



Universidade Federal de Pernambuco

Centro de Ciências Exatas e da Natureza

Departamento de Química Fundamental

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

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

José Ribamar da Silva Santos

Dissertação 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
mestre em química.

Orientador: Dr. Antonio Carlos Pavão

Recife-2003

Dissertação 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 Mestre em Química.

Aprovada:

Prof. Dr. Antônio Carlos Pavão
Departamento de Química Fundamental da UFPE
(orientador)

Prof. Dr. Carlton Anthony Taft
Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas

Prof. Dr. João Bosco Paraiso da Silva
Departamento de Química Fundamental da UFPE

***“Um 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
18 de Dezembro de 2003

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho para minhas filhas: Emmanuelle Cristine e Michele Roberta. Reconheço que são duas bênçãos valiosíssimas vindas de Deus para mim.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço ao único Deus – o Criador dos céus, da terra, do mar e de tudo o que neles há. Sem Ele a minha vida não seria possível. Ora, ao Rei dos séculos, imortal, invisível, ao único Deus seja honra e glória para todo o sempre. Amém.

Ao Dr. Antonio Carlos Pavão pelo ser humano digno que é. Pelo incentivo, ajuda, conhecimento, dedicação e profissionalismo repassados à minha pessoa. Eu mesmo sou testemunha do zelo que este homem tem aos seus orientandos. Ao sábio e incansável Dr. Pavão que Deus sempre o abençoe.

Ao Dr. Oscar Malta pela oportunidade que tive de ter sido seu aluno em algumas disciplinas e de ter sido bem recebido por ele assim que cheguei à pós-graduação. A inteligência, a competência e a arte de ensinar lhe são inerentes.

A todos os outros docentes da pós-graduação do DQF que direta ou indiretamente contribuíram para minha formação profissional tais como os doutores: Alfredo Arnóbio da Gama, João Bosco Paraíso, Lothar Bieber, Ricardo Longo, Petrus Santa Cruz, William Rocha, Ricardo Ferreira, Mohan Srivastava, Rosa Souto, etc.

Aos colegas: Joacy, José Carlos, Jorge, Cristiano, Sidney, Rosane, Elisângela, Patrícia, Mariane, Frederico, Maíra, Mário, Elisa, Andréa, Airon, Ricardo, Wagner, Wallace, Mozart, Antenor e a todos os outros que de uma forma ou de outra ajudaram-me.

A Maurílio e aos demais funcionários ligados à pós-graduação. Eles, com certeza, também contribuíram para o meu crescimento. Por isso sou grato a todos.

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

ÍNDICE GERAL

Resumo	VI
Abstract	VII
1. HISTÓRICO E FUNDAMENTOS DO ESTUDO DO MAGNETISMO	1
1.1. Magnetismo em Fe, Co e Ni	12
1.2. Teorias e Modelos sobre o ferromagnetismo	15
1.2.1. O modelo de campo molecular de Pierre Weiss	15
1.2.2. O modelo de Hubbard	22
1.2.3. O modelo de Mary Beth Stearns	26
1.2.4. A teoria de Linus Pauling	30
1.3. Nosso problema	36
2. PROCEDIMENTO TEÓRICO	37
2.1. A importância da mecânica quântica	37
2.2. A função de onda	38
2.3. A equação de Schrödinger	39
2.4. Aproximação de Born-Oppenheimer	43
2.5. Métodos de simulação computacional	45
2.6. Teoria do Funcional de Densidade	46
2.7. O cerne do procedimento teórico	47
2.8. O programa Gaussian	48
3. RESULTADOS E DISCUSSÕES	49
3.1. O modelo de cluster M_2	49
3.2. Diagramas de energia e larguras de bandas	55
3.3. O magneton de Bohr em Fe, Co e Ni	59
4. CONCLUSÕES	61
REFERENCIAS	62

RESUMO

O momento angular orbital e o momento angular de spin garantem o magnetismo da matéria. Ao tratarmos, especificamente, do magnetismo no ferro, cobalto e níquel ficamos admirados pela complexidade que esses metais de transição apresentam em suas distribuições eletrônicas referentes aos seus níveis de valência. A literatura registra que muitas distribuições eletrônicas já foram sugeridas para tais metais baseadas na questão se os elétrons 3d, chamados de elétrons magnéticos, são itinerantes ou localizados. Hoje sabemos que tanto um modelo como o outro, à medida que o tempo foi passando, terminou absorvendo características essenciais de cada um deles.

No presente trabalho, onde propomos um modelo molecular para o magnetismo em Fe, Co, Ni, realizamos cálculo *ab-initio* de orbitais moleculares usando o funcional de densidade B3LYP e a base 6-311G (d,p). Esses cálculos computacionais referem-se aos estados de spin tripleto, quinteto e septeto do Fe₂, Co₂ e Ni₂. Não nos propusemos estudar a molécula isolada Fe₂, Co₂ e Ni₂, e sim um modelo para o cristal onde o quinteto representa muito bem o estado magnético dos metais estudados. Analisamos para cada sistema a configuração eletrônica, a energia total, a largura da banda d, a profundidade da banda s, o desdobramento de spin e energias HOMO (nível de Fermi). Salientamos o fato de que para Stoner, o ferromagnetismo está condicionado à presença de fortes estados antiligantes no nível de Fermi (E_F) e isso foi constatado em nossa pesquisa. Verificamos que o modelo molecular aqui explorado nos conduz a um bom entendimento do magnetismo 3d.

ABSTRACT

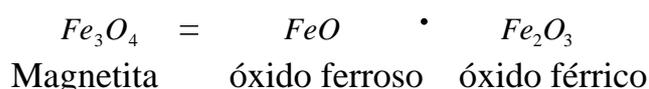
The orbital angular momentum and the angular momentum of spin guarantee the magnetism of the substance. When treating, specifically, of the magnetism in the iron, cobalt and nickel we are amazed for the complexity that these transition metals present in its electronic distributions to its levels of valence. Literature registers that many electronic distributions already had been suggested for such metals based on the question if the electrons 3d, called magnetic, itinerant electrons or are located. Today we know that as much a model as the other, to the measure that the time was passing, finished absorbing characteristic essentials of each one of them. In the present work where we considered a molecular model for the magnetism in Fe, Co and Ni. We carried through molecular orbital calculation of *ab-initio* using the functional of density B3LYP and the base 6-311G(d,p). These computational calculations mention the states to it triplet, quintet and septet of the Fe₂, Co₂ and Ni₂. We did not consider we self to study the isolated molecule Fe₂, Co₂ and Ni₂, and yes a model for my crystal. We analyze for each in the distance interatomic system, the total energy, the width of bands, splittings 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 antibonding states in the level of Fermi (E_F) and this was evidenced in my research. Finally, we verify that the molecular model pointed out we show a good understanding of the 3d magnetism.

CAPÍTULO 1

Histórico e Fundamentos do Magnetismo

No fenômeno do magnetismo um material tem o poder de atrair e influenciar um outro. Um exemplo é o da gravação magnética, uma das mais importantes aplicações do magnetismo. Os materiais magnéticos se fazem presente nas etiquetas de propagandas que colamos nas geladeiras, disquetes de computadores, CDs regraváveis, fitas de gravadores, motores de eletrodomésticos, alto-falantes da televisão e dos aparelhos de som, brinquedos, alarmes, etc¹.

A Ásia menor localizada entre o Mar Negro, o Egeu e o Mediterrâneo era constituída de importantes cidade como Éfeso, Esmirna, Pérgamo, Sardes, Tiatira, Filadélfia, Laodicéia, Tarso, Antioquia e Magnésia. A cidade de Magnésia notabilizou-se pelo fato de serem encontrados com mais freqüência em seus termos uma pedra que possuía a propriedade de atrair pequenos pedaços de ferro. E foi justamente em homenagem à cidade de Magnésia que essa pedra recebeu o nome de magnetita. A magnetita é na verdade 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 . Ela constitui os imãs naturais ou permanentes.

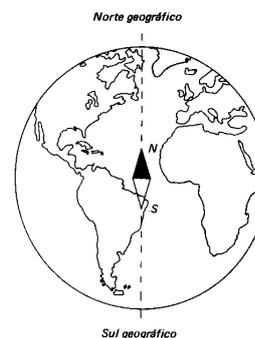


Os gregos, há 2.800 anos, observaram que friccionando-se sempre no mesmo sentido uma barra de aço com a magnetita, a barra de aço adquiria a propriedade de atrair pedaços de ferro semelhantemente ao imã natural. Assim surgiram os primeiros imãs artificiais. Hoje, os imãs artificiais são obtidos através de meios elétricos e seu poder de atração é imensamente de maior magnitude que os antigos.

A bússola foi a primeira utilização prática do magnetismo. Ela foi inventada pelos Chineses após descobrirem que ao suspenderem uma barra imantada, a barra sempre apontava na mesma direção. As primeiras bússolas eram rudimentares. Atualmente elas

consistem de uma agulha de aço magnetizada capaz de girar livremente ao redor de um eixo vertical. Quando a agulha se orienta, 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. Observe a figura 1.1

... orienta-se na direção norte-sul



Na realidade, a terra é um imã gigante que gera um campo magnético que possui a capacidade de orientar uma agulha imantada. Salientamos que 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 imã é mais acentuado em duas regiões opostas entre si, denominada de pólos magnéticos. Se o imã tiver o formato de uma barra os seus pólos magnéticos estarão situados em suas extremidades. Ao aproximarmos dois imãs, os mesmos poderão atraírem-se ou repelirem-se. A força magnética que é uma interação entre cargas elétricas 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 imã surgirá um novo imã 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 imã diminuto em tamanho e em poder atrativo. Campo magnético é toda região do espaço em que se verifica efeitos magnéticos. Assim, próximo de um imã existe um campo magnético que é cada vez mais intenso à medida que estivermos mais próximo dos pólos.

A variação de um campo magnético pode ser representada pelas linhas de indução que são linhas imaginárias. A figura 1.2 mostra a representação de um campo magnético criado por um ímã em forma de barra.

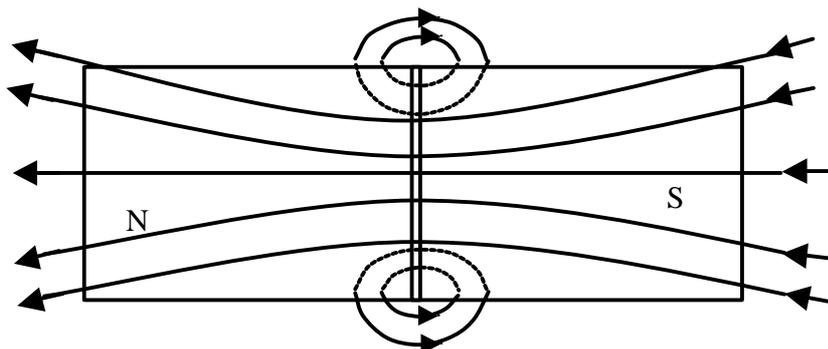


Figura 1.2 Linhas de indução de um campo magnético

Analisando-se a figura 1.2 percebemos 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.

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 como mostra a figura (1.3).

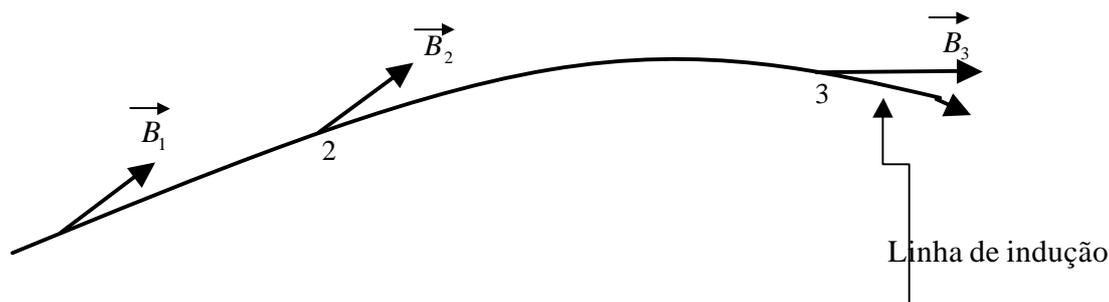


Figura 1.3 Representação gráfica do vetor indução magnética \vec{B} .

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. Sérgio Rezende² em seu livro *A Física de Materiais e Dispositivos Eletrônicos* mostra que o vetor indução magnética \vec{B} é o responsável pela determinação do fluxo magnético Φ através de uma superfície S ,

$$\Phi = \int_S \vec{B} \cdot d\vec{a} \quad (1.1)$$

Sendo $d\vec{a}$ um vetor normal à superfície em cada ponto.

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 $4\pi \cdot 10^{-7} \text{ N/A}^2$. \vec{M} é o vetor magnetização; ele representa o estado magnético de um material e é definido como sendo o momento de dipolo magnético $\vec{\mu}$ por unidade de volume, cuja expressão é,

$$\vec{M} = \frac{1}{V} \sum_i \vec{m}_i \quad (1.3)$$

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 M e um desses vetores é relevante na resolução de questões sobre teoria magnética³. 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 magnetismo da matéria é creditado ao:

- movimento orbital dos elétrons – momento angular orbital
- 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 é semelhante a uma corrente i que percorre uma espira circular. É criado um dipolo magnético em que o momento magnético corresponde a,

$$\mathbf{m} = i.A = i\pi r^2 \quad (1.6)$$

A figura 1.4 reforça o que acabamos de afirmar.

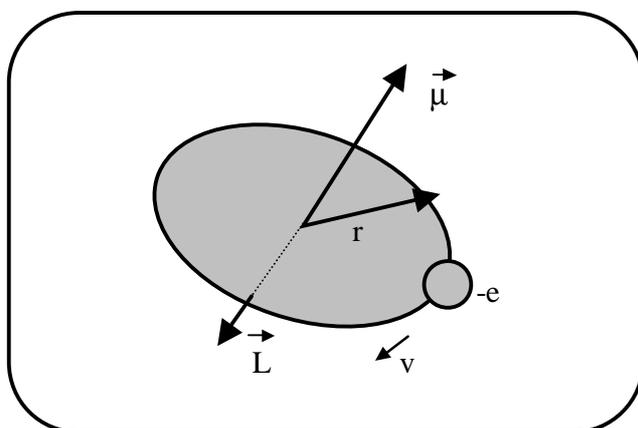


Figura 1.4 Elétron gerando um momento magnético \mathbf{m} ao descrever uma órbita de raio r .

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:

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

onde $\vec{H} = \vec{B}$ na ausência de materiais magnéticos.

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

A figura 1.5 mostra que o momento angular \vec{L} é um vetor perpendicular ao plano da órbita⁴ determinado por r e v , tendo sua origem no centro da órbita e direção indicada pela regra da mão direita.

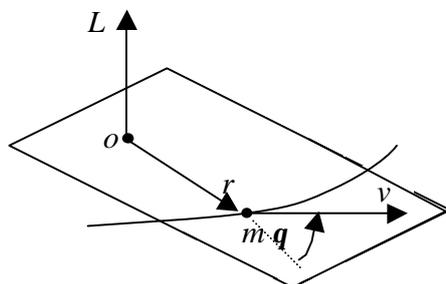


Figura 1.5 Momento angular de uma partícula em relação a \mathbf{o} .

Seendo $\vec{P} = m \cdot \vec{v}$ e partindo da equação (1.8) chegaremos a,

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

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,

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

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

$$\hat{l}^2 Y_{l, ml}(\mathbf{q}, \mathbf{f}) = \hbar^2 l(l+1) Y_{l, ml}(\mathbf{q}, \mathbf{f}) \quad (1.14)$$

$$\hat{l}_z Y_{l,m_l}(\mathbf{q}, \mathbf{f}) = \hbar m_l Y_{l,m_l}(\mathbf{q}, \mathbf{f}) \quad (1.15)$$

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

$$\hat{l}^2 |l, m_l\rangle = \hbar^2 l(l+1) |l, m_l\rangle \quad (1.16)$$

$$\hat{l}_z |l, m_l\rangle = \hbar m_l |l, m_l\rangle \quad (1.17)$$

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 ($\vec{\mathbf{L}}$):

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

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

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

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

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

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 associado a um elétron está associado ao operador gradiente (∇). Desse modo, teremos:

$$\vec{p} = -i\hbar \nabla$$

$$\vec{L} = \vec{r} \cdot (-i\hbar \nabla)$$

(1.25)

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

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

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

Vamos sempre querer que o momento angular resultante (\vec{J}) comute com o hamiltoniano do sistema. Teremos portanto:

$$\begin{aligned} [H, \hat{J}^2] &= H\hat{J}^2 - \hat{J}^2 H = 0 \\ [H, \hat{J}_z] &= H\hat{J}_z - \hat{J}_z H = 0 \end{aligned} \quad \longrightarrow \quad H |J, M_J\rangle = E |J, M_J\rangle \quad (1.28)$$

Se dois operadores comutam, eles têm o mesmo conjunto de autofunções. Em um átomo se \vec{J} é o momento angular total, J^2 e 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 e S, M_s como construir as autofunções de J, M_J ? Para isso devemos conhecer as seguintes restrições:

$$m_l = -l \quad 0 \quad +l$$

$$m_s = -s \quad 0 \quad +s$$

$$M_L = -L \quad 0 \quad +L$$

$$M_s = -s \quad 0 \quad +s$$

$$M_J = -J \quad 0 \quad +J$$

Se $L = 2$ existirão 5 funções do tipo $|L, M_L\rangle$

Se $J = 3$ existirão 7 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:

$$\left\{ \hat{J}_1^2 |J_1 M_1\rangle = \hbar^2 J_1(J_1 + 1) |J_1 M_1\rangle \right. \quad (1.29)$$

$$\left\{ \hat{J}_{1z} |J_1 M_1\rangle = \hbar M_1 |J_1 M_1\rangle \right. \quad (1.30)$$

$$\left\{ \hat{J}_2^2 |J_2 M_2\rangle = \hbar^2 J_2(J_2 + 1) |J_2 M_2\rangle \right. \quad (1.31)$$

$$\left\{ \hat{J}_{2z} |J_2 M_2\rangle = \hbar M_2 |J_2 M_2\rangle \right. \quad (1.32)$$

Vamos imaginar que existe uma interação que acople J_1 e J_2 , então o momento angular resultante será dado por:

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

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

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

Conhecendo-se as autofunções de J_1 e J_2 poderemos construir as autofunções de J . Para escrevermos as funções $J M_J$ em termos de $J_1 M_1$ e $J_2 M_2$ 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:

$$|J, M\rangle = \sum C(J, M, J_1, M_1, J_2, M_2) |J_1 M_1 J_2 M_2\rangle \quad (1.36)$$

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 será $J = |L + S|$ 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 cristalino. 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. Portanto nos sólidos que contém íons 3d os momentos magnéticos são calculados pela equação 1.39.

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

Consolidando os comentários feitos tomemos alguns exemplos:

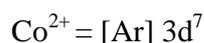


$$m_s = \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} - \frac{1}{2} = S = 2$$

$$m_l = 2 \quad 1 \quad 0 \quad -1 \quad -2 \quad 2 = L = 2$$

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

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



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

$$m_l = 2 \quad 1 \quad 0 \quad -1 \quad -2 \quad 2 \quad 1 = L = 3$$

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

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



$$m_s = \frac{1}{2} \quad \frac{1}{2} \quad \frac{1}{2} \quad \frac{1}{2} \quad \frac{1}{2} \quad -\frac{1}{2} \quad -\frac{1}{2} \quad -\frac{1}{2} = S = 1$$

$$m_l = 2 \quad 1 \quad 0 \quad -1 \quad -2 \quad 2 \quad 1 \quad 0 = L = 3$$

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

Desse modo, o estado fundamental do íon Ni^{2+} é representado por ${}^3\text{F}_4$.

1.1. 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 relegadas. O âmago da discussão tem consistido em saber se os elétrons magnéticos são elétrons localizados ou elétrons itinerantes. Nenhum desses dois modelos foi totalmente capaz de explicar minuciosamente o magnetismo nesses metais uma vez que muitas evidências experimentais contradizem os mesmos.

O modelo de elétrons d localizados foi defendido por Heisenberg (1929) e Van Vleck (1932). O modelo de elétrons d itinerantes foi definido por Bloch⁵ (1929), sendo que várias teorias foram elaboradas por pesquisadores tais como Linus Pauling⁶⁻⁹ (1931,1938, 1949, 1953), Slater¹⁰⁻¹¹ (1936,1953), Stoner¹²⁻¹³ (1948, 1951), Wohlfarth¹⁴ (1953) e Friedel¹⁵⁻¹⁶ (1955, 1958). A revisão de tais teorias foi feita por Mott¹⁷ (1964), Herring¹⁸ (1966), Beeby¹⁹ (1967), Shimizu²⁰ (1981) e mais recentemente por Coutinho e Mota²¹ (1985).

O modelo de elétrons d localizados admite que os elétrons d estão todos ligados consistentemente a átomos individuais e devido à interação de intercâmbio direta que

acontece entre átomos adjacentes com spins paralelos 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: a baixas temperaturas o calor específico do ferro, cobalto e níquel assume valores altíssimos. Com certeza, 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 $2,219 \mu_B$, $1,715 \mu_B$ e $0,604 \mu_B$ por átomo, respectivamente.

O modelo de elétrons d itinerantes é apoiado, essencialmente, na idéia de elétrons deslocando-se com toda liberdade através do cristal. À medida que o tempo foi passando, tanto o modelo do elétron d 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.

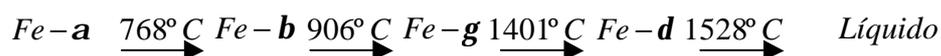
Em se tratando dos metais de transição interna, denominados também de terras raras a tendência maior é utilizar o modelo de elétrons d localizados como o mais apropriado enquanto que para Fe, Co e Ni tem sido mais apropriado o uso do modelo de elétrons d itinerantes.

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.

O ferro puro é um metal branco, brilhante, relativamente mole (dureza 4,5) e ao contrário do ferro que contém carbono, perde rapidamente sua magnetização ao ser removido o campo elétrico²². O ferro possui quatro formas alotrópicas ou ferrites: **a**, **b**, **g** e **d**, com pontos de transição em 768°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 768°C, o ferro exibe o ferromagnetismo. Nessa temperatura, 768°C, teremos o ponto Curie do ferro, isto é, temperatura na qual o ferro deixa de ser ferromagnético. Entre 768°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 ferro γ 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 Fe- α . Porém, Fe- δ não sofre magnetização como o Fe- α .

Apesar das formas alotrópicas α , β e δ apresentarem estruturas idênticas porém só o Fe- α é ferromagnético. A transformação de uma forma para outra está indicada a seguir:



O cobalto é um metal brilhante semelhante ao ferro, e duro. Existe em duas formas alotrópicas. À temperatura ambiente assume a forma hexagonal compacta, mas acima de 400°C transforma-se lentamente para uma forma cúbica compacta. O cobalto tem o seu ponto Curie a 1131°C no qual perde seu ferromagnetismo²³.

O Níquel é um metal branco prateado, brilhante, muito útil e maleável sendo facilmente forjado e soldado. Exibe ferromagnetismo de menor magnitude que ferro e o cobalto. Apresenta estrutura cristalina cúbica de face centrada, na qual é ferromagnético²⁴, porém, em determinadas condições tem-se níquel com estrutura hexagonal compacta em que não apresenta ferromagnetismo.

1.2 - 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 e a teoria de Linus Pauling.

1.2.1. O modelo de campo molecular de Pierre Weiss

Pierre Weiss²⁵ 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 a \vec{M} ,

$$\vec{B}_E = a\vec{M} \quad (1.40)$$

em que a é determinado experimentalmente para cada substância e é 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

especial (distribuição espacial de carga) deve ser antissimétrica em obediência ao princípio da exclusão de Pauli. Portanto, quando a função espacial for simétrica os spins serão antiparalelos entre si e quando a função espacial for antissimétrica os spins serão paralelos entre si. Isso está ilustrado na figura (1.6) e na figura (1.7).

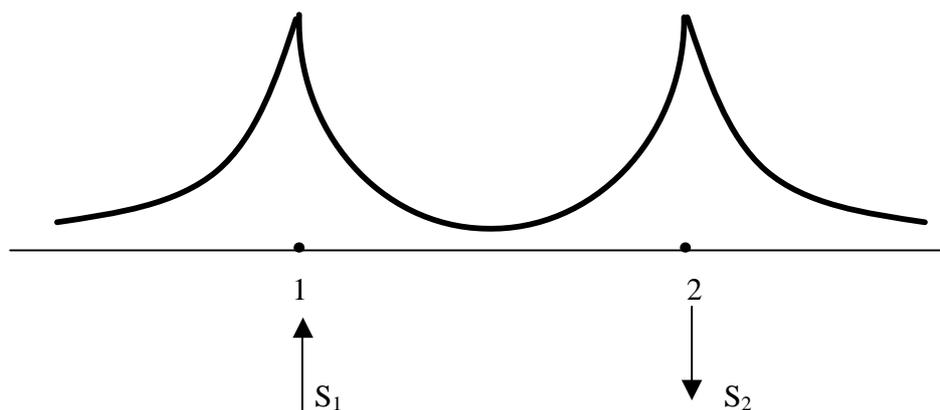


Figura 1.6 Função de onda espacial simétrica faz com que os spins tenham sentidos opostos.

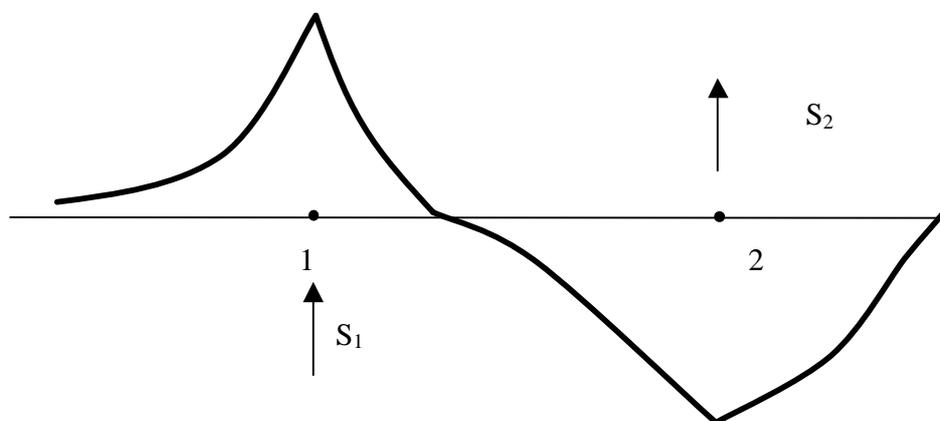


Figura 1.7 Função de onda espacial antissimétrica faz com que os spins sejam paralelos.

A energia de intercâmbio entre os dois spins \mathbf{m}_{12} representa a diferença entre as energias eletrostáticas nas situações de spins paralelos e spins antiparalelos. \mathbf{m}_{12} assume a forma:

$$\mathbf{m}_{12} = -2J_{12} \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 \quad (1.41)$$

em que J_{12} é a constante de intercâmbio, denominado 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 vai diminuindo.

A constante de intercâmbio entre dois íons vizinhos sendo positiva, $J_{12} > 0$, o estado com menor energia de intercâmbio será aquele que apresenta os dois spins paralelos e nessa situação a matéria terá propriedade ferromagnética. Observe a figura(1.8).

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 ferrimagnética ou antiferromagnética. Observe as figuras (1.9) e (1.10).

A matéria apresentará propriedades paramagnéticas quando a constante de intercâmbio J_{12} apresentar valor igual a zero ($J_{12} = 0$).

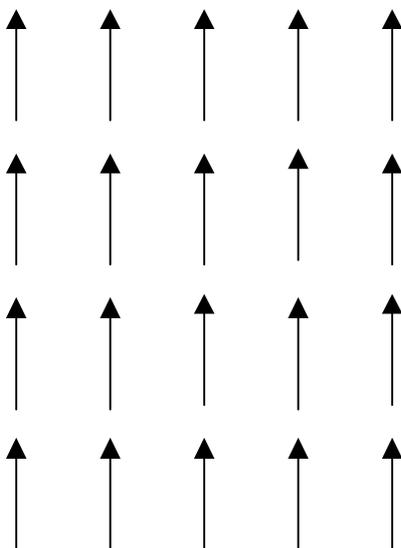


Figura (1.8) Estado fundamental dos cristais ferromagnéticos

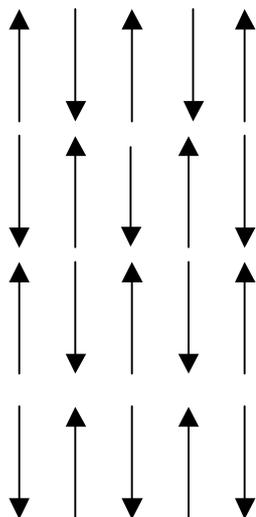


Figura (1.9) Estado fundamental dos cristais antiferromagnéticos.

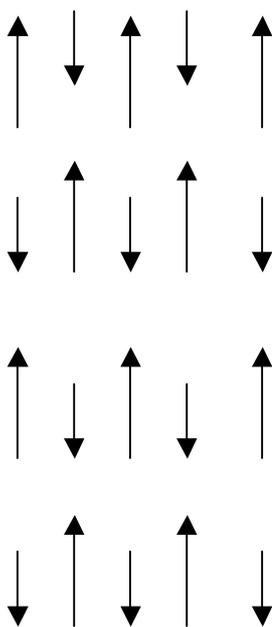


Figura (1.10) Estado fundamental dos cristais ferrimagnéticos.

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. Exemplos são os ímãs permanentes e os materiais que apresentam magnetização

não nula em pequenas regiões, chamadas de “domínios magnéticos”, mas com diferentes orientações de modo que o momento magnético total do sólido é nulo.

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 Weiss 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 $\langle \vec{m} \rangle \neq 0$.

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

$$\vec{H}_E = \vec{H} + M\alpha \quad (1.42)$$

No paramagnetismo, quando os momentos magnéticos dos átomos não interagem um com o outro o comportamento dinâmico do vetor momento magnético \vec{m} de um átomo não depende do que acontece com os momentos magnéticos dos outros átomos. Na ausência de um campo magnético aplicado os \vec{m}_i ($i \Rightarrow i$ -ésimo átomo) terão orientação dependendo do acaso. Nesse caso $\langle \vec{m}_i \rangle = 0$ e \vec{M} é nula. Sendo a energia de interação, E entre um momento magnético \vec{m} e um campo magnético aplicado \vec{H} ,

$$E = -\vec{m} \cdot \vec{H} = -mH \cdot \cos\theta \quad (1.43)$$

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

Cláudio Scherer²⁶ afirma que 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 \vec{m}_i ao redor de um valor médio $\langle \vec{m} \rangle$. Essa magnetização \vec{M} é expressa por,

$$\vec{M} = \frac{\sum_i \langle \vec{m}_i \rangle}{V} = \frac{N}{V} \langle \vec{m} \rangle = n \langle \vec{m} \rangle \quad (1.44)$$

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{m} ser localizado em certa direção está na dependência da temperatura absoluta K e da energia E . Essa probabilidade é proporcional ao “fator de Boltzmann”,

$$\exp(-E/k_B.T) = \exp(\mathbf{mH}.\cos\mathbf{q}/k_B.T) \quad (1.45)$$

em que $K_B = 1,38066.10^{-23} J.K^{-1}$ é a constante de Boltzmann.

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

$$\langle \vec{m} \rangle = \frac{\mathbf{m}^2.H}{3K_B.T} \quad (1.46)$$

ou ainda,

$$\vec{M} = \frac{n.\mathbf{m}^2}{3K_B.T} .\vec{H} \quad (1.47)$$

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

$$\vec{M} = c \cdot \vec{H} \quad (1.48)$$

Levando-se as equações (1.47) e (1.48) à igualdade resulta a equação (1.49) conhecida como lei de Weiss,

$$c = \frac{n\mathbf{m}^2}{3K_B T} \quad (1.49)$$

Sendo $\vec{M} = 0$ na ausência de Campo aplicado e c positiva ($c > 0$) 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 c será menor que zero. Isto é, será negativa e como conseqüência a substância será diamagnética.

Pierre Weiss propôs que o campo magnético que deve estar presente na equação (1.47) não é \vec{H} e sim \vec{H}_E .

Portanto,

$$\vec{M} = \frac{n\mathbf{m}^2}{3K_B T} (\vec{H} + a\vec{M}) \quad (1.50)$$

Levando em conta a equação (1.50) e explicitando-se \vec{M} ,

$$\vec{M} = \frac{n\vec{m}^2}{3K_B \left(T - \frac{anm^2}{3K_B} \right)} \cdot \vec{H} \quad (1.51)$$

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

$$T_c = \frac{anm^2}{3K_B} \quad (1.52)$$

Por definição a susceptibilidade magnética é o fator de proporcionalidade que aparece entre \vec{M} e \vec{H} . Portanto, tomando a equação (1.51) e levando em consideração que $anm^2/3K_B$ é a temperatura crítica teremos,

$$c = \frac{nm^2}{3K_B(T - T_c)} \quad (1.53)$$

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

1.2.2. O Modelo de Hubbard

Hubbard²⁷⁻³⁰ escreveu uma série de artigos intitulados correlações eletrônicas em estreitas bandas 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 estreitas bandas 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 a 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. Já 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. A nova formulação permite até certo ponto relatar as interações de elétrons sobre átomos diferentes e considerar soluções do antiferromagnético e mais espécies complicadas.

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 ao mesmo tempo em que estarão ressaltando as características fundamentais do modelo. Em consequência, o Hamiltoniano aproximado é,

$$H_d = \sum_{ijs} T_{ij}^d a_{is}^{d+} a_{js}^d + \frac{1}{2} \sum_{i,j,k,l} \langle ij | \frac{1}{r} | kl \rangle a_{is}^{d+} a_{js'}^{d+} a_{ls'}^d a_{ks}^d \quad (1.54)$$

Em que $\langle ij | \frac{1}{r} | kl \rangle$ são integrais de quatro centros cujos cálculos são extremamente complexos. Levando em conta o termo de interação entre os elétrons, em virtude do caráter localizado das funções de Wannier $\Phi^{dm}(\vec{r} - \vec{R}_i)$, a integral $\langle ii | \frac{1}{r} | ii \rangle$ que é 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 $\langle ij | \frac{1}{r} | ji \rangle$ em que i e j são vizinhos próximos tem magnitude de 6 eV. Tanto esse termo como os outros termos de interação da equação (1.54) poderão ser desprezados numa primeira aproximação.

Efeitos de correlação e blindagem fazem com que essas integrais tenham seus valores bastantes diminuídos.

Ronaldo Mota³¹ ressalta que Trégliá et al em 1982 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.

Para tornar mais simples o Hamiltoniano da equação (1.54) podemos:

a) deixar de lado a degenerescência orbital quártupla da banda d .

- b) 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.
- c) Levar em conta somente os elétrons d uma vez que os elétrons s serão descartados.

Atendidas essas três sugestões, teremos o Hamiltoniano de Hubbard que é muito utilizado nas discussões relativas aos fenômenos magnéticos dos metais de transição.

$$H = \sum_{ij} T_{ij} a_i^+ a_j + \frac{1}{2} I \sum_{is} a_{is}^+ a_{is} a_{i-s}^+ a_{i-s} \quad (1.55)$$

em que

$$I = \langle ii | \frac{1}{r} | ii \rangle \quad (1.56)$$

Esse Hamiltoniano foi apresentado pelo próprio J. Hubbard²⁷⁻³⁰ em 1963, 1964 a, b, 1965 ao escrever seus artigos intitulados correlações eletrônicas em estreitas bandas de energia.

O modelo de Hubbard explicitado pelo Hamiltoniano que tem o seu nome - equação (1.55) - 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 e outro 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.

Exemplos tais como: 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.

Ondas de spin equivalem a um movimento coletivo que tem a sua origem ao considerarmos as interações eletrônicas. Elas surgem como um estado ligado de um elétron com um buraco que possui spin contrário ao spin do elétron. O elétron e o buraco passam a maior parte do tempo em um mesmo átomo em virtude da intensidade elevada do movimento relativo elétron-buraco. Portanto, devido à correlação existente entre o elétron e o buraco aparece a representação atômica. Essas conclusões foram feitas em 1967 por J. C. Slater³² quando escreveu um artigo intitulado A Teoria do Ferromagnetismo de Baixíssimos Níveis de Energia. Ele afirma que: admitindo 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 Mott em 1949 e em 1961 e constitui-se como a descrição física correta para o sistema³³.

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 grandeza.

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. Claro, podemos considerar o spin associado, não aos elétrons individualmente e sim ao átomo.

O exemplo, agora, 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 tratamento das 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

1.2.3 O modelo de Mary Beth Stearns

Em virtude de Mary Beth Stearns ter buscado subsídios no modelo de C. Zener, 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.

C. Zener³⁴ em 1950 escreveu um artigo intitulado interação entre os subníveis d nos metais de transição. Tanto nesse como em outro artigo escrito em 1953. C. Zener³⁵ 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 s serem

polarizados positivamente eles, agora, seriam os responsáveis pela polarização, também positiva, dos demais spins atômicos.

Segundo Ronaldo Mota³⁶, Ruderman e Kittel em 1954, Kasuya em 1956, Yosida em 1957 e Blandin e Friedel em 1959 deram a conhecer que a polarização envolvendo os elétrons de condução s e os elétrons d localizados produziam uma polarização espacial oscilatória dos elétrons de condução e esta polarização espacial oscilatória diminui 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 condução.

Mary Bethy Stearns³⁷⁻⁴⁰ (1963-1966) fazendo uso, de técnicas de Mossbauer, RMN e correlação angular perturbada (PAC) mediu a polarização dos elétrons de condução s . Como consequência, Stearns verificou que a polarização dos elétrons de condução s 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 aqui que Zener afirmou que o acoplamento indireto dos elétrons $3d$ localizados era feito por meio dos elétrons de condução s . 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.

Ronaldo Mota e M. D. Coutinho⁴¹ concordam com as idéias de M. B. 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) 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.

De acordo com afirmações de Stearns (1978) cálculos de banda de Duff e Das (1971) e outros 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 O. Johnson⁴² (1980) 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 graduação 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.

O. Johnson⁴² através de suas pesquisas encontrou o seguinte número de elétrons d: para o ferro 0,5 d_I que equivale a 8% e 6,0 d_L que equivale a 92%; para o cobalto 0,3 d_I que equivale a 4% e 8,0 d_L que equivale a 96%; para o níquel 0,4 d_I que equivale a 4% e 9,0 d_L que equivale a 96%. Esses valores estão em considerável acordo com os valores de Stearns para esses três metais de transição externa.

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.

1.2.4. A Teoria de Linus Pauling

Pauling⁴³ (1953) ao publicar sua teoria de ferromagnetismo mencionou que as propriedades das substâncias ferromagnéticas estavam razoavelmente em bom acordo com a teoria de Pierre Weiss que havia sido 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. O campo interno não é apropriado para interação magnética dos momentos magnéticos das moléculas e sim para interações eletromagnéticas. Sendo que estas estão relacionadas para a orientação dos momentos magnéticos dos elétrons por meio do princípio de Pauli.

Segundo Pauling, o que o motivou-o 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 calculasse 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 átomos positivos. 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 intercâmbio entre os átomos adjacentes são grandes enquanto que para os outros as integrais de intercâmbio 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 Pauling⁴³, Hund, Heitler, London e outros fazendo uso da primeira teoria quântica de ferromagnetismo, que foi elaborada por Werner Heisenberg, mostraram que a integral de intercâmbio entre os elétrons com spin antiparalelo, no mesmo átomo, tinha sinal positivo. Porém, a integral de intercâmbio entre elétrons com spin antiparalelo tinha sinal negativo.

Para Linus Pauling⁴³, 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, Wolfgang 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 não importante. 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 integrais de intercâmbio para a densidade de estados em energia.

De acordo com Pauling⁴³, Slater (1930) 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 elétron 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 Pauling⁴³, 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.

Pauling⁴³ 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 indicado pelo valor 2,22 para a saturação do momento magnético do ferro. O próprio Pauling⁴⁵ 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 melhor orbital ligante gerado a partir dos orbitais 3d 4s e 4p é um orbital $3d^5 4s 4p^3$.

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 – são os elétrons de valência. 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 conseqüência 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 dsp ao sofrerem combinação linear estarão ocupados pelos elétrons de condução e um elétron metálico ao sofrer deslocamento de átomo para 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 estão 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 2ϵ se a energia de interação de um elétron metálico com um momento atômico for $-\epsilon$ 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 -2ϵ . Para o último par de elétrons, o ganho em energia é zero e a troca em média é $-\epsilon$ por par de elétron ou $-\epsilon/2$ 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 $-n \epsilon/2$. Na reversão da direção de um momento atômico será necessária uma energia igual a $2 n \epsilon$. 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.

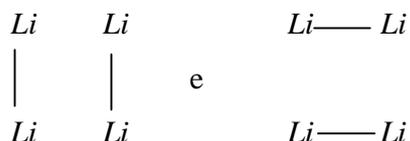
Se a densidade dentro dos níveis de energia para a faixa de condução puder ser representada pela expressão para o elétron livre em uma caixa (partícula na caixa), poderemos realizar cálculos quantitativas referentes às bases de suposição para as citadas densidades. Os valores espectroscópicos da energia de interação dos elétrons no átomo isolado serão usados no cálculo da energia de interação ϵ 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 $3d^{7,78} 4s^{0,22}$. É conveniente lembrar que o estado natural do átomo de ferro isolado é apoiado na configuração $3d^6 4s^2$ e não $3d^8$ sendo o símbolo de Russel-Saunders 5D . O primeiro estado excitado é $3d^7 4s^1 ^5F$, e a terceira configuração a aparecer com energia aumentando, é $3d^6 4s^1 4p^1$. 28 estados de Russel-Saunders aparecem no espectro do FeI abaixo do primeiro estado, $3d^8 ^3F$ designada para a configuração $3d^8$. Pelo dado espectroscópico, o orbital atômico $4s$ teria maior estabilidade que o orbital atômico $3d$ em torno de 1,2 eV e a energia de um elétron $4p$ seria 1,4 eV maior que a energia de um elétron $3d$. A configuração $3d^5 4s^1 4p^2$ está de acordo e apoiada em volta de 4 eV acima da configuração normal, $3d^6 4s^2$, e apenas 1,6 eV acima da configuração $3d^8$. Portanto, a configuração $3d^5 4s^1 4p^2$ pode ser assumida uma vez que a energia de ligação poderá, naturalmente, efetuar a promoção.

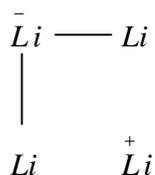
Salientamos que, Linus Pauling⁴⁴ em 1938 noticiou que cerca de 0,72 de nove orbitais externos $s p d f$, por átomo de um metal de transição permaneciam desocupados pelos elétrons ligantes, elétrons ferromagnéticos desemparelhados, ou pares de elétrons não compartilhados. Dez anos depois, Pauling identificou que este 0,72 orbital por átomo era requisitado 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 semelhante a 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 estrutura⁴⁵:



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 eletro-magnético, os elétrons tendem a se deslocar na direção apropriada de um átomo a outro como mostra a figura (11). Nesta figura, observe que acontece uma sucessão de mudanças das ligações simples e como consequência uma carga negativa dirige-se para o ânodo. De modo semelhante, uma carga positiva (orifícios de elétron) pode se mover em direção ao cátodo.

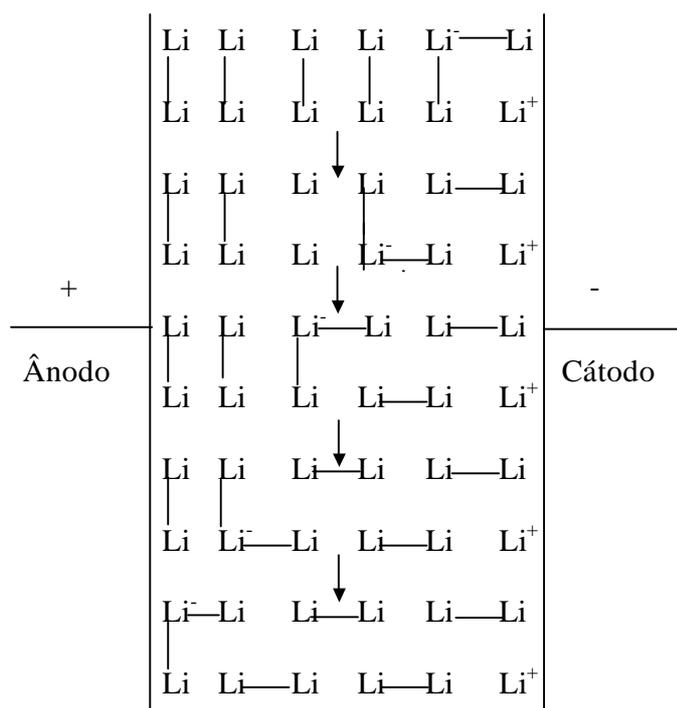


Figura1.11 Diagrama ilustrando o movimento de carga negativa(um elétron) oriunda do cátodo para o ânodo por meio de sucessivas ressonâncias da ligação covalente(44).

1.3. Nosso Problema

O objetivo de nossa pesquisa é o desenvolvimento de um modelo de cluster para o estudo de magnetismo em ferro, cobalto e níquel através de cálculos de orbitais moleculares.

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 de simulação computacional, a Teoria do Funcional de Densidade e o programa Gaussian 98. Sendo que esses dois últimos tópicos a serem abordados constituem o cerne de 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 por Louis de Broglie (1892-1987), Erwin Schrödinger (1887-1961), Werner Heisenberg (1901-1976), Paul Dirac (1902-1984), Max Born (1882-1970), Albert Einstein (1879-1955) e outros pesquisadores⁴⁶. 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.

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. Salientamos que, 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 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 condições:

- 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. 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 $y(x, t)$, a probabilidade de ser encontrada entre x e $x + dx$ é dada por $P(x, t)$ em que

$$P(x, t) = y^*(x, t)y(x, t) \quad (2.1)$$

Sendo a probabilidade de encontrar a partícula em todo o espaço igual à unidade⁴⁷.

$$\int_{-\infty}^{\infty} P(x, t) dx = \int_{-\infty}^{\infty} y^*(x, t)y(x, t) dx = 1 \quad (2.2)$$

A função de onda que obedece a equação (2.2) está normalizada. Poderemos escrever,

$$\int \mathbf{y}^*(\vec{r},t)\mathbf{y}(\vec{r},t)d\mathbf{t} = 1 \quad (2.3)$$

\mathbf{y}^* é a função complexa conjugada da função \mathbf{y} , e $d\mathbf{t}$ é o elemento de volume no espaço das 3N coordenadas. A equação (2.3) apresenta como consequência o valor de \mathbf{y} sendo igual a zero no infinito.

Uma vez que a função de onda \mathbf{y} “esconde” 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 \mathbf{y} . Ressaltamos o fato de que, verdadeiramente a interpretação de Max Born em relação à função de onda é efetuada no quadrado de função de onda, \mathbf{y}^2 , ou no quadrado do módulo da função, $|\mathbf{y}|^2 = \mathbf{y}^* \mathbf{y}$, se ela for uma função complexa⁴⁸. Como \mathbf{y}^2 é uma densidade de probabilidade, devemos multiplicar \mathbf{y}^2 pelo volume da região. Se o volume da região for igual a 1 pm³ e $\mathbf{y}^2 = 0,5 \text{ pm}^{-3}$, 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 \mathbf{y} em um certo ponto, a probabilidade da partícula ser encontrada entre x e $x+dx$ será proporcional a $|\mathbf{y}|^2 dx$. Agora, se a função de onda de uma partícula é \mathbf{y} num certo ponto r , a probabilidade de se encontrar a partícula em um volume infinitesimal $d\mathbf{t} = d_x d_y d_z$ nesse ponto será proporcional a $|\mathbf{y}|^2 d\mathbf{t}$.

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 ponto⁴⁹.

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

$$\hat{H}\mathbf{y} = E\mathbf{y} \quad (2.4)$$

em que \hat{H} é o operador hamiltoniano, \mathbf{y} 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}) que 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,

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} \quad (2.5)$$

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 (2.5) poderá ser reescrita como,

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{Z.e^2}{r} \quad (2.6)$$

em que $Z.e^2/r$ é um termo atrativo que só depende da distância. Portanto, ele não depende dos ângulos θ e 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:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{d^2}{dx^2} + \frac{d^2}{dy^2} + \frac{d^2}{dz^2}\right) - \frac{Z.e^2}{(x^2 + y^2 + z^2)^{1/2}} \quad (2.7)$$

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).

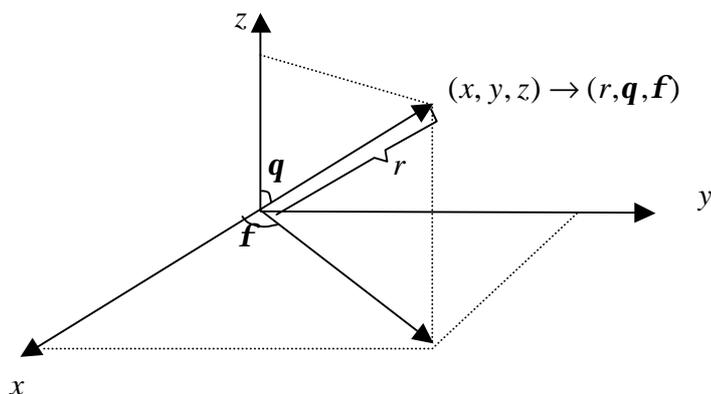


Figura 2.1 Um ponto no espaço representado em termos de coordenadas cartesianas (x, y, z) e em coordenadas esféricas polares $(r, \mathbf{q}, \mathbf{f})$.

Sendo a mudança de coordenadas feitas através das relações,

$$\begin{aligned} x &= r \cdot \text{sen } \mathbf{q} \cdot \cos \mathbf{f} \\ y &= r \cdot \text{sen } \mathbf{q} \cdot \text{sen } \mathbf{f} \\ z &= r \cdot \cos \mathbf{q} \end{aligned} \quad (2.8)$$

e a regra da diferenciação em cadeia dada por,

$$\frac{\partial}{\partial x} = \frac{\partial r}{\partial x} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \mathbf{q}}{\partial x} \frac{\partial}{\partial \mathbf{q}} + \frac{\partial \mathbf{f}}{\partial x} \frac{\partial}{\partial \mathbf{f}}, \text{ etc} \quad (2.9)$$

O hamiltoniano poderá ser escrito,

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m} \left\{ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \text{sen } \mathbf{q}} \frac{\partial}{\partial \mathbf{q}} \left(\text{sen } \mathbf{q} \frac{\partial}{\partial \mathbf{q}} \right) + \frac{1}{r^2 \text{sen}^2 \mathbf{q}} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{f}^2} \right\} - \frac{Ze^2}{r} \right) \mathbf{y}(r) = E \mathbf{y}(r) \quad (2.10)$$

Analise 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).

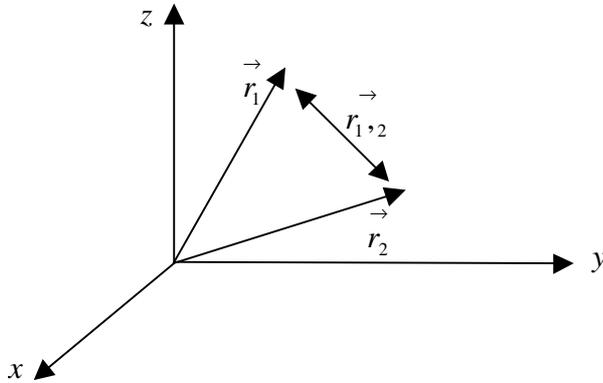


Figura 2.2 – Sistema de coordenadas para um átomo com dois elétrons.

O hamiltoniano poderá ser escrito do seguinte modo:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_1} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_2} \nabla_2^2 - \frac{Ze^2}{r_1} - \frac{Ze^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}} \quad (2.11)$$

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;

$r_{12} = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$; $\vec{r}_1 \rightarrow (r_1, \mathbf{q}_1, \mathbf{j}_1)$ e $\vec{r}_2 \rightarrow (r_2, \mathbf{q}_2, \mathbf{j}_2)$. Podemos representar todos os termos da equação (2.11), com exceção do termo repulsivo coulômbico, por um hamiltoniano H_0 chamado hamiltoniano hidrogenóide. Dessa forma a equação (2.11) poderá ser escrita,

$$\hat{H} = H_0 + \frac{e^2}{r_{12}} \quad (2.12)$$

em que,

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m_1} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_2} \nabla_2^2 - \frac{Ze^2}{r_1} - \frac{Ze^2}{r_2} = h_1 + h_2 \quad (2.13)$$

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 $\psi_{n1}, \ell_1, m_1(r_1, \theta_1, \varphi_1)$ e para h_2 correspondem funções do tipo $\psi_{n2}, \ell_2, m_2(r_2, \theta_2, \varphi_2)$.

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

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{1}{m_i} \nabla_i^2 + V(x_1, y_1, z_1, \dots, x_N, y_N, z_N, t) \quad (2.14)$$

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 expressão⁵⁰:

$$H(r, R) = T_e + T_n + U(r, R) \quad (2.15)$$

Em que T_e é o operador de energia cinética dos elétrons, T_n é o operador de energia cinética 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,

$$H(r, R)\Phi(r, R) = E\Phi(r, R) \quad (2.16)$$

Será resolvida admitindo-se duas condições:

$$1^{\text{a}} \text{ condição, } \Phi(r, R) \cong \Psi(r; R)\Theta(R) \quad (2.17)$$

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

2^a condição,

$$[T_N[\Psi(r; R)\Theta(R)] \cong \Psi(r; R)T_N\Theta(R) \quad (2.18)$$

Assim obtemos as equações que constituem a separação de Born – Oppenheimer as quais são: $[T_e + U(r, R)]\Psi(r; R) = E(R)\Psi(r; R)$ (2.19)

$$[T_N + E(R)]\Theta(R) = E_N(R)\Theta(R) \quad (2.20)$$

A equação (2.19), relacionada à parte eletrônica, apresentará solução para vários valores fixos de R fornecendo a energia do estado eletrônico E (R). Sendo que esta energia E (R) é responsável pelo movimento dos núcleos expresso pela equação (2.20).

Poderemos fazer uso da teoria da perturbação para corrigir a aproximação de Born – Oppenheimer com relação à segunda condição para a separação dos movimentos nuclear e eletrônico. A correção de primeira ordem é do tipo,

$$\langle \Psi(r; R) / (T_N) / \Psi(r; R) \rangle \quad (2.21)$$

cuja solução poderá ser obtida tomando-se como referencia a solução do problema eletrônico, o que não infringirá na violação da aproximação de Born-Oppenheimer. A correção de segunda ordem possui um termo do tipo $(E_i(R) - E_j(R))$ no denominador, que poderá alcançar para estados eletrônicos próximos valores consideráveis. Ressaltamos que para estados degenerados em uma certa geometria, a aproximação Born-Oppenheimer não terá mais importância porque a correção de segunda ordem é discordante para a energia. Portanto, havendo degenerescência não devemos sequer admitir a primeira condição que foi dada pela equação (2.17).

2.5. Métodos de Simulação Computacional

Os métodos de simulação computacional, aplicados a sistemas químicos, podem ser divididos em dois grupos: métodos de química quântica (Q Q) e métodos de mecânica molecular (M M) também chamado método de campos de força. 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 (QM-MM).

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.

Os métodos de química quântica se propõem resolver as equações de movimento da mecânica quântica, a equação de Schrödinger dependente do tempo aplicada a átomos, moléculas e radiações. Porém, essa equação só tem solução analítica para sistemas hidrogenóides tais como H, Li^{2+} , 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 H_2^+ , a solução algébrica ou analítica é inviável o que nos leva a métodos aproximados ou a soluções numéricas capazes de simplificar o problema⁵¹.

O método será ab-initio ou semi-empírico dependendo das aproximações que fizermos uso para a solução da equação de Schrödinger. O método ab-initio é impraticável para moléculas de médio ou grande porte. Sua maior dificuldade reside no grande número de integrais a serem resolvidas, o que aumenta o tempo computacional para sua execução. Daí terem surgido os métodos semi-empíricos. 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 de 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

A Teoria do Funcional de Densidade é apoiada na idéia de Thomas e Fermi em que a energia de um sistema atômico poderá ser representada pela densidade eletrônica total. Kohn e colaboradores em 1964 e 1965 demonstraram que a energia de um estado fundamental de um sistema eletrônico é definida apenas pela sua densidade.

Na Teoria do Funcional de Densidade a energia total de um sistema de n - elétrons pode ser representada por:

$$E_{el} = -\frac{1}{2} \sum_i \int \mathbf{f}_i(r_1) \nabla^2 \mathbf{f}_i(r_1) dr_1 + \sum_A \int \frac{Z_A}{|R_A - r_1|} \mathbf{r}(r_1) dr_1 + \frac{1}{2} \int \frac{\mathbf{r}(r_1) \mathbf{r}(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 + E_{xc} \quad (2.22)$$

Em que o primeiro termo 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 $\mathbf{r}(r_1)$ e $\mathbf{r}(r_2)$. Já o quarto termo, representa a energia de troca-correlação Exc. 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 interagentes, os efeitos de troca-correlação são todos incluídos na energia de troca-correlação

$$E_{xc} = \sum_a \sum_b -\frac{4p}{2} \int \frac{r_1^a(r_1) r_x^{ab}(r_1, S)}{S} dr_1 \quad (2.23)$$

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

A maneira pela qual a energia de troca-correlação recebe tratamento será responsável pela diferença existente entre os diferentes métodos da DFT. Tais métodos precisam de um termo de correlação e de um termo de exchange. No método BLYP significa que se usa 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-Parr 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 Perdew⁵².

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-initio⁵³.

2.7. O Cerne do procedimento teórico

Reiteramos aqui o fato de que a Teoria do Funcional de Densidade tem como objetivo definir pela densidade eletrônica total a energia de um estado fundamental de um determinado sistema eletrônico. Apesar de não fazer parte de nossa pesquisa, salientamos o fato de que logo que o método SCF foi introduzido, os pesquisadores empenharam-se bastante na descoberta de funções de base que fossem muito semelhantes aos orbitais atômicos. As funções de base de Slater, STO, foram as primeiras e entre estas as mais simples possuem uma função de onda para cada orbital ocupado.

As funções Gaussianas (GTO's) também podem ser usadas na expansão dos orbitais moleculares. Elas apresentam a forma,

$$c_{GTO} = Nx^{\ell} y^m z^n \exp(-\mathbf{x}.r^2) \quad (2.24)$$

em que N é a constante de normalização, \mathbf{x} 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,

$$\ell = m + n + 1 \quad (2.25)$$

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,

$$c_{STO} = Nr^{n-1} \exp(-\mathbf{x}.r) Y_{\ell,m}(\mathbf{q}, \mathbf{f}) \quad (2.26)$$

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

2.8. O programa Gaussian

Com relação ao programa Gaussian 98 o seu próprio manual afirma que ele 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 muitas 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, susceptibilidades magnéticas, 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 excitação⁵⁴.

CAPÍTULO 3

Resultados e Discussões

3.1 O modelo de cluster M_2

Nesta seção apresentamos os resultados obtidos com um modelo molecular para descrever o magnetismo em *Fe*, *Co* e *Ni*, e, ao compará-los com os resultados experimentais, verificamos que se trata de um modelo simples, porém extremamente útil.

Shriver e Atkins⁵⁵ afirmam que 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 frequentemente ser representado por diferentes arranjos de esferas rígidas. As esferas usadas para descrever sólidos metálicos representam átomos neutros, porque cada cátion ainda está rodeado pelo seu complemento de elétrons. Sabendo-se que as estruturas metálicas magnéticas do *Fe*, *Ni* e *Co* são cúbica de corpo centrado, cúbica de face centrada e hexagonal compacta, respectivamente, as mesmas são apresentadas através das figuras 3.1, 3.2 e 3.3 a seguir.

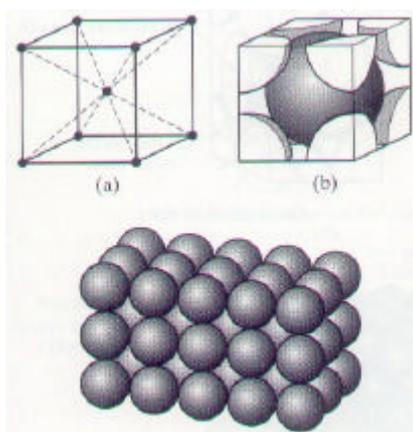


Figura 3.1 Estrutura cúbica de corpo centrado para o Fe.

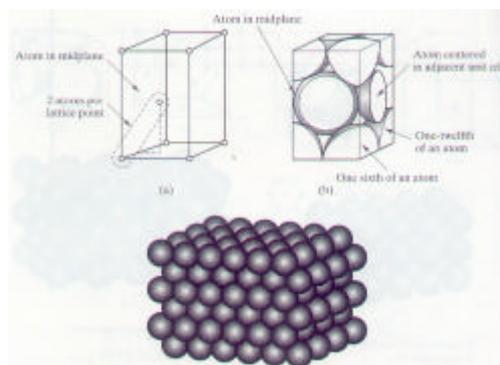


Figura 3.2 Estrutura cúbica de face centrada para o Ni.

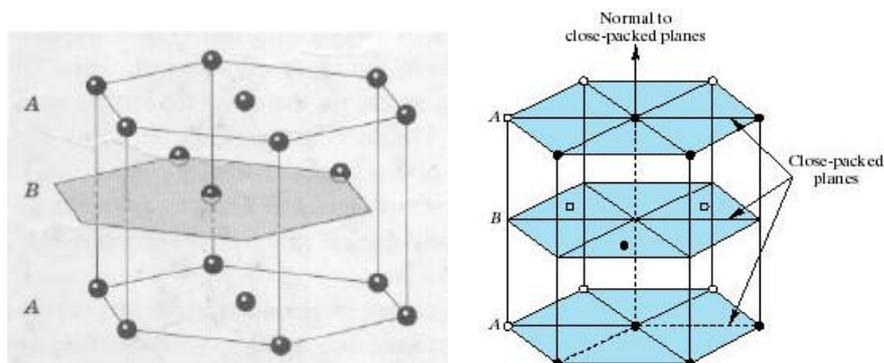


Figura 3.3 Estrutura hexagonal compacta para o Co.

Mesmo considerando o número relativamente elevado de átomos na célula unitária destes metais, 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. Após estudar os estados de spin tripleto, quinteto e septeto para os clusters moleculares Fe_2 , Co_2 e Ni_2 através do funcional de densidade B3LYP, 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 pósitron⁴² que sustentam um $S = 1$

para o spin localizado no átomo de *Fe*, embora não tenhamos encontrado dados na literatura que confirmem o singlete para o *bulk* de *Co* e *Ni*.

Cristalizando a idéia de nosso modelo, enfatizamos que no modelo molecular do estado quinteto para o magnetismo existem duas redes de elétrons de spins paralelos em cada centro atômico, como ilustra a figura 3.4.

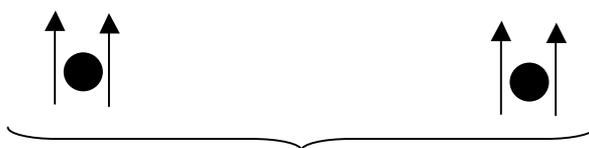


Figura 3.4 Duas redes de spins paralelos em cada centro atômico

A molécula do M_2 é, naturalmente, um limite extremo de um modelo de cluster⁵⁶. Neste modelo tratamos a interação apenas entre dois átomos vizinhos e não entre 9 átomos vizinhos como na célula unitária do ferro (Fe_9) ou a interação entre 13 átomos vizinhos como acontece na estrutura metálica do cobalto (Co_{13}) e também do níquel (Ni_{13}). Num *cluster* com tantos átomos poderíamos ter uma multiplicidade de spin complexa, com valores até 37 ou 53, respectivamente. Portanto ao reduzir o cluster para M_2 , além do ganho computacional, também simplificamos o problema de spin.

Experimentais e teóricos têm estudado exhaustivamente a molécula de Fe_2 . Absorção de raio-X tem sido utilizado na obtenção do comprimento da ligação $Fe-Fe$, enquanto que espectroscopia de fotoelétrons é utilizada na obtenção de frequência vibracionais (ν_e). 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, a distância interatômica, etc, da molécula no seu estado isolado. Normalmente suas investigações culminam no estado septeto. Lembramos que no modelo molecular proposto nesta investigação consideramos o estado quinteto, não nos interessando propriamente o estudo da molécula. Assim, as distâncias interatômicas

não foram otimizadas nos cálculos, mas foram empregados os valores experimentais dos parâmetros de rede, conforme a tabela 3.1.

Tabela 3.1. Distâncias interatômicas utilizadas nos modelos de *cluster* M_2

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

As propriedades de um átomo mudam quando ele forma um *cluster* ou um *bulk*. Átomos isolados de ferro ($Z = 26$), cobalto ($Z = 27$) e níquel ($Z = 28$) possuem distribuições eletrônicas que correspondem a $[Ar] 4s^2 3d^6$, $[Ar] 4s^2 3d^7$ e $[Ar] 4s^2 3d^8$, 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 6 elétrons com spin *up*, sendo 1 elétron no subnível 4s e 5 elétrons no subnível 3d. Os demais elétrons apresentam spin *down*. Conseqüentemente, os átomos de *Fe*, *Co* e *Ni* possuem spin diferente de zero. Sabemos que o momento magnético de um elétron livre é igual a 1,73 magneton de Bohr (μ_B), e que os átomos de *Fe*, *Co* e *Ni* no estado fundamental possuem um momento magnético $4,90\mu_B$, $3,87\mu_B$, e $2,83\mu_B$, respectivamente⁵⁷. Entretanto, no *bulk*, estes metais têm momentos magnéticos $2,22\mu_B$, $1,72\mu_B$ e $0,60\mu_B$, respectivamente. Átomos isolados de um metal possuem seus discretos orbitais atômicos localizados, porém, quando esses átomos se aproximam um do outro, os orbitais atômicos ficam delocalizados, provocando coesão de átomos enquanto que os discretos níveis atômicos dispersam em energia, dando surgimento às bandas de energia. No caso do *Fe*, por exemplo, as configurações eletrônicas encontradas no *bulk* podem ser $4s^1 3d^7$. Pavão e colaboradores⁵⁶, utilizando o modelo de cluster com dois átomos para descrever o ferromagnetismo no *Fe*, mostraram que na configuração $^5\Delta$ cada átomo colabora com um elétron para a formação da banda 4s. Entretanto, no átomo isolado, são dois elétrons que encontram-se presentes no subnível 4s. Por outro lado, os elétrons 3d em virtude de conservarem-se consideravelmente localizados, mantêm bastante o seu caráter atômico. Bauschlicher e Ricca⁵⁸ 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 ${}^7\sigma_u$, derivado da configuração $3d^{14} 4\sigma_g^2$ e o estado fundamental de Fe_2^- é ${}^8\Sigma_u^-$ derivado de $3d^{13} 4\sigma_g^2 4\sigma_u^2$. No nosso caso, todos estados calculados são do tipo Δ . As tabelas 3.2, 3.3 e 3.4 contêm a energia total e o nível de Fermi dos estados tripleto, quinteto e septeto para o Fe_2 , Co_2 e Ni_2 com distâncias interatômicas experimentais, calculados com a Teoria do Funcional de Densidade usando-se a base 6-311G (d,p).

Tabela 3.2 Energia total e nível de Fermi para os estados tripleto, quinteto e septeto do Fe_2

ESTADO	Energia (a.u.)	E_F
${}^3\Delta$	-2527,0109359	σ_u
${}^5\Delta$	-2527,03838010	σ_u
${}^7\Delta$	-2527,1599737	σ_g

Tabela 3.3 Energia total e nível de Fermi para os estados tripleto, quinteto e septeto do Co_2 .

ESTADO	Energia (a.u.)	E_F
${}^3\Delta$	-2765,2420536	σ_u
${}^5\Delta$	-2765,19743918	σ_u
${}^7\Delta$	-2765,2760486	σ_g

Tabela 3.4 Energia total e nível de Fermi para os estados tripleto, quinteto e septeto do Ni_2 .

ESTADO	Energia (a.u.)	E_F
${}^3\Delta$	-3016,4142946	σ_g
${}^5\Delta$	-3016,3992643	σ_u
${}^7\Delta$	-3016,0533392	σ_g

A teoria de Stoner⁵⁹⁻⁶⁰ tem sido bastante útil para racionalizar a existência de ferromagnetismo em metais de transição. De acordo com esta teoria, o nível de Fermi deve ter estados altamente localizados, o que está de acordo com as observações experimentais. Do ponto 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 desdobramento de intercâmbio. As teorias mais modernas de magnetismo para os metais de transição, diretamente ou implicitamente, permitem que a simetria translacional da rede seja quebrada⁶¹. Na teoria de Stoner o desdobramento de intercâmbio é proporcional para a magnetização, assim que 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 desdobramento de intercâmbio resultará em uma mais alta ou mais baixa energia do que aquela do estado paramagnético. Ao analisarmos as tabelas 3.2, 3.3 e 3.4 podemos verificar que o estado quinteto dos *clusters* Fe_2 , Co_2 e Ni_2 , descreve bem o magnetismo, pois, está de acordo com a teoria de Stoner. Assim, observamos que o nível de Fermi de cada um desses clusters é de fato constituído por estado antiligante σ_u . Verificamos também que os estados septeto no Fe_2 e Co_2 e o tripleto no Ni_2 , apesar de serem mais estáveis, não atendem ao critério de Stoner, tendo o nível de Fermi constituído por estados delocalizados, correspondendo a HOMOs ligantes, do tipo σ_g .

Salientamos que o trabalho publicado por Pavão⁵⁶ e colaboradores em 1989 relativo ao modelo de *cluster* molecular M_2 para o ferro magnético mostrou que o estado quinteto descreve bem o magnetismo do ferro e também que está de acordo com a teoria da ressonância não-sincronizada de Pauling. Eles ressaltaram o fato de que Pauling⁴⁵ havia declarado que ressonâncias não-sincronizadas de ligações covalentes estabilizam o cristal e explicam sua condutividade elétrica. A energia estabilizando o metal pode ser tomada como proporcional ao número de estruturas ressonantes não-sincronizadas por átomo. Assim, o

estado de spin quinteto do Fe_2 , Co_2 e Ni_2 , apesar de não ser o mais estável, deverá ser estabilizado por ressonâncias não-sincronizadas das ligações covalentes. 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 , Pauling⁴⁵ ao relembrar a hibridização sp^3 sofrida pelo átomo de carbono, achou que o átomo de cobalto pudesse passar 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, Pauling afirmou que 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.

3.2 Diagramas de energia e larguras de bandas

O fator chave no entendimento dos metais de transição $3d$ é a natureza peculiar de suas estruturas de bandas eletrônicas. Portanto, o estudo das bandas de energia desses metais, bem como as larguras dessas bandas, são de fundamental importância. Essas surgem em virtude das interações elétron-elétron. A banda s é mais larga que a banda d porque seus orbitais não se encontram tão concentrados ao redor dos núcleos atômicos como acontecem com os orbitais do tipo d . Logo, as bandas de valência desses metais são de dois tipos bem distintos. As figuras 3.5, 3.6 e 3.7 são diagramas de energia do *cluster* M_2 no estado quinteto para Fe , Co e Ni obtidos através do funcional B3LYP que faz parte dos métodos DFT. A função de base utilizada foi 6-311 G(d,p).

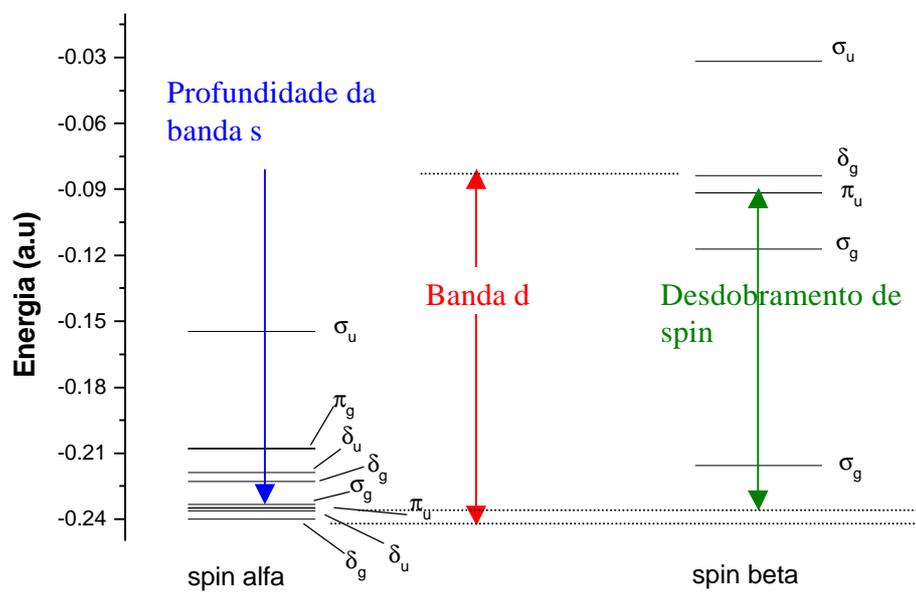


Figura 3.5 Diagrama de energia para o ${}^5\text{Fe}_2$

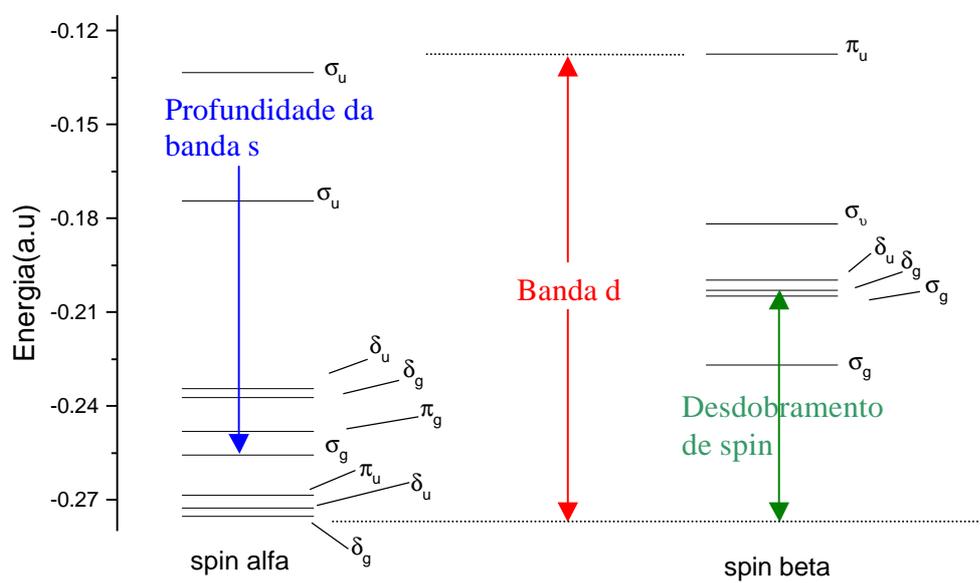


Figura 3.6 Diagrama de energia para o ${}^5\text{Co}_2$

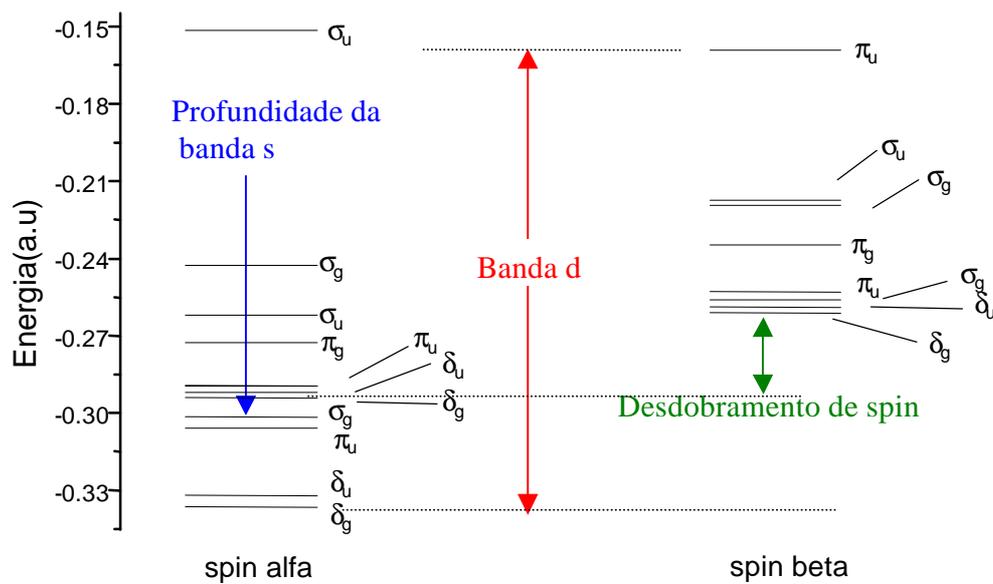


Figura 3.7 Diagrama de energia para o $^5\text{Ni}_2$

A tabela 3.5 sistematiza os valores calculados e experimentais das larguras da banda d ocupadas, das extensões dos desdobramentos de spin (d) e o fundo da banda s em eV, referentes ao estado quinteto dos *clusters* Fe_2 , Co_2 e Ni_2 .

Tabela 3.5 Comparação dos valores calculados e experimentais para Fe_2 , Co_2 e Ni_2 em eV

Propriedade	Fe_2		Co_2		Ni_2	
	Calc	Exp	Calc	Exp	Calc	Exp
Largura da banda d	4,2	3,1	4,0	3,8	4,8	4,3
Desdobramento de spin	3,8	1,1–2,2	2,0	1,1	0,8	0,3-0,7
Profundidade da banda s	6,3	-	6,9	-	9,1	-

Podemos afirmar que os valores calculados estão em bom acordo com os valores experimentais⁶²⁻⁶⁴ determinados através de ARP (Angle-Resolved Photoemission) com cristais de Fe (111), Co (0001) e Ni (111). Em relação à largura de banda, os valores calculados estão sempre acima dos experimentais. Uma explicação para tal fato é que ARP mede apenas algumas camadas atômicas superficiais, onde ocorre um estreitamento de banda. A profundidade da banda s corretamente aumenta com o aumento do número atômico.

3.3 O magneton de Bohr em Fe , Co e Ni

Ao analisar 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. De acordo com Stearns³⁹ os elétrons d é que são importantes para o ferromagnetismo enquanto que a contribuição dos elétrons s é pequena. A tabela 3.6 contém a população de spin para os *clusters* Fe_2 , Co_2 e Ni_2 .

Tabela 3.6 População de spin referente ao Fe_2 , Co_2 e Ni_2

Metal	População de spin d	População de spin s	Magneton de Bohr
Fe	2,664	-0,662	2,219
Co	1,796	0,202	1,715
Ni	1,531	0,467	0,604

Pela análise da população de spin contida na tabela 3.6, verificamos que a contribuição da população orbital s é realmente pequena, em concordância com Stearns³⁹. No caso do *Fe* a contribuição s sendo negativa, ainda de acordo com Stearns, contribui para o seu antiferromagnetismo. Observamos corretamente na tabela acima a diminuição da magnetização na banda d na série *Fe*, *Co* e *Ni*. Com relação ao *Ni* devemos lembrar que devido ao estreitamento da banda na superfície os valores calculados para a população de spin d serão maiores que o magneton de Bohr experimental.

CAPÍTULO 4

Conclusões

Apesar de já termos relatado nossos resultados no capítulo anterior, relatamos aqui, sucintamente, nossas 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 este “cluster molecular” M_2 consideramos a multiplicidade de spin $2S+1=5$, correspondendo a duas redes de elétrons de spins paralelos em cada centro atômico.
- Considerando a teoria dos orbitais moleculares, o nível de Fermi, identificado como HOMO, corresponde a um estado antiligante σ_u para os três clusters. Nosso modelo está de acordo com a teoria de Stoner uma vez que a mesma admite que o nível de Fermi deve ter estados altamente localizados.
- Em nossos cálculos usando o funcional de densidade B3LYP e a função de base 6-311G(d,p) obtivemos bons resultados para a largura da banda d, o desdobramento de spin e a profundidade da banda s para esses três metais.
- 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.
- De um modo geral podemos afirmar que o modelo molecular M_2 para o magnetismo em Fe, Co e Ni é simples e bastante satisfatório.

REFERÊNCIAS

- [1] Alberto.P.Guimarães, Ivan S.Oliveira, Armando Y.Takeuchi, Luiz C.Sampaio, Geraldo C.Cernichiaro, Fenômenos e Materiais Magnéticos, Publicação de divulgação científica do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas-CBPF, Rio de Janeiro, Brasil, **2002**, p.21
- [2] Sérgio M. Rezende, A Física de Materiais e Dispositivos Eletrônicos; Ed. Universitária da UFPE, Recife, PE, Brasil, **1996**, p. 3
- [3] John R. Reitz, Frederick J. Milford, Robert W. Christy, Fundamentos da Teoria Eletromagnética; Ed. Campus, Rio de Janeiro, Brasil, **1999**, p. 194
- [4] Marcelo Alonso, Edward J. Finn, Física; Ed. Addison Wesley Longman do Brasil Ltda, São Paulo, Brasil, **1999**, p. 121
- [5] F. Bloch, Z. Physik 57, 545 (**1929**)
- [6] L. Pauling, J. Am Chem. Soc. 53, 1367 (**1931**)
- [7] L. Pauling, Phys. Rev. 54, 899 (**1938**)
- [8] L. Pauling, Proc. Roy. Soc. London, A 196, 343 (**1949**)
- [9] L. Pauling, Physics, 39, 551 (**1953**)
- [10] J. C. Slater, Phys. Rev. 49, 537 (**1936**)
- [11] J. C. Slater, Phys. Rev. 52, 198 (**1937**)
- [12] E. C. Stoner, Phys. Soc. Repts. Progress, 11, 43 (**1948**)
- [13] E. C. Stoner, J. Phys. radium, 12, 372 (**1951**)
- [14] E. P. Wohlfarth, Revs. Mod. Phys. 25, 211 (**1953**)
- [15] J. Friedel, J. Phys. radium 16, 829 (**1955**)
- [16] J. Friedel, J. Phys. radium 19, 573 (**1958**)
- [17] N. F. Mott, Adv. Phys. 13, 325 (**1964**)
- [18] C. Herring, Magnetism Vol. IV editado por Rado G. T. e H. Academic Press, New York, **1966**.
- [19] J. L. Beeby, Theory of Magnetism in Transition Metals editado por W. Marshall, Academic Press, New York (**1967**)
- [20] M. Shimizu, Rep. Prog. Phys. 44, 329 (**1981**)
- [21] Ronaldo Mota, M.D.Coutinho Filho, Phys.Rev. 33, 7724, (**1986**)

- [22] Robert 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
- [23] Robert 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
- [24] Otto Alcides Ohlweiler, Química Inorgânica volume II; Ed. Edgard Blucher, São Paulo, Brasil, **1973**, p. 613
- [25] V.P.Weiss, Physik Z. 9 358 (**1908**)
- [26] 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
- [27] J. Hubbard, Proc. of the Royal Soc. London A, 276 238 (**1963**)
- [28] J. Hubbard, Proc. of the Royal Soc. London A, 277 237 (**1964 a**)
- [29] J. Hubbard, Proceedings of the Royal Soc. London A, 281 401 (**1964 b**)
- [30] J. Hubbard, Proc. of the Royal Sc. London A, 285 542 (**1965**)
- [31] Ronaldo Mota, Tese de doutorado, Departamento de Física da UFPE, p.15(**1984**)
- [32] J. C. Slater, Phys. Rev. 52, 198 (**1937**)
- [33] Ronaldo Mota, Tese de Doutorado, Departamento de Física da UFPE, p. 19 (**1984**)
- [34] C. Zener, Phys. Rev. 81, 440 (**1950**)
- [35] C. Zener, Phys. Rev. 91, 303 (**1953**)
- [36] Ronaldo Mota, Tese de doutorado, departamento de física da UFPE, p. 31 (**1984**)
- [37] M.B.Stearns, Phys.Rev. 147, 439(**1965**)
- [38] M.B.Stearns, Phys.Rev.B 4, 4069 (**1971**)
- [39] M.B.Stearns, Phys.Rev.B 8 4383(**1973**)
- [40] M.B.Stearns, Phys.Rev.B 13 1183(**1974**)
- [41] Ronaldo Mota, M. D. Coutinho Filho, Phys. Rev. B 33, 7724 (**1985**)
- [42] O. Johnson, Phys. Stat. Sol. (b) 99, 745 (**1980**)
- [43] L. Pauling, Physic 39, 551 (**1953**)
- [44] L.Pauling, Journal of Solid State Chemistry, 54, 297 (**1984**)
- [45] L.Pauling, Phys.Rev.54, 899 (**1938**)

- [46] M.Alonso, E.J.Finn.Física; Ed.Addison Wesley Longman do Brasil Ltda, São Paulo, Brasil,**1999**, P.780
- [47] S.M.Rezende, A Física de materiais e dispositivos eletrônicos; Ed. Universitária da UFPE, Recife PE, Brasil, **1996**, p.59
- [48] P.W.Atkins, Físico-Química volume 2 ; LTC-Livros Técnicos e Científicos Editora S.A. Rio de Janeiro, Brasil, **1998**, p.11
- [49] S.R.Rezende, A Física de materiais e dispositivos eletrônicos; Ed. Universitária da UFPE, Recife PE, Brasil, **1996**, p.62
- [50] K.M.Longo, Dissertação de Mestrado, DF-UFPE, Estudo sobre a Estabilidade do Ânion Molecular BeF_2 (**1990**)
- [51] G.M.Seabra, Dissertação de Mestrado, DQF-UFPE, Uma Nova Metodologia para a Obtenção de Potenciais AB-INITIO para a Simulação Computacional de Materiais Amorfos(**1999**)
- [52] S.Canuto, Estrutura de Átomos, Moléculas e Biomoléculas. 100 anos de física quântica; Editora Livraria da Física, São Paulo, Brasil, **2001**, p.75
- [53] F.Jensen, Introduction to Computacional Chemistry, John Wiley, **1989**, p.177
- [54] Gaussian 98, User's Reference; Michael J.Frisch, A Eelen Frisch and James B.Foresman;Ed.Gaussaian Inc. Pittsburg, PA 15106, Pittsburg **1998**, P.40
- [55] D.F.Shiver e P.W.Atkins, Química Inorgânica; Bookman Companhia Editora, Porto Alegre, Brasil, **2003**, P.56
- [56] A.C.Pavão, C.A.Taft, B.L.Hamond and W.A.Lester Jr.,Phys.Rev. B 40 2879(**1989**)
- [57] F.A.Cotton and G.Wilkinson, Advanced Inorganic Chemistry, A compreensive Text; A Wiley-Interscience Publication,London, England, **1980**, p. 627
- [58] C.W.Bauschiler Jr. and A.Ricca, Molecular Physis 101 93 (**2003**)
- [59] E.C.Stoner, Proc.Royal Soc.London, Ser.A 154, 656 (**1936**)
- [60] E.C.Stoner, Proc.Royal Soc.London, Ser.A 169, 339 (**1939**)
- [61] C.Y.Yang, K.H.Johnson, D.R.Salahub, J.Kasper, and R.P.Messmer, Physis.Rev.B 24, 5673(**1981**)
- [62] D.E.Eastmann, F.J.Himpsol, and J.A.Knapp, Physis.Rev.Lett. 44, 2, 95 (**1980**)
- [63] D.E.Eastmann, F.J.Himpsol, and J.A.Knapp, Physis.Rev.Lett. 40, 23,1514 (**1978**)

[64] R.J.Smith, J.Anderson,J.Hermanson and G.J.Lapeyre, Solid State Comunication, 21,
459 (1977)