferença está diretamente relacionada ao desdobramento de spin ferromagnético entre as bandas. Portanto, o desdobramento de spin é a chave do magnetismo. Devido ao desdobramento de spin, a banda de spin minoritária é menos preenchida que a banda de spin majoritária, e isto cria um desequilíbrio que produz o momento magnético.

Em nosso trabalho, ao analisarmos a população orbital total do estado quinteto do Fe_2 , Co_2 e Ni_2 , comprovamos a grande utilidade desse estado na compreensão da extensão do momento magnético de cada um desses metais. A característica dos momentos magnéticos não-inteiros são uma consequência da delocalização parcial dos elétrons 3d, os quais não somente aumentam a energia coesiva mas também contribuem para o alinhamento mútuo dos momentos magnéticos³⁰⁵.

O modelo de Stearns¹³⁰, introduzido em 1973, no qual ela incorporou características itinerantes e localizadas para os elétrons 3d, mostra que cerca de 5% dos elétrons 3d estão situados em bandas de energia do tipo d de caráter itinerante, enquanto que os 95% restante dos elétrons 3d encontram-se situados em bandas de energia do tipo d, as quais são suficientemente estreitas para que os elétrons possam ser considerados localizados; o acoplamento dos elétrons 3d localizados seria realizado através dos elétrons 3d itinerantes¹³⁰. Ela propôs que a interação do desdobramento de spin magnética atômica, de elétrons d localizados, era responsável pelo momento local de ferro. Para o ferromagnetismo do ferro ocorrer, deveria estar presente um pequeno número de elétrons d itinerantes por átomo de ferro. A interação de troca entre elétrons d localizados e elétrons d itinerantes, causaria o momento local de átomo de ferro para produzir o alinhamento ferromagneticamente. Por outro lado, verificamos através desse modelo que os elétrons d são muito mais essenciais para o ferromagnetismo enquanto que a contribuição dos elétrons s é bastante pequena.

Atualmente, muitos aspectos do modelo de Stearns são consistentes com os do modelo de cluster. Ambos os modelos, têm os aspectos de elétrons d itinerantes e a interação

de exchange d-d e os resultados do modelo de cluster também incluem a magnitude de momento local, a distribuição espacial de elétrons, e o número de elétrons d itinerantes assim como o número de elétrons d localizados.

As tabelas 3.19 e 3.20 apresentam a População de spin s e d e o momento magnético calculado e experimental para os clusters Fe_2 , Co_2 e Ni_2 sendo que para o cálculo dos mesmos, na tabela 3.19, fizemos uso dos funcionais de densidade UB3LYP, UB3LYP, UBHLYP, UBP86 e LSDA. As funções de base usadas foram 6-311G(d,p) e LSDA/Lan11mb, respectivamente. Na tabela 3.20 encontram-se os resultados da população de spin, para os mesmos clusters já mencionados, usando-se PBE1PBE, CIS e MP4, sendo a função de base 6-311G(d,p).

Tabela 3.19 População de spin s e d e momento magnético em magneton de Bohr calculado e experimental para os *clusters Fe₂, Co₂ e Ni₂*.

| Metal | População de spin d | População de spin s | Momento magnético (calc.) | Momento magnético (exp.) | Funcional/Base |
|-------|---------------------|---------------------|---------------------------|--------------------------|--------------------|
| Fe | 2,664 | -0,662 | 2,002 | 2,219 | |
| Co | 2,461 | -0,460 | 2,001 | 1,760 | UB3LYP/6-311G(d,p) |
| Ni | 1,531 | 0,467 | 1,998 | 0,604 | |
| Fe | 2,98574 | -0.81090 | 2,175 | 2,219 | |
| Co | 1,9552 | 0.04750 | 2,003 | 1,715 | UB3LYP/Lan11mb |
| Ni | 1,019 | 0,821 | 1,840 | 0,604 | |
| Fe | 2,992 | -0,816 | 2,176 | 2,219 | |
| Co | 1,997 | 0,127 | 2,124 | 1,76 | UBHLYP/Lan11mb |
| Ni | 1,005 | 0,830 | 1,835 | 0,604 | |
| Fe | 2,622 | -0,491 | 2,131 | 2,219 | |
| Co | 1,604 | 0,431 | 2,035 | 1,715 | UBP86/Lan11mb |
| Ni | 1,007 | 0,829 | 1,836 | 0,604 | |
| Fe | 1,719 | 0,274 | 1,993 | 2,219 | |
| Co | 2,354 | -0,353 | 2,001 | 1,715 | LSDA/6-311G(d,p) |
| Ni | 1,540 | 0,471 | 2,011 | 0,604 | |
| Fe | 2,600 | -0,48519 | 2,11481 | 2,219 | |
| Co | 1,747 | 0,256 | 2,003 | 1,715 | LSDA/Lan11mb |
| Ni | 0,50776 | 0,82979 | 1,337 | 0,604 | |

Tabela 3.20 População de spin s e d e momento magnético em magneton de Bohr calculado e experimental para os clusters Fe_2 , Co_2 e Ni_2 .

| Metal | População de spin d | População de spin s | Momento Magnético (calc) | Momento Magnético (exp) | Funcional/Base |
|-------|---------------------|---------------------|--------------------------|-------------------------|-----------------|
| Fe | 3,1157 | -0,78523 | 2,330 | 2,219 | |
| Co | 2,49064 | -0,06109 | 2,429 | 1,76 | PBE1PBE/Lan12dz |
| Ni | 1,50134 | 0,44159 | 1,942 | 0,604 | |
| Fe | 3,00206 | -1,00072 | 2,001 | 2,219 | |
| Co | 2,09721 | -0,00830 | 2,089 | 1,76 | CIS/6-311G(d,p) |
| Ni | 1,22795 | 0,49638 | 1,724 | 0,604 | |
| Fe | 3,00206 | -1,00072 | 2,001 | 2,219 | |
| Co | 2,00802 | -0,00830 | 1,999 | 1,76 | MP4/6-311G(d,p) |
| Ni | 1,49278 | 0,50621 | 1,998 | 0,604 | |

Pela análise da população de spin contida nas tabelas 3.19 e 3.20, verificamos que a contribuição da população orbital s, de um modo geral, é pequena em concordância com Stearns¹³⁰. O cluster Fe_2 apresentou população de spin s negativa quando usamos os funcionais UB3LYP/6-311G(d,p), UB3LYP/Lan11mb, LSDA/Lan11mb, UBP86/Lan11mb, UBHLYP/Lan11mb, PBE1PBE/Lan12dz e os métodos CIS/6-311G(d,p) e MP4/6-311 G(d,p). O cluster Co_2 apresentou população de spin s negativa ao usarmos o funcional LSDA com a função de base 6-311G(d,p), PBE1PBE com a função de base Lan12dz, o métodos CIS e o método MP4, ambos com a função de base 6-311G(d,p). O funcional LSDA em parceria com a função de base 6-311G(d, p) superestima a população de spin d para o cluster Co_2 . O cluster

Ni_2 não apresentou população de spin s negativa. LSDA/Lan11mb superestima o valor da população de spin s para o cluster Ni_2 . De acordo com Stearns, sendo a contribuição s negativa, a mesma estará contribuindo para o antiferromagnetismo.

A principal tendência no comportamento do momento magnético dos clusters dos metais de transição pode ser entendida como uma consequência de dois fatores principais. O primeiro fator é a coordenação atômica, a qual afeta os momentos locais e consequentemente a média do momento do cluster. Uma grande coordenação atômica local aumenta densidade local de estados eletrônicos, diminuindo os momentos magnéticos locais. O segundo fator é a separação dos vizinhos mais próximos. Grandes distâncias entre eles diminuem o overlap da função de onda e mantém os momentos magnéticos locais próximos aos valores nos átomos livres. Em virtude da interação desses dois fatores, alguns clusters têm sido encontrados serem magnéticos, mesmo que o seu próprio elemento não seja magnético na fase metálica do bulk³⁰⁶. Esse segundo fator justifica a diminuição da magnetização na banda d obedecendo a ordem Fe, Co e Ni, que constatamos em nossos cálculos, como mostram as tabelas acima que acabamos de analisar.

Ao compararmos os valores calculados com os valores experimentais, verificamos que cálculos *ab-initio* descrevem os momentos magnéticos de Fe e Co muito melhor que o momento magnético do Ni. Considerando o Ni, percebemos que em virtude do estreitamento da banda acontecer na superfície, os valores calculados para a população de spin d , são maiores que o magneton de Bohr experimental.

Aplicando B3PW91/Lan12dz aos três clusters, verificamos que para o cluster Fe_2 , a população de spin d é igual a $3,07637 \mu_B$ e a população de spin s igual a $-0,78411$. Isso nos dá um magneton de Bohr em torno de 2,3. Para o cluster Ni_2 , a população de spin d é igual a $1,49298 \mu_B$ e a população de spin s igual a $0,44596$. O momento magnético é aproximadamente $2,0 \mu_B$. Não comentaremos o momento magnético do cluster Co_2 porque o seu estado quinteto ao usarmos B3PW91/Lan12dz é um orbital molecular ligante.

Ao verificarmos os momentos magnéticos para os bulk Fe , Co e Ni , e analisando-se clusters desses elementos, aumentos em seus momentos são previstos de 21 – 45 % para clusters Fe_n , -6 – 42 % para clusters Co_n e 9 – 65 % para clusters Ni_n . Esses percentuais estão de um modo geral em concordância com aqueles determinados por Bloomfield e seus colaboradores ao usarem técnicas de feixe de luz. Eles encontraram aumento de 27 % e 20 %

para clusters descobertos de Ferro e de cobalto, respectivamente. Os clusters observados continham mais de cinquenta átomos³⁰⁷. Miguel Castro e seus colaboradores, ao fazerem cálculos dos momentos magnéticos para os clusters Fe_5 e Co_5 , encontraram $3,0 \mu_B$ e $2,0 \mu_B$, respectivamente³⁰⁸. Esses valores estão próximos dos valores determinados experimentalmente para esses clusters, $2,8 \pm 0,2 \mu_B$ e $2,08 \mu_B$.

Salientamos que, resultados experimentais para os momentos magnéticos de pequenos clusters de metais de transição são escassos. Bloomfield e seus colaboradores, através de técnicas de feixes de luz em íons, determinaram os momentos magnéticos de pequenos clusters de níquel, Ni_n , contendo de cinco a duzentos átomos ($n = 5 - 200$). Para o cluster Ni_5 , o valor do momento magnético é $1,6 \mu_B/\text{átomo}$ ³⁰⁹. Ao realizar experimentos de deflexão magnética do tipo Stern-Gerlach, D. C. Douglas e seus colaboradores³¹⁰, encontraram momento magnético de $2,24 \pm 0,14 \mu_B / \text{átomo}$ para clusters de cobalto contendo de 65 até 215 átomos em temperaturas vibracionais entre 85 e 300 K, um valor superior ao valor do momento magnético do bulk do cobalto.

Xiaoshan Xu³¹¹ estudou as propriedades magnéticas de clusters de cobalto ($20 \leq N \leq 200$) em feixe de luz molecular. Ele encontrou que o estado fundamental apresenta um momento magnético em torno de $2 \mu_B$. Por outro lado, ele afirma que clusters de ferro ($20 \leq N \leq 200$), também estudados em feixe de luz molecular, apresentam um momento magnético em torno de $3 \mu_B$ para o seu estado fundamental³¹². No modelo de Stoner, a magnetização, em unidades de um magneton μ_B é dada pela equação 3.44³¹³

$$\mu(\Delta) = \int_{-\infty}^{\epsilon_F} [n_d^+(\epsilon) - n_d^-(\epsilon)] d\epsilon \quad (3.44)$$

Em que n_d é a ocupação eletrônica total da banda d; Δ é o splitting da banda magnética.

A ocupação eletrônica total da banda d, n_d , é conservada em cada etapa, sendo a mesma calculada pela equação 3.45

$$n_d = \int_{-\infty}^{\epsilon_F} [n_d^+(\epsilon) + n_d^-(\epsilon)] d\epsilon \quad (3.45)$$

Em que $n_d^+(\mathcal{E})$ e $n_d^-(\mathcal{E})$ indicam $n_d(\mathcal{E} + \Delta/2)$ e $n_d(\mathcal{E} - \Delta/2)$, respectivamente. A densidade paramagnética de estados por spin na banda d é representada por $n_d(\mathcal{E})$.

Clusters de ferro, cobalto e níquel são sistemas que apresentam elevada polarização de spin. Nesses clusters, existe um delicado balanço entre exchange e correlação, entre magnetismo e ligação química, entre população d e orbitais s³⁰⁸.

3.6 Proposição de um Modelo para o Magnetismo em Fe, Co e Ni metálicos

Após estudar os estados de spin tripleto, quinteto e septeto para os *clusters* moleculares Fe_2 , Co_2 e Ni_2 através dos funcionais de densidade UB3LYP, UBLYP, UBHLYP, UB3P86, UBP86, UB3PW91, PBE1PBE, LSDA e também de outros métodos como HF, CIS e MP4, chegamos aos resultados necessários para propor um modelo para o magnetismo em ferro, cobalto e níquel metálicos supondo a existência de dois spins magnéticos em cada centro atômico. Portanto, nosso modelo de magnetismo para o “cluster molecular” M_2 considera $2S + 1 = 5$. Esta condição é baseada em dados de aniquilação de pósitron¹³³ que sustentam um $S = 1$ para o spin localizado no átomo de Fe . Com relação ao Co_2 , o spin total que também propomos para esse cluster, ou seja, $S = 2$ é consistente com técnicas de espectrometria de massa³¹⁴, como também de muitas previsões teóricas. Para o Ni , um $S = 1$ é consistente com medidas em matriz de clusters isolados³¹⁵.

Assim como Pauling¹³⁵, e também baseado em efeitos de confinamento quântico e efeitos de superfície, nós assumimos que seis dos oito elétrons de valência do ferro ocupam orbitais híbridos d^3sp^2 em uma banda de condução e os dois elétrons restantes são elétrons magnéticos. Para o cobalto, sete dos nove elétrons de valência estão em orbitais híbridos d^3sp^3 ocupando a banda de condução enquanto que os outros dois elétrons d restantes são elétrons magnéticos. No caso do níquel, oito dos dez elétrons de valência, estão localizados em orbitais híbridos d^3sp^3 que ocupam a banda de condução enquanto que os dois elétrons restantes são elétrons magnéticos.

O nosso modelo molecular para os clusters Fe_2 , Co_2 e Ni_2 , é caracterizado pela idéia de que no estado de spin quinteto, para o magnetismo desses clusters, existem dois elétrons magnéticos de spins paralelos em cada centro atômico como mostra a figura 3.24.

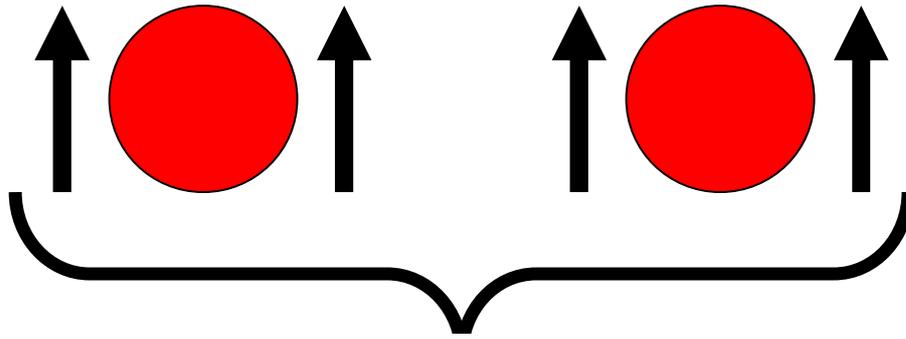


Figura 3.24 Dois spins paralelos em cada centro atômico do cluster M_2 .

M_2 é, naturalmente, um limite extremo de um modelo de cluster²³¹. Esse cluster consiste de dois núcleos iguais e com um total de quatro elétrons magnéticos, sendo dois em cada centro atômico. Nós trataremos esse sistema como um sistema imaginário para o qual podemos variar parâmetros e alterar a ordem magnética. Fazendo-se uso da aproximação de Born-Oppenheimer, o Hamiltoniano, neste caso, pode ser resolvido exatamente.

O Hamiltoniano completo para o sistema descrito acima é:

$$H = \frac{p_1^2}{2m_e} + \frac{p_2^2}{2m_e} + \frac{p_3^2}{2m_e} + \frac{p_4^2}{2m_e} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(-\frac{1}{r_{1A}} - \frac{1}{r_{2A}} - \frac{1}{r_{3A}} - \frac{1}{r_{4A}} - \frac{1}{r_{1B}} - \frac{1}{r_{2B}} - \frac{1}{r_{3B}} - \frac{1}{r_{4B}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{r_{13}} + \frac{1}{r_{14}} + \frac{1}{r_{23}} + \frac{1}{r_{24}} + \frac{1}{r_{34}} \right) \quad (3.46)$$

A e B representam dois núcleos enquanto 1 e 2 simbolizam dois elétrons.

Podemos admitir $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} = 1$. Isso é aceitável uma vez que:

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} = \frac{(1,602176 \times 10^{-19} \text{ C})^2}{1,11265 \times 10^{-10} \text{ C}^2 / \text{Jm}} = 2,30707 \times 10^{-28}. \text{ Valor esse que pode ser considerado}$$

desprezível. Por outro lado, fazendo-se uso da aproximação de Born-Oppenheimer, podemos considerar os dois núcleos fixos no espaço. Reagrupando o Hamiltoniano, teremos:

$$H = H_1 + H_2 + H_3 + H_4 + H_{12} + H_{13} + H_{14} + H_{23} + H_{24} + H_{34} \quad (3.47)$$

Em que,

$$H_1 = \frac{p_1^2}{2m_e} - \frac{1}{r_{1A}} - \frac{1}{r_{1B}} \quad (3.48)$$

$$H_2 = \frac{p_2^2}{2m_e} - \frac{1}{r_{2A}} - \frac{1}{r_{2B}} \quad (3.49)$$

$$H_3 = \frac{p_3^2}{2m_e} - \frac{1}{r_{3A}} - \frac{1}{r_{3B}} \quad (3.50)$$

$$H_4 = \frac{p_4^2}{2m_e} - \frac{1}{r_{4A}} - \frac{1}{r_{4B}} \quad (3.51)$$

$$H_{12} = \frac{1}{r_{12}} \quad (3.52)$$

$$H_{13} = \frac{1}{r_{13}} \quad (3.53)$$

$$H_{14} = \frac{1}{r_{14}}$$

$$H_{23} = \frac{1}{r_{23}} \quad (3.54)$$

$$H_{24} = \frac{1}{r_{24}} \quad (3.55)$$

$$H_{34} = \frac{1}{r_{34}} \quad (3.56)$$

Por outro lado, uma vez que o cluster M_2 é simplesmente constituído por dois átomos neutros de *Fe* ou de *Co* ou de *Ni*, e os spins são dos dois elétrons 3d não pareados, teremos um sistema de dois spins, $S = 1$, com uma interação de troca devido à superposição dos orbitais

atômicos. Através dos cálculos dos orbitais dos elétrons em cada cluster (orbitais moleculares) verificamos que essa interação é ferromagnética. Podemos, então, representar esse sistema pela figura 3.25.

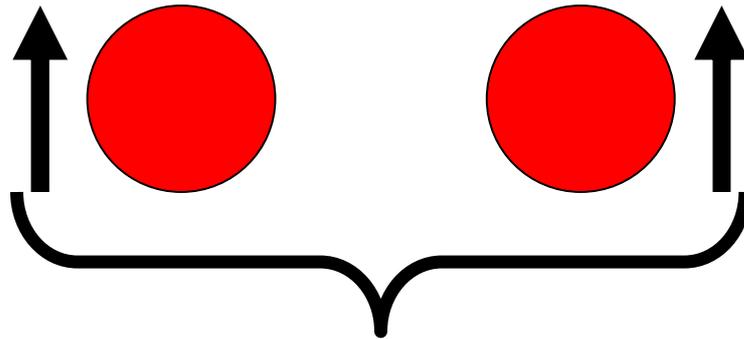


Figura 3.25 Dois spins paralelos, sendo um em cada centro atômico do cluster M_2 .

Para essa situação, M_2 é semelhante à molécula do hidrogênio. Porém, devemos tratar esse sistema como um sistema fictício assim como fizemos para o sistema anterior. Algumas modificações do Hamiltoniano anterior nos conduzirão ao hamiltoniano³¹¹ desse sistema onde o mesmo é:

$$H = \frac{p_1^2}{2m_e} + \frac{p_2^2}{2m_e} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(-\frac{1}{r_{1A}} - \frac{1}{r_{2A}} - \frac{1}{r_{1B}} - \frac{1}{r_{2B}} + \frac{1}{r_{12}} \right) \quad (3.57)$$

Em que,

$$H_1 = \frac{p_1^2}{2m_e} - \frac{1}{r_{1A}} - \frac{1}{r_{1B}} \quad (3.58)$$

$$H_2 = \frac{p_2^2}{2m_e} - \frac{1}{r_{2A}} - \frac{1}{r_{2B}} \quad (3.59)$$

$$H_{12} = \frac{1}{r_{12}} \quad (3.60)$$

H_1 e H_2 , verdadeiramente, são Hamiltonianos idênticos do elétron isolado, exceto para as coordenadas. A resolução desse Hamiltoniano, conduze-nos a iniciarmos pelos estados de energias do Hamiltoniano atômico $H_{atomico} = \frac{p_1^2}{2me} - \frac{1}{r_{1A}}$ como base, diagonalizar H_1 para obtermos a solução³¹¹.

Em virtude de *Fe*, *Co* e *Ni*, apresentarem, relativamente, spin alto, seus comportamentos, em grande parte, apresentam similaridades com a física de pequenos magnetos moleculares. Como exemplos de magnetos moleculares com números ultra-pequenos de íons paramagnéticos embebidos, mencionamos o sistema dímero consistindo de dois íons Fe^{3+} (spin $S = 5/2$), um aproximado arranjo triangular equilátero de íons V^{4+} (spin total $j = 7/2$), um aproximado arranjo quadrado de íons Nd^{3+} (spin total $j = 9/2$), um arranjo tetraédrico regular de íons Cr^{3+} (spin $S = 3/2$) e um arranjo tetraédrico irregular de íons Fe^{3+} (spin $S = 5/2$)^{316, 317}.

Magnetos moleculares tipicamente contém clusters isolados, de spins que interagem em vários caminhos. Diferentemente dos magnetos tradicionais, os magnetos moleculares não contém ordenamento magnético de extensão longa. Isto é importante ser percebido em virtude da diferença entre interações de extensão longa e clusters finitos os quais apresentam interações locais. As interações locais estabelecem discretas excitações nos níveis de energia em vez do contínuo de estados estabelecido pela ordem de extensão longa. Em magnetos moleculares, o ordenamento magnético tende a ser descrito como sendo um ou outro: completamente ferromagnético ou completamente antiferromagnético ou ainda, combinação dos dois, onde alguns íons estão antiferromagneticamente alinhados para um íon e ferromagneticamente alinhado para outro. Isto tende a causar frustração no sistema.

Em magnetos moleculares a teoria com relação às interações tem sido bem desenvolvidas. O problema principal é que nesses magnetos, existem diferentes caminhos para o sistema acoplar. Entretanto, as interações entre íons podem ser usualmente bem descritas por meio de acoplamento de vizinhos mais próximos no modelo de Heisenberg. Este modelo torna-se preferido ao modelo de Hubbard desde que não existam significantes interações de extensão longa em magnetos moleculares.

O modelo de Heisenberg³¹⁸, como foi descrito, descreve a interação entre os momentos magnéticos localizados nos sítios de uma rede periódica, em que a mesma representa a

estrutura cristalina do material. Ao elaborar o seu modelo, ele colocou para cima todos os spins e incluiu a interação de exchange somente para os vizinhos mais próximos²⁹⁷. Esse modelo teve grande aceitação porque a força de alinhamento dos spins dos elétrons não poderia ser explicada em termos das interações conhecidas. A solução é provida pelas interações de exchange dos elétrons. Devemos ressaltar, mais ainda, que entre um par de momentos magnéticos vizinhos se dá um fenômeno de acoplamento, chamado interação de exchange. Esse acoplamento está caracterizado por um determinado parâmetro de J que expressa essencialmente a energia necessária para dar volta à orientação de um momento magnético em presença de outro.

O Hamiltoniano de Heisenberg isotrópico é dado por :

$$H = - \sum_{ij} J_{ij} \vec{S}_i \vec{S}_j \quad (3.61)$$

Onde J_{ij} é a interação magnética entre os spins i e j . Ou seja, J_{ij} é a constante de acoplamento de troca entre os dois spins. Nesse Hamiltoniano, um J positivo refere-se a uma interação ferromagnética enquanto que um J negativo refere-se a uma interação antiferromagnética. \vec{S}_i e \vec{S}_j são vetores unitários apontando na direção de momentos magnéticos local em posições i e j , respectivamente. Ainda que este seja o Hamiltoniano mais comum usado para o sistema modelo, é importante expandir o Hamiltoniano de Heisenberg para incorporar diferentes interações:

$$H = H_{iso} + (H_{sim} + H_{antisim})_{aniso} + H_{Zee} \quad (3.62)$$

Onde cada termo é descrito em termos de operadores de spin como

$$H = \sum_{ij} (J_{ij} \vec{S}_i \vec{S}_j + \vec{S}_i D_{ij} \vec{S}_j + d_{ij} \vec{S}_i \Lambda \vec{S}_j) + g \mu_B B \sum_i \vec{S}_i \quad (3.63)$$

O Hamiltoniano está expandido em quatro partes: isotrópica, anisotrópica simétrica, anisotrópica antissimétrica e o termo de Zeeman, respectivamente. Isso leva em conta a

modelagem detalhada de mais configurações de spin. $\langle i j \rangle$ significa a soma sobre todos os vizinhos mais próximos e o tratamento de spin como um vetor que pode ser acoplado em todas as direções. O termo isotrópico representa a interação em que todos os componentes são os mesmos em uma rotação de sistema de coordenada³⁰⁸. Em virtude disso, o termo anisotrópico tem interações com componentes diferentes. Anisotropia pode ser simétrica ou antisimétrica com a condição de um desdobramento em campo zero dos níveis magnéticos isotrópicos. Por sua vez, o caso simétrico surge de interações dipolares, desde que os dois íons estejam relacionados simetricamente, onde D_{ij} é ambos simétrico e traceless. O termo anisotrópico antissimétrico vem do acoplamento spin órbita e é descrito por Dzyaloshinski e Morya como um produto cruzado dos operadores de spin. O termo magnético de Zeeman é o último termo. Esse termo fornece a perturbação do hamiltoniano para descrever o desdobramento dos níveis de energia com o campo magnético.

O modelo de Heisenberg, de modo diferente do modelo de Ising³¹⁹, leva em conta as flutuações quânticas inerentes aos spins, e desse modo requer técnicas elaboradas para a obtenção dos espectros de energias. Por outro lado, ao lidarmos com sistemas reais, verificamos que impurezas, vacâncias, defeitos em rede ou bordas, quebram a simetria translacional e tornam a diagonalização do modelo ainda mais bem elaborada.

O modelo de Ising³¹⁹ representa interações de curto alcance entre spins, em que o estudo em uma rede bidimensional, fornece informações com respeito a um sistema físico na transição de fase. Isto é, na criticalidade. A formulação desse modelo foi feita por Lenz em 1920. Ising, em 1925, resolveu-o para uma dimensão. Porém, a solução unidimensional não deu resultados satisfatórios para a descrição da transição de fase ferro-paramagnética.

O modelo de Ising pode ser definido pelo Hamiltoniano dado na equação 3.64.

$$H = - \sum_{(i,j)} J_{ij} S_i S_j - H \sum_{i=1}^N S_i \quad (3.64)$$

J_{ij} são interações de troca e a interação (i,j) indica que a soma deve ser feita entre os primeiros vizinhos. S_i e S_j são vetores unitários que apontam na direção de momentos magnéticos local em posições i e j, respectivamente. S_i e S_j podem assumir valores ± 1 , nos sítios $i = 1, 2, 3, \dots, N$.

A equação apresenta dois termos. O primeiro termo representa uma interação entre os spins e está relacionado com uma fase ferromagnética. No segundo termo, H representa um campo magnético externo aplicado. No caso de um paramagneto, o Hamiltoniano é constituído apenas pelo segundo termo da interação dos spins com o campo magnético, não apresentando magnetização espontânea. Para a resolução do modelo de Ising, devemos escrever a função de partição canônica:

$$Z_N = Z(T, V, N) = \sum_{\{S_i\}} \exp(-\beta H) \quad (3.65)$$

a soma deve ser realizada sobre todas as configurações variáveis de spin.

O nosso modelo de *cluster* M_2 , para o cristal, com apenas dois átomos metálicos, semelhante a uma molécula diatômica, mesmo sendo um modelo bastante reduzido, além de apresentar vantagens na definição do estado de spin e na própria simplicidade do cálculo computacional, também apresenta vantagens mais relevantes em virtude da importância cada vez maior da nanociência e da nanotecnologia.

Xiaoshan Xu³¹¹ mostrou que o problema de dois átomos não é, usualmente, discutido no magnetismo. Porém, ele é muito esclarecedor para o magnetismo do bulk.

A distância entre dois átomos vizinhos em uma molécula ou em uma amostra sólida é usualmente da ordem de décimos de nanômetros, um objeto com todas suas dimensões na escala nanométrica é constituído por um número relativamente pequeno de átomos. Quando agregados atômicos ou moleculares contendo poucas espécies químicas, chega a apresentar todas as suas dimensões contidas na escala nanométrica, suas propriedades magnéticas, elétricas, ópticas, mecânicas e químicas sofrem alteração devido a dois fatores. O primeiro fator refere-se aos efeitos de confinamento quântico dos elétrons. Isto é, o reduzido número de partículas que forma o cluster origina um novo arranjo dos níveis eletrônicos nos quais os elétrons estão distribuídos. O segundo fator, tão relevante quanto o primeiro, refere-se à manifestação dos efeitos de superfície que aumentam cada vez mais à medida que aumenta a razão entre o número de átomos que está na superfície do material e o número de átomos existente no volume da estrutura. Portanto, quanto menor for o tamanho da amostra, mais importantes se tornam os efeitos de superfície.

Um cubo formado por mil átomos (ou seja, contendo dez átomos dispostos ao longo de cada um dos lados), seiscentos deles, isto é, 60% do total estará na superfície da amostra. Já em um material macroscópico, como um grão de areia, a fração de átomos

presente na superfície é irrisória quando comparada com o número total de átomos da amostra. Os átomos localizados na superfície têm um papel diferenciado em relação aos que estão no interior do material, uma vez que podem participar de todas as interações físicas e químicas do material com o meio no qual ele está inserido, como a troca de calor, processos de oxidação. Por essa razão, historicamente, os catalisadores, materiais que podem acelerar certas reações químicas entre dois outros compostos devido ao fato de que sua superfície se apresenta como um meio adequado para favorecer a interação inicial entre eles, são normalmente empregados na forma de pequenas partículas dispersas no meio da reação: quanto maior a superfície específica do catalisador, ou seja, sua razão superfície/volume, maior será sua eficiência no processo de catálise.

A nanotecnologia aproveita as novas propriedades que surgem nos materiais quando em escala nanométrica, para que através do controle do tamanho e da forma dos nano-objetos possa preparar novos dispositivos tecnológicos com finalidades específicas. A grande motivação para o desenvolvimento de objetos e dispositivos nanométricos reside no fato de que propriedades físicas e químicas novas e incomuns - ausentes para o mesmo material quando de tamanho microscópico ou macroscópico - são observadas nessa nova escala. Por exemplo, uma amostra de um material metálico, ou seja, naturalmente condutor de eletricidade, pode se tornar isolante quando em dimensões nanométricas. Um objeto nanométrico pode ser mais duro do que outro que, embora formado do mesmo material, seja de maior tamanho. Por sua vez, a cor de uma partícula de um dado material pode também depender de seu tamanho. Um material magnético pode deixar de se comportar como um ímã ao ser preparado sob forma de amostras nanométricas. Um material relativamente inerte, do ponto de vista químico como o ouro, pode se tornar bastante reativo quando transformado em nanopartículas.

Superfícies³²⁰ são encontradas em toda parte, mas são facilmente ignoradas. Porém, elas têm um grande impacto sobre nossa compreensão da matéria e em como a matéria interage. Há vários modos de se considerar superfícies. Primeiro, podemos pensar em uma superfície como um filme muito fino, da espessura de um átomo ou de uma molécula. Segundo, podemos considerar uma superfície como uma interface entre dois materiais diferentes, como o limite entre dois líquidos imiscíveis, entre um líquido e um gás ou o vácuo, entre um sólido e um gás, um líquido ou o vácuo. Terceiro, podemos considerar superfícies como os limites de cristais sólidos. Superfícies têm propriedades termodinâmicas que são

diferentes das do corpo dos materiais. Essas diferenças acontecem porque em qualquer fronteira entre dois materiais, as interações não estão balanceadas, o que acaba afetando as propriedades da fronteira. Existe uma propriedade chamada tensão superficial que não tem equivalente no interior do material, mas que pode ter uma influência importante no comportamento de líquidos. Percebemos estas influências diariamente na água. As interfaces, que são limites entre as fases, têm propriedades que são determinadas pelos efeitos de superfície. Superfícies curvas, como aquelas das gotículas de líquidos, também têm propriedades únicas. Superfícies de sólidos cristalinos podem ser definidas de maneira específica, porque planos de átomos em cristais podem ser definidos especificamente. A presença de certas superfícies acelera ou catalisa algumas reações químicas porque pode acontecer interação entre os reagentes e a superfície, o que leva a uma diminuição da energia de ativação da reação e, portanto, acelera a sua velocidade³²⁰.

Todos os sólidos terminam sua estrutura em determinado ponto. Este término é a sua superfície. Como nas superfícies líquidas, a superfície de um sólido está associada a uma energia. Porém, o termo “tensão superficial” não é geralmente associado a superfícies sólidas. Em vez disso, usa-se o termo energia de superfície que tem o mesmo conceito, ou seja: é preciso energia para aumentar a área superficial de um sólido. As energias superficiais dos sólidos também variam dependendo do arranjo dos átomos que formam o plano de superfície. Isto é, planos superficiais com diferentes índices de Miller terão energias de superfície diferentes³²⁰.

As técnicas de microscopia de alta resolução, aplicadas na ciência dos materiais, cuja finalidade é a elucidação de estruturas atômicas, têm sofrido notáveis progressos³²¹⁻³²³. As superfícies sólidas não são atômicas lisas, mas constituídas de arranjos de átomos que estão em equilíbrio dinâmico. O arranjo da superfície dos sólidos está relacionado ao transporte de vacâncias, as quais se movem, para dentro e para fora dos sólidos, particularmente, com passos próximos das distâncias atômicas. McCarty e seus colaboradores³²¹, através da microscopia de elétrons de baixa energia (LEEM), a 3,9 eV, examinaram a dinâmica dos movimentos atômicos na superfície da liga intermetálica NiAl (110). Os pesquisadores mostraram que o "alisamento" da superfície é dominado mais pelo transporte das vacâncias do que pela difusão superficial. Este importante resultado contribui para a melhoria de nosso entendimento sobre a estabilidade das estruturas fabricadas em nanoescala. Lemay e seus colaboradores³²² descreveram o uso da técnica de microscopia de

tunelamento com varredura para revelar padrões espaciais da estrutura eletrônica em nanotubos de carbono metálicos com paredes simples. Foi projetado por Tonomura e seus colaboradores³²³ um microscópio de emissão de campo que tem duas vezes o poder de penetração de um microscópio EM de 300 kV e que possui também o brilho mais alto alcançado por um microscópio do gênero. O HVEM foi usado para demonstrar vórtices magnéticos "aprisionados" ao longo de defeitos colunares em filmes de Bi de 400 nm de espessura. Tal trabalho permitirá avançar na compreensão sobre o funcionamento dos semicondutores de alta temperatura.

CAPÍTULO 4

Conclusões

Embora tenhamos relatado nossos resultados no capítulo três, o faremos aqui, de modo bastante sucinto. Portanto, apresentamos as seguintes conclusões:

- Assumimos um modelo de cluster para descrever os cristais de *Fe*, *Co* e *Ni* com apenas dois átomos metálicos.
- Em nosso modelo de magnetismo para o “cluster molecular” M_2 , consideramos $2S + 1 = 5$, ou seja, um modelo que apresenta dois spins paralelos em cada centro atômico. Esta condição é baseada em: a) dados de aniquilação de pósitron que sustentam um $S = 1$ para o spin localizado no átomo de *Fe*; b) técnicas de espectrometria de massa que sustentam um spin total igual a 2 para o Co_2 , isto é, $S = 1$ para cada átomo de *Co*; c) em matriz de clusters isolados que sustenta $S = 1$ para o *Ni*.
- O nosso modelo de *cluster* M_2 , para o cristal, com apenas dois átomos metálicos, semelhante a uma molécula diatômica, mesmo sendo um modelo bastante reduzido, além de apresentar vantagens na definição do estado de spin e na própria simplicidade do cálculo computacional, também apresenta vantagens mais relevantes em virtude da importância cada vez maior da nanociência e da nanotecnologia. Para corroborar com nosso trabalho, Xiaoshan Xu mostrou em sua tese de doutorado, de modo brilhante, inteligente e satisfatório que o problema de dois átomos apesar de não ser, usualmente, discutido no magnetismo, ele é muito esclarecedor para o magnetismo do bulk. Sua tese, “The Magnetism of free Cobalt Clusters Measured in Molecular Beams”, foi apresentada à School of Physics Georgia Institute of Technology, EUA, em 07/12/2006.
- Utilizamos o critério de Stoner que é bastante útil para racionalizar a existência de ferromagnetismo em metais de transição. De acordo com esse critério, o produto entre a densidade de estados na energia de Fermi, $D(E_F)$, e a interação de exchange atômica (integral de exchange atômica),

I , deve ser maior que a unidade. Isto é: $I \cdot D(E_F) > 1$ para que ocorra a transição para o ferromagnetismo.

- Uma consequência do critério de Stoner, é que o nível de Fermi deve ter estados altamente localizados, o que está de acordo com as observações experimentais. Do ponto de vista da teoria dos orbitais moleculares, significa que o nível de Fermi, aqui identificado como HOMO (orbital molecular mais alto ocupado), deve corresponder a um estado antiligante. Sabemos que os orbitais antiligantes são fortemente localizados enquanto que os orbitais ligantes são delocalizados. Constatamos tal fato nos resultados obtidos de nossos cálculos.
- Nos apoiamos, também, nas idéias de Pauling e Mary Beth Stearns. Esta, ao introduzir o seu modelo para o ferromagnetismo, sugeriu que existe um número pequeno elétrons 3d itinerantes por átomo de ferro. De fato, as previsões do modelo de Stearns são consistentes com aqueles do modelo de cluster aqui utilizado.
- Em nossos cálculos usamos os funcionais de densidade UB3LYP, UBLYP, UBHLYP, UBP86, UB3P86, UB3PW91, PBE1PBE, LSDA e os métodos UHF, CIS e MP4 com as funções de base 6-311G(d,p), Lanl2dz, Lanl1dz e Lanl1mb. Realizamos cálculos sem quebra de simetria e com quebra de simetria.
- Fizemos uso da abordagem de átomo ligado que é o método mais simples para resolver o problema de fronteira.. Nessa abordagem, átomos de hidrogênio são usados para preencher ou passivar as valências livres da região que sofreu truncamento. Ao saturarmos os clusters com átomos de H, estaremos evitando ligações “flutuantes” e também evitando que os elétrons de tais ligações sejam injetados para o interior do cluster. Mas, ressaltamos que átomos de hidrogênio não têm condições de representar plenamente o ambiente eletrônico daqueles átomos que foram substituídos por eles, podendo até mesmo introduzir distorções na função de onda do sistema.

- Nossos cálculos rendem resultados, de um modo geral, bons para:
 - a) A largura da banda d;
 - b) O desdobramento de spin;
 - c) Profundidade da banda s.

- Fazendo uma análise da população orbital do estado de spin quinteto desses três clusters, observamos uma diminuição da magnetização na banda d na série *Fe*, *Co* e *Ni*. Tal diminuição está de acordo com dados experimentais para a variação do magneton de Bohr na série. Salientamos que à medida que a distância entre os átomos de um cluster aumenta, diminui o overlap da função de onda e isso faz com que os seus momentos magnéticos se aproximem dos valores de seus momentos magnéticos nos seus átomos livres.
- Nossos cálculos *ab-initio* descreveram os momentos magnéticos de *Fe* e *Co* muito melhor que o momento magnético do *Ni*. Considerando o *Ni*, percebemos que em virtude do estreitamento da banda acontecer na superfície, os valores calculados para a população de spin d, são maiores que o magneton de Bohr experimental.
- Dentre os cálculos realizados, a maioria mostrou que o estado de spin quinteto é antiligante. Portanto, podemos afirmar com confiança que o estado de spin quinteto descreve bem o magnetismo dos clusters *Fe₂*, *Co₂* e *Ni₂*.

- Em nosso estudo, levamos em consideração a importância relativa:
 - a) do acoplamento da regra de Hund,
 - b) das interações interatômicas
 - c) da natureza dos estados d dos cinco orbitais degenerados da banda d hibridizados com bandas s, assim como o fez Linus Pauling.

- De modo geral podemos afirmar que o modelo molecular M_2 para o magnetismo em *Fe*, *Co* e *Ni* é simples e bastante satisfatório, uma vez que os nossos resultados encontram-se em boa concordância com muitos resultados experimentais. Este modelo dímero pode ser uma boa estrutura teórica para pequenos magnetos moleculares sintetizados e dispositivos relatados na literatura que têm a ver com o nosso modelo.

PERSPECTIVAS

Desejamos ainda alcançar três objetivos:

Primeiro, realizar cálculos *ab-initio* de orbitais moleculares para clusters de Fe_n , Co_n e Ni_n ($n > 2$), empregando os funcionais de densidade com os quais já utilizamos nesse trabalho.

Segundo, realizar cálculos *ab-initio* de orbitais moleculares para os estados de spin tripleto, quinteto e septeto do MnAs. Nesses cálculos determinaremos largura de bandas, exchange splitting magnético, população orbital total, etc. Para isso:

- Usaremos funcionais de densidade puros como o BLYP e outros. Também usaremos funcionais de densidade híbridos como o B3LYP e outros.
- Cálculos usando o método Hartree-Fock sem correlação eletrônica.
- Cálculos usando o método Hartree-Fock com interação de configuração e eventualmente CASPT2.

O nosso interesse em trabalhar com o MnAs reside no fato de que esse composto assim como o $Gd_5Ge_2Si_2$, $MnFe_{0,45}As_{0,55}$ e o $La_{0,8}Sr_{0,2}MnO_3$ exibe o efeito magnético calórico.

O efeito magnético calórico é a mudança na temperatura de um material como resultado da exposição de seus spins magnéticos a um campo magnético externo.

O efeito magnético calórico forma a base para a refrigeração magnética. A magnitude desse efeito é dada pela mudança de entropia do campo induzido, ΔS_m . Quando um campo magnético é aplicado a um material que está em um ambiente termicamente isolado, ocorre uma diminuição em sua entropia magnética em virtude do alinhamento dos spins com o campo. Mas, a entropia total é constante porque não ocorre troca de calor com o meio ambiente. No entanto, a redução na entropia magnética é compensada por um aumento na entropia da rede cristalina do sistema através da criação de fônons, resultando em um aumento de temperatura, ΔT . Sabemos que a orientação dos spins de uma espécie química pode ser afetado pelos spins das espécies químicas vizinhas ou por um campo magnético externo e que o efeito magnético calórico pode ser medido indiretamente através das medidas de calor específico em função da temperatura em diferentes campos magnéticos.

O MnAs apresenta-se em duas estruturas. A estrutura tipo B8₁ NiAs hexagonal em que é ferromagnético e a estrutura tipo B31 MnP que é ortorrômbica distorcida em que é paramagnético. A sua temperatura Curie é 318 K. A transformação da fase ferromagnética para a fase ferromagnética é uma transição de fase magneto estrutural de primeira ordem que é acompanhada por um aumento descontínuo de cerca de 2 % no volume molar e pela diminuição na condutividade elétrica, revelando desse modo, uma transição metal-isolante. O aquecimento até cerca de 399K envolve uma transformação de segunda ordem e nessa transformação, não ocorre nenhuma mudança no volume.

O terceiro objetivo está relacionado com a preparação de nanopartículas magnéticas de núcleo/camada altamente cristalinas, como é o caso do nanocompósito CoFe₂O₄.CoFe₂. Para isso, trabalharemos em parceria com o Dr. Fernando Machado, professor do Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE). O Dr. Fernando Machado tem larga experiência na preparação desse tipo de nanopartículas magnéticas, tendo inclusive realizado vários trabalhos experimentais e também publicado excelentes artigos relacionados com essas nanopartículas.

Temos conhecimento que o nanocompósito CoFe₂O₄.CoFe₂ é constituído por uma fase magnética dura representada pela ferrita CoFe₂O₄ e por uma fase magnética mole representada pelo CoFe₂. A fase magnética dura proporciona uma alta coercividade (H_c), ou seja, não desmagnetiza com facilidade porque resiste à reorientação de suas partículas. Por outro lado, a fase magnética mole proporciona uma alta magnetização de saturação. Pela união dessas duas fases, poderão ser produzidos ímãs permanentes com grande produto de energia. Isto é, ímãs que apresentam a máxima energia magnética armazenada por unidade de volume. Essa grandeza corresponde à área do maior retângulo que pode ser inscrito no segundo quadrante localizado na região superior e à esquerda do ciclo de histerese.

A preparação de amostras compostas por nanopartículas de núcleo/camada de CoFe₂O₄.CoFe₂, tem sido feita pelo Dr. Fernando Machado através de uma técnica da reação por coordenação iônica (RCI) usando quitosana como agente complexante, onde a tanto a espessura da camada superficial como o raio do núcleo das nanopartículas desse nanocompósito são controlados. Dessa maneira, pode-se otimizar os valores da coercividade, da magnetização remanente e da magnetização de saturação.

As nanopartículas magnéticas têm tido vários usos, onde um deles é como agente transportador de drogas direcionados pela aplicação de ímãs.

Fazendo parte, ainda, do terceiro objetivo, realizaremos cálculos *ab-initio* de orbitais moleculares para o nanocompósito $\text{CoFe}_2\text{O}_4\cdot\text{CoFe}_2$, onde faremos uso de funcionais de densidade. A finalidade é mais uma vez determinarmos largura de bandas, exchange splitting magnético, população orbital total, etc. Em virtude da existência de núcleo/camada para esse nanocompósito, teoricamente, poderemos admitir dois spins paralelos em cada região. Isto é, dois spins paralelos em torno do núcleo e dois spins paralelos em torno da camada superficial. Mas, se admitirmos a superposição de funções de ondas atômicas, passarão a existir dois spins, um em cada região.

Todo esse trabalho estará apoiado na experiência adquirida no tratamento do magnetismo em *Fe*, *Co* e *Ni* apresentado nesta Tese, e também na valiosa ajuda que o Dr. Fernando Machado poderá nos conceder com relação ao nosso terceiro objetivo.

REFERÊNCIAS

- [1] J. Heber, Nature Milestones / Spin, March **2008**
- [2] S. Chapman, Nature **154**, 132 (1944)
- [3] M. Chiao, Nature Milestones /Spin, March **2008**
- [4] K. Adachi, D. Bonnenberg, J. J. M. Franse, et al., in : H. P. J. Wijn (Ed.), Landolt-Bornstein, vol. 19, Springer, Berlin, **1986**
- [5] C. A. F. Vaz, J. A. C. Bland, G. Lauhoff, Rep. Prog. Phys.**71**, 056601 (2008)
- [6] N. Tournerie, P. Schieffer, B. Lépine, C. Lallaizon, P. Turban, G. Jézéquel, Phys. Rev B, **78**, 134401 (2008)
- [7] B. V. Reddy, S. N. Khanna, B. I. Dunlap, Phys. Rev. Lett. **70**, 3323 (1993)
- [8] M. Moesler, H. Hakkinen, R. N. Barnett, U. Landman, Phys. Rev. Lett. **86**, 2545 (2001)
- [9] S. N. Khanna, B. K. Rao, P. Jena, M. Knickelbein, Chemical Physics Letters, **378**, 374 (2003)
- [10] P. G. Alvarado-Leyva, E. M. Sosa Hernandez, J. M. Montejano-Carrizales, F. Aguilera-Granja, Journal of Alloys and Compounds, **369**, 52 (2004)
- [11] A. P. Guimarães, I. S. Oliveira, A. Y. Takeuchi, L. C. Sampaio, G. C. Cernichiaro, Fenômenos e Materiais Magnéticos, Publicação de divulgação científica do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas-CBPF, Rio de Janeiro, Brasil, **2002**, p.21
- [12] M. Knobel, Aplicações do magnetismo, Ciência Hoje, volume 36, n° 215, Revista de Divulgação Científica da SBPC, Rio de Janeiro, Brasil, **2005**, p.18
- [13] T. Kaneyoshi, World Scientific, ix (1992)
- [14] P. H. Dionísio, Tópicos de Física Contemporânea; Ed.da Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS, Brasil, **1988**, p.57
- [15] M. Urbaniak, F. Stobiecki, B. Szymanski, A. Ehresmann, A. Maziewski, M. Tekielak, Journal of Applied Physics, **101**, 013905 (2007)
- [16] M. N. Baibich et al., Phys. Rev. Lett. **61**, 2472 (1998)
- [17] G. Binasch, P. Grunberg, F. Saurenbach, W. Zinn, Phys. Rev. B **39**, 4828 (1989)
- [18] Mara Figueira, Ciência Hoje, Revista de Divulgação Científica da SBPC, Rio de Janeiro, Brasil, **2000**
- [19] F. L. A. Machado, B. L. Silva , E. Montarroyos, Journal of Applied Physics, **73**, (10) 6387 (1993)
- [20] S. K. Ghatak, B. Kaviaraj, T. K. Dey, Journal of Applied Physics, **101**, 023910 (2007)
- [21] [www. microhardbrasil.com.br](http://www.microhardbrasil.com.br)

- [22] www.usp.com.br, 08/10/**2003**
- [23] P. R. C. Carvalho, *Medicina Ortomolecular: um guia completo sobre os nutrientes e suas propriedades terapêuticas*, Ed. Record: Nova Era, Rio de Janeiro, Brasil, **2000**, p. 213 - 220
- [24] C. Zener, *Phys. Rev.* **81**, 440 (1950)
- [25] C. Cheng, *Phys.Rev.B* **71**, 052401 (2005)
- [26] W. D. Callister, Jr. *Ciência e Engenharia de Materiais Uma Introdução*, LTC - Livros Técnicos e Científicos, Editora S.A, Rio de Janeiro, Brasil, **2002**, p.466
- [27] M. D. Coey, I. V. Shvets, R. Wiesendanger, H-J. Güntherodt, *J. Appl. Phys.***73**, 6742 (1993).
- [28] T. Mizoguchi, M. Inoue, *J. Phys. Soc. Jpn*, **21**, 1310 (1966).
- [29] D. L. Camphausen, J. M. D. Coey, B. K. Chakraverty, *Phys. Rev. Lett.* **29**, 657 (1972).
- [30] S. F. Alvarado, M. Erbudak, P. Munz, *Phys. Rev. B* **14**, 2740 (1976)
- [31] A. Yanase, K. Siratori, *J. Phys. Soc. Jpn.* **53**, 312 (1984)
- [32] N. F. Mott, *Metal Insulator Transitions*, 2nd Ed. Taylor & Francis, London, **1990**, Chap. 8
- [33] R. Wiesendanger et al., *Science* **255**, 583 (1992)
- [34] D. M. Lind et al., *Phys. Rev. B* **45**, 1838 (1992)
- [35] M. L. Rudee et al, *Phys. Rev. B* **59**, R11 633 (1999)
- [36] G. Mariotto et al., *Phys. Rev. B* **66**, 245426 (2002)
- [37] L. A. Kalev et al., *Phys. Rev. B* **68**, 165407 (2003)
- [38] Y. J. Kim et al., *Surf. Sci.* **371**, 358 (1997)
- [39] S. Chambers et al., *Surf. Sci.* **450**, L273 (2000)
- [40] A.V. Mijiritskii, D. O. Boerma, *Surf. Sci.* **486**, 73 (2001)
- [41] A.V. Mijiritskii et Al., *J. Magn. Mater* **211**, 278 (2000)
- [42] F. C. Voogt et. Al., *Phys. Rev. B* **60**, 1193 (1999)
- [43] B. Stanka et al., *Surf. Sci.* **448**, 49 (2000)
- [44] E. E. Toma, *O mundo nanométrico: a dimensão do novo século; Oficina de textos*, São Paulo, Brasil, **2004**, p. 53
- [45] B. Cabrera, *Phys. Rev. Lett.* **48**, 1378 (1982)
- [46] C. Castelnovo, R. Moessner, S. L. Sondhi, *Nature* **451**, 42-45 (2008)
- [47] S. T. Branwell, M. J. P. Gingras, *Science* **294**, 1495-1501 (2001)
- [48] O. Tchernyshyov, *Nature* **451**, 22-23 (2008)

- [49] E. Saitoh, H. Miyajima, T. Yamaoka, G. Tatara, *Nature* **432**, 203-206 (2004)
- [50] J. Golstone, F. Wilczek, *Phys. Rev. Lett.* **47**, 986-989 (1981)
- [51] K. D. Machado, *Teoria do Eletromagnetismo*, vol. 2, 2^a ed. Ponta Grossa: Editora UEPG, **2005**, p. 205
- [52] J. R. Reitz, Frederick J. Milford, Robert W. Christy, *Fundamentos da Teoria Eletromagnética*; Ed. Campus, Rio de Janeiro, Brasil, **1999**, p. 194
- [53] M. Knobel, *Aplicações do magnetismo*, *Ciência Hoje*, volume 36, n^o 215, *Revista de Divulgação Científica da SBPC*, Rio de Janeiro, Brasil, **2005**, p. 20
- [54] M. Alonso, E. J. Finn, *Física*, Ed. Adison Wesley Longman do Brasil LTDA, São Paulo, Brasil, **1999**, p. 121
- [55] A. Fazio, K. Watari, *Introdução À Teoria de Grupos*, Ed. Universidade Federal de Santa Maria, Santa maria, RS, Brasil, **1998**, p. 159 e 160
- [56] E. Beaurepaire, J. -C. Merle, A. Daunois, J. -Y. Bigot, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 4250 (1996)
- [57] L. Guidoni, E. Beaurepaire, J. -Y. Bigot, *Phys. Rev.Lett.* **89**, 017401 (2002)
- [58] J. -Y. Bigot, L. Guidoni, E. Beaurepaire, P. N. Saeta, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 077401 (2004)
- [59] M. Vomir, L. H. F. Andrade, L. Guidoni, E. Beaurepaire, J. -Y. Bigot, *Phys. Rev.Lett.* **94**, 237601 (2005)
- [60] F. Dalla Longa, J. T. Kohlhepp, W. J. M. de Jonje, B. Koopmans, *Phys. Rev. B* **75**, 224431 (2007).
- [61] G. P. Zhang, W. Hübner, E. Beaurepaire, J. -Y. Bigot, *Top. Appl. Phys.* **83**, 245 (2002)
- [62] B. Koopmans, *Top. Appl. Phys.* **87**, 253 (2003)
- [63] B. Koopmans, M. van Kampen, J. T. Kohlhepp, W. J. M. de Jonje, *Phys. Rev.Lett.* **85**, 844 (2000)
- [64] W. Hübner, G. P. Zhang, *Phys. Rev. B* **58**, R5920 (1998)
- [65] G. P. Zhang, W. Hübner, *J. Appl. Phys.* **85**, 5657 (1999)
- [66] C. D. Stanciu, F. Hansteen, A. V. Kimel, A. Kirilyuk, A. Tsukamoto, A. Itoh, Th. Rasing, *Phys. Rev.Lett.* **99**, 047601 (2007)
- [67] T. Martin, G. Woltersdorf, C. Stamm, H. A. Dür, R. Matteis, C. H. Back, G. Bayreuther, *J. Appl. Phys.* **103**, 07B112, (2008)
- [68] G. P. Zhang, W. Hübner, *Phys. Rev.Lett.* **85**, 3025 (2000)

- [69] G. P. Zhang, T. F. George, Phys. Rev. B **78**, 052407 (2008)
- [70] C. J. Jones, A Química dos Elementos dos Blocos d e f, Bookman Companhia Editora, Porto Alegre, RS, Brasil, **2002**, p.11
- [71] F. R. G. Silva, Tese de Doutorado, UFPE, Recife, Brasil, **1999**
- [72] S. V. Streltsov, M. A. Korotin, V. I. Anisimov, D. I. Khomski, Phys. Rev. B **78**, 054425 (2008)
- [73] J. Zaanen, G. A. Sawatzky, J. W. Allen, Phys. Rev. Lett. **55**, 418 (1985)
- [74] T. Mizokava, H. Namatame, A. Fujimori, K. Akeyama, H. Kondoh, H. Kuroda, N. Kosugi, Phys. Rev. Lett. **67**, 1638 (1991)
- [75] D. I. Khomski, Lith, J. Phys. **37**, 65 (1997)
- [76] M. A. Korotin, V. I. Anisimov, D. I. Khomski, G. A. Sawatzky, Phys. Rev. Lett. **80**, 4305 (1998)
- [77] F. Bloch, Z. Physik **57**, 545 (1929)
- [78] L. Pauling, J. Am. Chem. Soc. **53**, 1367 (1931)
- [79] L. Pauling, Phys. Rev. **54**, 899 (1938)
- [80] L. Pauling, Proc. Roy. Soc. London, A **196**, 343 (1949)
- [81] L. Pauling, Physics, **39**, 551 (1953)
- [82] J. C. Slater, Phys. Rev. **49**, 537 (1936)
- [83] J. C. Slater, Phys. Rev. **52**, 198 (1937)
- [84] E. C. Stoner, Phys. Soc. Repts. Progress, **11**, 43 (1948)
- [85] E. C. Stoner, J. Phys. radium, **12**, 372 (1951)
- [86] E. C. Stoner, J. Phys. radium, **165**, 372 (1938)
- [87] E. P. Wohlfarth, Revs. Mod. Phys. **25**, 211 (1953)
- [88] J. Friedel, J. Phys. radium **16**, 829 (1955)
- [89] J. Friedel, J. Phys. radium **19**, 573 (1958)
- [90] N. F. Mott, Adv. Phys. **13**, 325 (1964)
- [91] C. Herring, Magnetism, edited by G. T. Rado and H. Sulh (Academic Press Inc., 111 Fifth Avenue, New York, New York 10003, **1966**, p.118-145
- [92] J. L. Beeby, Theory of Magnetism in Transition Metals editado por W. Marshall, Academic Press, New York (**1967**)
- [93] M. Shimizu, Rep. Prog. Phys. **44**, 329 (1981)
- [94] R. Mota, M. D. Coutinho Filho, Phys.Rev. **33**, 7724, (1986)
- [95] F. Gautier, Magnetism of Metals and alloys, M. Cyrot Editor, Centre National de La Recherche Scientifique Laboratoire Louis Néel , Grenoble, France, **1982**, p. 4

- [96] I. S. Oliveira, V. L. B. de Jesus, *Introdução à Física do Estado Sólido*, Editora Livraria da Física, São Paulo, Brasil, **2005**, p. 238 e 165
- [97] M. A. Ruderman, C. Kittel, *Phys. Rev.* **96**, 99 (1954)
- [98] T. Kasuya, *Phys. Rev.* **106**, 893 (1957)
- [99] K. Yosida, *Prog. Theor. Phys.* **16**, 45 (1956)
- [100] J. A. Sobota, D. Tanasković, V. Dobrossavljević, *Phys. Rev. B* **76**, 245106 (2007).
- [101] P. F. Chatel, *J. Magn. Magn. Mater.* **23**, 28 (1981)
- [102] P. G. de Gennes, *J. Phys. Radium* **23**, 630 (1962)
- [103] A. Jagannathan, E. Abrahams, M. J. Stephen, *Phys. Rev. B* **37**, 436 (1938)
- [104] I. V. Lerner, *Phys. Rev. B*, **48**, 9462 (1993)
- [105] C. Kittel, *Introdução à Física do Estado Sólido*, LTC, 8ª edição, Rio de Janeiro, Brasil, **2006**, p. 191
- [106] M. F. Crommie, *Science*, **309**, 1501, 2005
- [107] R. C. Weast, Samuel M. Selby, Ed. *The Chemical Rubber Co., Handbook of Chemistry and Physics*; Ed. The Chemical Rubber CO., Cleveland, Ohio, EUA, **1962**, p. B-117; R. C. Weast, Samuel M. Selby, Ed. *The Chemical Rubber Co., Handbook of Chemistry and Physics*; Ed. The Chemical Rubber CO., Cleveland, Ohio, EUA, **1962**, p. E-105
- [108] G. A. Prinz, *Phys. Rev. Lett.* **54**, 1051 (1985)
- [109] S. Sun, C. B. Murray, *J. Appl. Phys.* **85**, 4325 (1999)
- [110] O. A. Ohlweiler, *Química Inorgânica volume II*; Ed. Edgard Blucher, São Paulo, Brasil, **1973**, p. 613
- [111] P. Atkins, J. de Paula, *Físico-química volume I*; Ed. LTC-Livros técnicos e Científicos Editora S.A., Rio de Janeiro, Brasil, **2008**, p. 313, 314, 479 e 480.
- [112] V. P. Weiss, *Physik Z.* **9**, 358 (1908)
- [113] C. Scherer, *Tópicos de física contemporânea, Anais do I encontro regional de atualização em física*, Universidade Federal de Santa Maria, RS-Brasil, 2 a 5 de Dezembro de **1987** editado por J. A. T. Borges da Costa e Ronaldo Mota
- [114] J. Hubbard, *Proc. of the Royal Soc. London A*, **276**, 238 (1963)
- [115] J. Hubbard, *Proc. of the Royal Soc. London A*, **277**, 237 (1964 a)
- [116] J. Hubbard, *Proc. of the Royal Soc. London A*, **281**, 401 (1964 b)
- [117] J. Hubbard, *Proc. of the Royal Soc. London A*, **285**, 542 (1965)

- [118] R. Mota, Tese de doutorado, Departamento de Física da UFPE, p. 15-37 (1984)
- [119] J. E. Hirsch, Phys. Rev. B **65**, 184502 (2002)
- [120] G. H. Wannier, Phys. Rev. **52**, 191 (1937)
- [121] G. trégliã, F. Ducastelle, D. Spanjaard, J. Phisique **43**, 341 (1982)
- [122] J. C. Slater, Phys. Rev. **52**, 198 (1937)
- [123] N. F. Mott, Proc. Phys. Soc. A **62**, 426 (1949). N. F. Mott, Phys. Mag. **6**, 287 (1961)
- [124] A. N. Pasupatthy, R. C. Bialczack, J. Martinek, J. E. Grose, L. A. K. Donev, P. L. McEuen, D. C. Ralph, Science, **306**, 86 (2004)
- [125] G. Chiappe, E. Louis, E. SanFabián, J. A. Verges, Phys. Rev. B **75**, 195104 (2007)
- [126] C. Zener, Phys. Rev. **81**, 440 (1950)
- [127] C. Zener, Phys. Rev. **91**, 303 (1953)
- [128] M. B. Stearns, Phys.Rev. **147**, 439(1965)
- [129] M. B. Stearns, Phys.Rev.B **4** , 4069 (1971)
- [130] M. B. Stearns, Phys.Rev.B **8**, 4383 (1973)
- [131] M. B. Stearns, Phys.Rev.B **13**, 1183(1974)
- [132] K. J. Duff, T. P. Das, Phys. Rev. B. **3**, 192 (1971)
- [133] O. Johnson, Phys. Stat. Sol. (b) **99**, 745 (1980)
- [134] L. Pauling, Physic **39**, 551 (1953)
- [135] L. Pauling, Phys.Rev.**54**, 899 (1938)
- [136] L. Pauling, Journal of Solid State Chemistry, **54**, 297 (1984)
- [137] E. C. Stoner, Proc. Royal Soc. London, Ser. A **165**, 372 (1938)
- [138] E. C. Stoner, Proc. Royal Soc. London, Ser. A **154**, 656 (1936)
- [139] E. C. Stoner, Proc. Royal Soc. London, Ser. A **169**, 339 (1939)
- [140] H. Ibach, H. Lüth, Solid State Physics, Springer Verlag, Berlin, **1993**
- [141] R. M. Bozorth, Ferromagnetism, New York, IEEE, **1993**
- [142] C.Y.Yang, K. H. Johnson, D. R. Salahub, J. Kasper, and R. P. Messmer, Physis. Rev. B **24**, 5673 (1981)
- [143] M. Alonso, E.J.Finn.Física; Ed.Addison Wesley Longman do Brasil Ltda, São Paulo, Brasil, **1999**, p.780

- [144] A. Fazio, A. J. R. Silva, *Ciência Hoje*, **36**, maio de 2005, p.39, 40
- [145] A. V. Bunge, *Introdução à Mecânica Quântica*; Ed. Edgard Blücher LTDA., São Paulo, Brasil, **1977**, p. 51 – 55
- [146] L. F. O. Mello, *O Movimento Browniano e as Curvas sem Tangente*, Departamento de Matemática e Computação, Instituto de Ciências, Escola Federal de Engenharia de Itajubá, MG, Brasil, p. 1-6
- [147] C. B. Boyer, *História da Matemática*, Ed. Edgard Blücher LTDA, São Paulo, Brasil, **1974**, p. 408
- [148] S. M. Rezende, *A Física de materiais e dispositivos eletrônicos*; Ed. Universitária da UFPE, Recife PE, Brasil, **1996**, p. 59, 62
- [149] P.W. Atkins, *Físico-Química volume 1*; LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S.A. Rio de Janeiro, Brasil, **2008**, p. 231
- [150] K. M. Longo, Dissertação de Mestrado, DF-UFPE, *Estudo sobre a Estabilidade do Ânion Molecular BeF₂* (**1990**)
- [151] G. M. Seabra, Dissertação de Mestrado, DQF-UFPE, *Uma Nova Metodologia para a Obtenção de Potenciais AB-INITIO para a Simulação Computacional de Materiais Amorfo*(**1999**)
- [152] (a) P. Drude, *Annalen der Physik*, **1**, 566 (1900); (b) P. Drude, *Annalen der Physik*, **3**, 369 (1900).
- [153] E. Fermi, *rend. Accad. Lincei*, **6**, 602 (1927)
- [154] L. H. Tomas, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, **23**, 542 (1927)
- [155] P. A. M. Dirac, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, **26**, 336, (1930)
- [156] H. A. Duarte, *Química Nova*, **24**, N° 4, 1-7, (2001)
- [157] D. Ceperley, *Nature* **397**, 386-387 (1999)
- [158] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B*, **136**, 864, (1964)
- [159] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev. A*, **140**, 1133, (1965)
- [160] S. Canuto, *Estrutura de Átomos, Moléculas e Biomoléculas*. 100 anos de física quântica; Editora Livraria da Física, São Paulo, Brasil, **2001**, p.75
- [161] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, John Wiley, **1989**, p. 177
- [162] N. H. Morgon, R. Custódio, *Química Nova*, **18** (1), 1995, p. 48
- [163] D. Habibollahzadeh, J. S. Murray, *Int. J. Quantum Chem.*, **45**, 15, (1993)
- [164] N. Godbout, D. Salahub, J. Andzelm, E. Wimmer; *Can J. Phys.*; **70**, 560, (1992)
- [165] T. A. Holme, T. N. Ttruong; *Chem. Phys. Lett.*, **215**, 53 (1993)
- [166] L. Fan, T. Ziegler, *J. Chem. Phys.*, **92**, 3645 (1990)

- [167] L. Fan, T. Ziegler, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 10890 (1992)
- [168] L. Fan, T. Ziegler, *J. Chem. Phys.*, **96**, 905 (1992)
- [169] A. Ghosh, J. Almlöf, *Chem. Phys. Lett.*, **213**, 519 (1993)
- [170] K. D. M. Harris, A. R. George, J.M. Thomas; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **89**, 2017 (1993)
- [171] D. P. Chong, D. Papousek; *Chem. Phys. Lett.*, **193**, 399 (1992)
- [172] M. K. Harbola, *Phys. Rev. A, At. Mol. Opt. Phys.*, **48**, 2696 (1993)
- [173] N. Matsuzawa, D. A. Dixon; *J. Chem. Phys.*, **98**, 2545 (1994)
- [174] M. Vijayakumar, M. S. Gopinathan; *J. Chem. Phys.*, **97**, 6639 (1992)
- [175] S. K. Ghosh; *Int. J. Quantum Chem.*, **49**, 239 (1994)
- [176] J. Kong, L. A. Eriksson, R. F. Boyd; *J. Chem. Phys.*, **99**, 975 (1993)
- [177] L. A. Eriksson, J. Kong R. F. Boyd; *Chem. Phys. Lett.*, **217**, 156 (1994)
- [178] G. L. Gutsev; *J. Chem. Phys.*, **98**, 7072 (1993)
- [179] (a) J. A. Pople, D. L. Beveridge, *Approximate Molecular Orbital Theory*, McGraw-Hill Book Company, N. York, **1970**; (b) W. J. Hehre, L. Radom, P. V. R. Schleyer, J. A. Pople, *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, Wiley-Interscience Publication, **1986**
- [180] (a) I. N. Levine, *Quantum Chemistry*, Prentice Hall, New Jersey, **1991**; (b) A. Szabo, N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, Dover publications, Inc., Mineola. New York, **1996**
- [181] Gaussian 03, Revision A.1, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003
- [182] D. F. Shriver e P. W. Atkins, *Química Inorgânica*; Bookman Companhia Editora, Porto Alegre, Brasil, **2008**, 4ª Edição, p. 94-102

- [183] L. H. V. Vlack, *Princípios de ciências dos materiais*, Ed. Edgard Blücher LTDA, São Paulo, Brasil, **1970**, p. 52-59
- [184] C. S. Tian, D. Qian, D. Wu, R. H. He, Y. Z. Wu, W. X. Tang, L. F. Yin, Y. S. Shi, G. S. Dong, X. F. Jin, X. M. Jiang, F. Q. Liu, H. J. Qian, K. Sun, L. M. Wang, G. Rossi, Z. Q. Qiu, J. Shi, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 137210 (2005)
- [185] C. Y. Yang, K. H. Johnson, D. R. Salahub, J. Kaspar, *Phys. Rev. B* **24**, 5673 (1981)
- [186] J. T. Lau, A. Föhlisch, R. Nietubyc, M. Reif, W. Wurth, *Phys. Rev. Lett.*, **89**, 057201 (2002)
- [187] Z. J. Wu, H. J. Zhang, J. Meng, Z. W. Dai, B. Han, P. C. Jin, *Journal of Chemical Physics*, **121**, 10 (2004). (F. Baleto, R. Ferrando, *Rev. Mod. Phys.* **77**, 371 (2005)
- [188] T. P. Martin, *Phys. Rep.* **273**, 199 (1996)
- [189] C. Luo, *New Journal of Physics*, **4**, 1-8 (2002)
- [190] S. H. Baker, S. C. Thornton, K. W. Edmonds, M. J. Maher, C. Norris, C. Binns, *Rev. Sci. Instrum.* **71**, 3178 (2000)
- [191] H. R. Siekmann, Ch. Lüder, J. Faehrmann, H. O. Lutz, K. H. Meiwes-Broer, *Z. Phys. D. At., Mol. Clusters* **20**, 417 (1991)
- [192] P. M. Denby, D. A. Eastham, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 2477 (2001)
- [193] K. Sakaguchi, K. Mihama, Y. Saito, *J. Appl. Phys.* **70**, 5049 (1991)
- [194] R. A. Ganeev, M. Baba, A. I. Ryasnyanski, M. Suzuki, H. Kuroda, *Opt. Commun.*, **240**, 437 (2004)
- [195] M. Vitiello, S. Amoruso, C. Altucci, C. De Lisio, X. Wang, *Appl. Surf. Sci.* **248**, 163 (2005)
- [196] I. M. L. Billas, A. Châtelain, W. A. de Heer, *Journal of magnetism and magnetic materials*, **168**, 64-84 (1997)
- [197] D. Guenzburger, J. Terra, *A Estrutura Eletrônica da Matéria*, Publicação de divulgação científica do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas-CBPF, Rio de Janeiro, Brasil, **2002**, p. 32
- [198] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **37**, 785 (1988)
- [199] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **33**, 8822, 1986; J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **34**, 7046 (1986)
- [200] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **98**, 1372 (1993)
- [201] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.*, **58**, 1200 (1980)
- [202] J. C. Slater, *Quantum Theory of Molecules and Solids: the Self-Consistente Field for molecules and Solids*, Ed. McGraw-Hill, New York, vol. IV (1974)

- [203] R. Grau-Crespo, F. Corà, A. A. Sokol, N. H. de Leeuw, C. R. A. Catlow, *Phys. Rev. B*, **73**, 035116 (2006)
- [204] C. Zhao-ying, Y. Jin-long, *Front. Phys. China*, **3**, 339 (2006)
- [205] F. Cora, M. Alfredsson, G. Mallia, D. S. Middlemiss, W. C. Mackrodt, R. Dovesi, R. Orlando, in *Structure and Bonding* (Springer Verlag, Berlin Heidelberg, **2004**) vol. 113, p.171
- [206] J. Heyd, G. E. Scuseria, M. Ernzerhof, *J. Chem Phys.* **118**, 8207 (2003)
- [207] J. Heyd, G. E. Scuseria, *J. Chem Phys.* **120**, 7274 (2004)
- [208] N. K. Kudin, G. E. Scuseria, R. L. Martin, *Phys. Ver. Lett.* **89**, 266402 (2002)
- [209] J. Heyd, J. E. Peralta, G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **123**, 174101 (2005)
- [210] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jacson, M. R. Pederson, D. J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* **46**, 6671 (1992)
- [211] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jacson, M. R. Pederson, D. J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* **48**, 4978 (E) (1993)
- [212] J. P. Perdew, K. Burke, Y. Wang, *Phys. Rev. B* **54**, 16533 (1996)
- [213] J. P. Perdew, K. Burke, Y. Wang, *Phys. Rev. B* **57**, 14999(E) (1998)
- [214] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **38**, 3098 (1988)
- [215] B. Miehlich, A. Savin, H. Stoll, H. Preuss, *Chem. Phys. Lett.* **157**, 200 (1989)
- [216] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **98**, 5648 (1993)
- [217] J. P. Perdew, A. Zunger, *Phys. Rev. B* **23**, 5048 (1981)
- [218] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **104**, 1040 (1996)
- [219] J. Tão, P. Gori-Giorgi, J. P. Perdew, R. McWeeny, *Phys. Rev. A* **63**, 032513 (2001).
- [220] P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.*, **82**, 270-283 (1984)
- [221] P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.*, **82**, 284-293 (1984)
- [222] P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.*, **82**, 299-310 (1985)
- [223] N. A. Morgon, K. Coutinho, *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*, Ed. Livraria da Física, São Paulo, Brasil (**2007**), p. 113, 134, 236 e 243
- [224] S. Dhar, N. R. Kestner, *Phys. Rev. A* **38**, 1111 (1988)
- [225] G. Vewrhaegen, S. Smoes, J. Drowart, *J. Chem. Phys.*, **40**, 239 (1964)
- [226] A. Kant, S. S. Lin, B. Strauss, *J. Chem. Phys.*, **49**, 1983 (1968)
- [227] K. A. Gingerich, *J. Cryst. Growth* **9**, 31 (1971)
- [228] I. Shim, K. A. Gingerich, *J. Chem. Phys.* **77**, 2490 (1982)
- [229] V. E. Bondybey, J. H. English, *Chem. Phys.* **94**, 443 (1983)
- [230] M. Moskovits, D. P. Dilella, W. Limm, *J. Chem. Phys.* **80**, 626 (1984)

- [231] A. C. Pavão, C. A. Taft, B. L. Hamond and W. A. Lester Jr., Phys. Rev. B **40**, 2879, (1989)
- [232] H. Purdum, P. A. Montano, G. K. Shenoy, T. Morrison, Phys. Rev. B, **25**, 4412 (1982)
- [233] M. Moskovits, D. P. Dilella, J. Chem. Phys. **73**, 4917 (1980)
- [234] J. Harris, R. O. Jones, J. Chem. Phys. **70**, 830 (1979)
- [235] M. Tomonari, H. Takewari, J. Chem. Phys. **88**, 1828 (1988)
- [236] N. Takeshi, C. Ballard, M. H. Palmer, H. Takewari, J. Chem. Phys. **100**, 452 (1994)
- [237] I. Shim, K. A. Gingerich, J. Chem. Phys. **78**, 5693 (1983)
- [238] C. W. Bauschlicher Jr., A. Ricca, Molecular Physics, **101**, 93 (2003)
- [239] C. J. Barden. J. C. Rienstra-Kiracofe, H. F. Scafer III, J. Chem. Phys. **113**, 690 (2000)
- [240] Qing-Min Ma, Z. Xie, Y. Liu, You-Cheng Li, Phys. Lett. A, **358**, 289 (2006)
- [241] H. J. Fan, C. W. Liu, M. S. Liao, Chem. Phys. Lett. **273**, 353 (1997)
- [242] E. M. Spain, M. D. Morse, J. Chem. Phys. **97**, 4641 (1992)
- [243] M. D. Morse, Chem. Rev. **86**, 1049 (1986)
- [244] C. W. Bauschlicher, H. Partridge, S. R. Langhoff, Chem. Phys. Lett. **195**, 360 (1992)
- [245] L. Ley, O. B. Dabbousi, S. P. Kowalczyk, F. R. McFeely, D. A. Shirley, Phys. Rev. B **16**, 12, (1977)
- [246] L. Hodges, R. E. Watson, H. Ehrenreich, Phys. Rev. B **5**, 3953 (1972)
- [247] C. Hering, Magnetism, edited by G. T. Rado and H. Suhl, vol. 4 (Academic, New York, 1966)
- [248] J. Callaway, C. S. Wang, Phys. Rev. B **16**, 2095 (1977)
- [249] F. Batallan, I. Rosenman, C. B. Sommers, Phys. Rev. B, **11**, 545 (1975)
- [250] V. Korenman, J. L. Murray, R. E. Prange, Phys. Ver. B, **16** 4032, 4048, 4058 (1977)
- [251] P. Heimann, E. Marschall, H. Neddermeyer, M. Pessa, H. F. Roloff, Phys. Rev. B, **16**, 2575 (1977)
- [252] S. D. Kevan, P. S. Wehner, D. A. Shirley, Solid State Commun. **28**, 517 (1978)
- [253] P. Heimann, H. Neddermeyer, Phys. Rev. B, **18**, 3537 (1978)
- [254] A. Schulz, R. Courths, H. Schulz, S. Hufner, J. Phys. **F9**, L 41 (1979)
- [255] D. Eastman, J. Phys. (Paris), Colloq. **32**, C 1-293 (1971)
- [256] H. Hochst, S. Hufner, A. Goldman, Phys. Lett. **57 A**, 265 (1976)
- [257] A. A. Hezaveh, G. Jennings, D. Pescia, R. F. Wills, K. Prince, M. Surman, A. Bradshaw, Solid state comun, **57**, 329 (1986)

- [258] M. F. Onellion, C. L. Fu, M. A. Thompson, J. L. Erskine, A. J. Freeman, *Phys. Rev. B* **33**, 7322 (1986)
- [259] H. I. Starnberg, M. T. Johnson, D. Pescia, H. P. Hughes, *Surf. Sci.* **178**, 336 (1986)
- [260] P. A. Montano, G. W. Fernando, B. R. Cooper, E. R. Moog, H. M. Naik, S. D. Bader, Y. C. Lee, Y. N. Carici, H. Min, J. Marcano, *Phys. Rev. Lett* **59**, 1041 (1987)
- [261] C. Carbone, et. all, *J. Appl. Phys.* **63**, 3499 (1988)
- [262] D. P. Pappas, K. P. Kämper, B. P. Miller, H. Hopster, D. E. Powler, C. R. Brundle, A. C. Luntz, Z. -X. Shen, *Phys. Rev. Lett* **66**, 504 (1991)
- [263] J. Quinn, Y. S. Li, D. Tian, F. Jona, P. M. Marcus, *Phys. Rev. B* **43**, 3959 (1991)
- [264] R. Miranda, F. Yndurain, D. Chandesris, J. Lecante, Y. Petroff, *Surf. Sci.* **117**, 319 (1982)
- [265] R. Miranda, F. Yndurain, D. Chandesris, J. Lecante, Y. Petroff, *Phys. Rev. B* **25**, 527 (1982)
- [266] R. Miranda, D. Chandesris, J. Lecante, *Surf. Sci.* **130**, 269 (1983)
- [267] M. A. Thompson, J. L. Erskine, *Phys. Rev. B*, **31**, 6832 (1985)
- [268] P. Heimann, E. Marschall, H. Neddermeyer, M. Pessa, H. F. Roloff, *Phys. Rev. B*, **16**, 2575 (1977)
- [269] S. D. Kevan, P. S. Wehner, D. A. Shirley, *Solid State Commun.* **28**, 517, (1978)
- [270] P. Heimann, H. Neddermeyer, *Phys. Rev. B*, **18**, 3537 (1978)
- [271] A. Schulz, R. Courths, H. Schulz, S. Hufner, *J. Phys.* **F9**, L 41 (1979)
- [272] H. Hochst, S. Hufner, A. Goldman, *Phys. Lett.* **57 A**, 265 (1976)
- [273] R. Romano, Monografia, Instituto de Química, Unicamp, Estrutura e Modelos de Ligação Química para Semicondutores III – V e II – VI, p. 11.
- [274] S. T. Pantelides, *Phys. Rev. B*, **11**, 5082 (1974)
- [275] F. Seitz, *Modern Theory of Solids*, Ed. Mc Graw-Hill, New York, EUA, **1940**, p.426
- [276] H. M. Krutter, *Phys. Rev.* **48**, 664 (1935)
- [277] M. F. Manning, M. I. Chodorow, *Phys. Rev.* **63**, 190 (1942)
- [278] M. F. Manning, *Phys. Rev.* **56**, 787 (1939)
- [279] E. C. Stoner, *Philos. Mag.* **15**, 1018 (1933)
- [280] E. P. Wohlfarth, *Rev. Mod. Phys.* **25**, 211 (1953)
- [281] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **49**, 537, 931 (1936)
- [282] E. P. Wohlfarth, *Proceedings of the international Conference on Magnetism (Institute of Physics and Physical Society of London, Nottingham, England)*, p. 51, 1965
- [283] R. A. Tawil, J. Callaway, *Phys. Rev. B* **7**, 1242 (1973)

- [284] A. F. Padilha, *Materiais de Engenharia Microestrutura*, Hemus Editora Limitada, SP, Brasil, 1997 p. 275
- [285] P. P. Edwards, *Neoquímica A química moderna e suas aplicações*, Ed. Bookman, R. S., Brasil, p.82
- [286] D. Guenzburger, J. Terra, *A Estrutura Eletrônica da Matéria*, Publicação de divulgação científica do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas-CBPF, Rio de Janeiro, Brasil, **2002**, p.32
- [287] D. E. Eastmann, F. J. Himpsel, and J. A. Knapp, *Phys. Rev. Lett.* **44**, 2, 95 (1980)
- [288] D. E. Eastmann, F. J. Himpsel, and J. A. Knapp, *Phys. Rev. Lett.* **40**, 23, 1514 (1978)
- [289] L. Ley, O. B. Dabbousi, S. P. Kowalczyk, F. R. McFeely, D. A. Shirley, *Phys. Rev. B* **16**, 12 (1977)
- [290] R. J. Smith, J. Anderson, J. Hermanson and G. J. Lapeyre, *Solid State Communication*, **21**, 459 (1977)
- [291] F. J. Himpsel, P. Heimann e D. E. Eastmann, *J. Appl. Phys.* **52**, 1658 (1981); K. Lee, J. Callaway, K. Kwong, R. Tang, A. Ziegler, *Phys. Rev. B*, **31**, 1796 (1985)
- [292] T. Ito, H. J. Im, S. Kimura, Y. S. Kwon, *Physica B*, **378-380**, 767 (2006)
- [293] S. Blügel, G. Bihlmayer, *John von Neumann Institute for Computing, NIC Series*, Vol. 31, **2006**, p. 85-129
- [294] R. E. Watson, M. L. Perlman, *Physica Scripta*, **21**, 527 (1980)
- [295] L. Hodges, H. Ehrenreich, N. D. Lang, *Phys. Rev.* **152**, 505 (1966)
- [296] R. Haydock, V. Heine, M. J. Kelly, J. B. Pendry, *Phys. Rev. Lett.* **19**, 868 (1972)
- [297] M. Metha, C. S. Fadley, *Phys. Rev. Lett.* **39**, 1569 (1977)
- [298] J. S. Callaway, C. S. Wang, *Phys. Rev. B* **16**, 2095 (1977)
- [299] C. S. Wang, J. Callaway, *Phys. Rev. B* **15**, 298 (1977)
- [300] K. J. Duff, T. P. Das, *Phys. Rev. B*, **3**, 192 (1971)
- [301] F. J. Himpsel, P. Heimann e por D. E. Eastman, *J. Appl. Phys.* **52**, 1658 (1981)
- [302] F. J. Himpsel, *Phys. Rev. Lett.*, **67**, 2363 (1991)
- [303] F. Albert Cotton, Geoffrey Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry, A Comprehensive Text*, Ed. John Wiley & Sons, Inc. EUA. (1980) p. 626
- [304] R. Peters, T. Pruschke, *Phys. Rev. B*, **76**, 245101 (2007)
- [305] O. Gunnarsson, B. I. Lundqvist, *Phys. Rev. B*, **13**, 4274 (1976)
- [306] J. A. Alonso, *Chem. Rev.* **100**, 674 (2000)
- [307] J. P. Bucher, D. C. Douglas, L. A. Bloomfield, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 3052 (1991)

- [308] M. Castro, C. Jamorski, D. R. Salahub, *Chemical Physics Letters*, **271**, 133 (1997)
- [309] S. E. Apsel, J. W. Emmert, J. deng, L. A. Bloomfield, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 144 (1996)
- [310] D. C. Douglas, A. J. Cox, J. P. Bucher, L. A. Bloomfield, *Phys. Rev. B*, **47**, 12874 (1993)
- [311] X. Xu, Tese de Doutorado, School of Physics Georgia Institute of Technology, EUA, *The Magnetism of free Cobalt Clusters Measured in Molecular Beams*, p.xvii, 5 (2007)
- [312] X. Xu, S. Yin, R. Moro, W. A. de Heer, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 237209 (2005)
- [313] G. Fabricius, A. M. Llois, H. Dreysse, *Phys. Rev. B*, **48**, 6665 (1993)
- [314] A. Kant, B. Strauss, *J. Chem. Phys.* **41**, 3806 (1964)
- [315] M. Moskovits, J. E. Hulse, *J. Chem. Phys.* **66**, 3988 (1977)
- [316] Orion Ciftja, M. Luban, *Phys. Rev. B*, **60**, 10122 (1999)
- [317] Orion Ciftja, *J. of Phys. A: Math. Gen.* **34**, 1611-1627 (2001)
- [318] W. Heisenberg, *Z. Phys.* **49**, 619-636 (1928)
- [319] E. Ising, *Zeitschriftf. Physik* **31**, 253 (1925)
- [320] D. W. Ball, *Físico - Química*, Ed. Pioneira Thomson Learning, São Paulo, Brasil, 2006
- [321] K. Mccarty et al., *Morphology Nature*, **412**, 622 (2001)
- [322] S. Lemary et al., *Nature*, **412**, 617 (2001)
- [323] Tonomura et al., *Nature*, **412**, 620 (2001)

ARTIGO PUBLICADO:

Ab initio Calculation of Magnetism in Fe, Co and Ni, Molecular Simulation.

ARTIGO SUBMETIDO:

Magnetic Study of the MnAs Compound.

ARTIGO EM PREPARAÇÃO:

Magnetism in Fe₂ Cluster.

TRABALHOS APRESENTADOS :

1-Magnetismo em cluster de ferro

XII Simpósio Brasileiro de Química Teórica - 2003

2-Magnetismo em cluster de cobalto

XIII Simpósio Brasileiro de Química Teórica - 2005

3 – Estudo das Propriedades magnéticas do MnAs

XIV Simpósio Brasileiro de Química Teórica - 2007

4- Estudo das propriedades Magnéticas do Ni₂

II Congresso Norte-Nordeste de Química - 2008

ATIVIDADES PROFISSIONAIS EXERCIDAS:

- **Professor Substituto da Universidade Federal Rural de Pernambuco- Departamento de Química; período de 2003 a 2005 (24 meses).**
- **Professor de Química do Grupo Educacional Contato.**
- **Coordenador de Química do Grupo Educacional Contato.**
- **Professor de Química do Colégio Marista.**
- **Professor de Química do Colégio Salesiano.**
- **Professor de Química do Colégio Israelita.**
- **Professor de Química do Colégio São Bento de Olinda.**
- **Professor de Química do Colégio Santa Maria.**