

UFF - UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE
INSTITUTO DE FÍSICA

Estudo de Magnetos Moleculares Através
de Cálculos de Primeiros Princípios

ÁLVARO SANTOS ALVES

Niterói - Rio de Janeiro

Fevereiro - 2011

UFF - UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE
INSTITUTO DE FÍSICA

ESTUDO DE MAGNETOS MOLECULARES ATRAVÉS
DE CÁLCULOS DE PRIMEIROS PRINCÍPIOS

ÁLVARO SANTOS ALVES

Orientador: Prof. Dr. Pedro Paulo de Mello Venezuela

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física da Universidade Federal Fluminense, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Física.

Niterói - Rio de Janeiro

Fevereiro - 2011

A474 Alves, Álvaro Santos
Estudo de magnetos moleculares através de cálculos de primeiros princípios / Álvaro Santos Alves ; orientador: Pedro Paulo de Mello Venezuela.
-- Niterói, 2010.
110 f. : il.

Tese(Doutorado) - Universidade Federal Fluminense. Instituto de Física, 2010.
Bibliografia: f. 105-110.

1.MAGNETISMO MOLECULAR. 2.ACOPLAMENTO MAGNÉTICO.
3.COMPOSTO DE COORDENAÇÃO. 4.SILICATO DE COBRE.
5.TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE. I.Venezuela, Pedro Paulo de Mello, Orientador. II.Universidade Federal Fluminense. Instituto de Física, Instituição responsável.
III.Título.

CDD 539.6

ESTUDO DE MAGNETOS MOLECULARES ATRAVÉS DE CÁLCULOS DE
PRIMEIROS PRINCÍPIOS

ÁLVARO SANTOS ALVES

Tese de Doutorado submetida ao Programa de Pós-Graduação do Instituto de Física da Universidade Federal Fluminense, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Ciências Físicas.

Tese aprovada por:

Dr. Pedro Paulo de Mello Venezuela - UFF

Dr. Mário de Souza Reis Junior - UFF

Dr. Wallace de Castro Nunes - UFF

Dr. Wanderlã Luis Scopel - UFES

Dr. Tome Mauro Schmidt - UFU

Niterói - Rio de Janeiro

Fevereiro - 2011

*Dedico este trabalho a minha
família, especialmente aos meus
pais, Odete e Francisco (in
memoriam), e aos filhotes,
Gabriel e Alexandre.*

Agradecimentos

Depois de uma árdua caminhada, agradecer àqueles que me ajudaram na realização deste trabalho é fundamental. Desta forma, agradeço...

- Ao Professor Pedro Venezuela, pela orientação e, principalmente, pela liberdade no desenvolvimento deste trabalho.
- Aos Professores da Pós-graduação em Física, especialmente Andrea Latgé, Tsuí, Fellows, Antônio da Costa e Oxman, pelos ensinamentos.
- Ao Professor Mário Reis, pelas valorosas contribuições.
- Ao Professor Bechara, pelas dicas de magnetismo.
- Ao Professor Carlton Taft, Delfino, Claudete, Wallace, pelo incentivo.
- Ao Carneiro, Daniel, Márcio e Marcos Dionízio, pelos inúmeros socorros.
- À Jaqueline, Maria Eugênia, Suzete, Emília, Vladimir, Orahcio, pelos programas culturais e cervejais.
- À Isabel, Dinóla, Igor, Carlos, Felipe, Odilon, Mariana, Marcos, Gildário, Luciana, Thiago, Victor, pela convivência harmoniosa.
- Aos funcionários da biblioteca do IF-UFF, pela dedicação.
- À Professora Maria Vaz e Denise, pelos compostos.
- Aos colegas do Departamentos de Física da UEFS, principalmente Milton, Edson, Franz, José Carlos, Jean, Neto, Juan, pelo apoio incondicional.
- À Daniela, pelo incentivo, amor e, principalmente, paciência.
- Ao CENAPAD-Unicamp e ao pessoal do IF-UFF, pelo suporte computacional.
- À CAPES e à UEFS, pelo apoio financeiro.

Resumo

Neste trabalho, utilizamos cálculos de primeiros princípios baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT - *Density Functional Theory*) para investigar a estabilidade energética e as propriedades magnéticas de compostos químicos. Foram estudados os complexos com metais de transição contendo radicais do tipo nitronil-nitróxido $[M(II)(Phtfac)_2(NITpPy)_2]$ [$M = Co, Mn$] e $[M(II)(NITmPy)_2(DMSO)_2]$ [$M = Cu, Ni, Co$], bem como o silicato de cobre $Na_2Cu_5(Si_2O_7)_2$. A partir do cálculo da energia total, determinamos a configuração de equilíbrio para os cinco complexos metálicos e os valores das constantes de acoplamento. Além disso, foram obtidas também as respectivas distribuições de densidade de magnetização, fundamentais para entender os mecanismos de acoplamento magnético nesse tipo de sistema. Para o silicato de cobre, cujos responsáveis pelas propriedades magnéticas são cadeias alternadas de trímeros e dímeros, calculamos a energia total das 32 configurações possíveis; determinamos o estado fundamental e as constantes de acoplamento magnético.

Palavras-chave: magnetismo molecular, compostos de coordenação, silicato de cobre, acoplamento magnético e teoria do funcional da densidade.

Abstract

In this work we use first principles calculations based on density functional theory (DFT) to investigate the energy stability and the magnetic of chemical compounds. We studied the transition metal complexes with nitronyl nitroxide radical $M(II)(P[htfac]_2(NITpPy)_2)$ [$M = Co, Mn$] and $[M(NITmPy)_2(DMSO)_2]$ [$M = Cu, Ni, Co$], as well as the copper silicate $Na_2Cu_5(Si_2O_7)_2$. By calculating the total energy, we determine the equilibrium configuration for the five metal complexes and the values of coupling constants. Moreover, we obtained their magnetization density distributions, fundamental for understanding the mechanisms of magnetic coupling in this type of system. For the copper silicate, whose magnetic properties are responsible for alternate chains of dimers and trimers, we calculate the total energy of the 32 possible configurations and determine the ground state and magnetic coupling constants.

keywords: molecular magnetism, coordination complexes, copper silicate, magnetic coupling and density functional theory.

Sumário

1	Introdução	1
1.1	Plano da Tese	2
2	Fundamentação Teórica	4
2.1	Introdução	4
2.2	Estrutura Eletrônica	4
2.2.1	Aproximação de Born-Oppenheimer	6
2.2.2	Teoria do Funcional da Densidade	8
2.2.3	Teoremas de Hohenberg-Kohn	8
2.2.4	Equações de Kohn-Sham	12
2.2.5	Equações de Kohn-Sham para Sistemas Polarizados	17
2.2.6	Funcionais de Troca e Correlação	18
2.2.7	Base de Ondas Planas	20
2.2.8	Teoria do Pseudopotencial	23
2.2.9	Otimização Estrutural	27
2.3	Quantum Espresso - QE	28
3	Magnetismo Molecular	31
3.1	Introdução	31
3.2	Magnetos Moleculares	31

3.3	Sistemas Orgânicos e Metal-Orgânicos	33
3.4	Descrição Teórica	36
3.5	Densidade de Magnetização em Complexos com Metais de Transição .	39
3.5.1	Delocalização de Spin e Polarização de Spin	39
4	Complexos com o Radical Nitronil Nitróxido - Parte I	42
4.1	Introdução	42
4.2	Composto $[\text{Co(II)}(\text{Phtfac})_2(\text{NITpPy})_2]$	43
4.2.1	Estrutura Cristalina	43
4.2.2	Propriedades Magnéticas	46
4.2.3	Resultados e Discussões	47
4.3	Composto $[\text{Mn(II)}(\text{Phtfac})_2(\text{NITpPy})_2]$	55
4.3.1	Estrutura Cristalina	55
4.3.2	Propriedades Magnéticas	56
4.3.3	Resultados e Discussões	57
5	Complexos com o Radical Nitronil Nitróxido - Parte II	64
5.1	Introdução	64
5.2	Composto $[\text{Cu(II)}(\text{NITmPy})_2(\text{DMSO})_2]$	65
5.2.1	Estrutura Cristalina	65
5.2.2	Propriedades Magnéticas	67
5.2.3	Resultados e Discussões	68
5.3	Composto $[\text{Ni(II)}(\text{NITmPy})_2(\text{DMSO})_2]$	75
5.3.1	Estrutura Cristalina	75
5.3.2	Propriedades Magnéticas	76
5.3.3	Resultados e Discussões	77
5.4	Composto $[\text{Co(II)}(\text{NITmPy})_2(\text{DMSO})_2]$	83
5.4.1	Estrutura Cristalina	83

5.4.2	Propriedades Magnéticas	83
5.4.3	Resultados e Discussões	85
6	Silicato de Cobre	92
6.1	Introdução	92
6.2	Composto $\text{Na}_2\text{Cu}_5(\text{Si}_2\text{O}_7)_2$	93
6.2.1	Estrutura Cristalina	93
6.2.2	Propriedades Magnéticas	94
6.3	Descrição Teórica	95
6.4	Resultados e Discussões	97
7	Conclusões e Perspectivas	103

Lista de Figuras

2.1	Ciclo de autoconsistência da solução da equação de Kohn-Sham. . . .	16
2.2	Representação esquemática da aproximação da densidade local. . . .	18
3.1	Radical para-nitrofenil nitronil-nitróxido (p-NPNN). Figura extraída da referência [52].	34
3.2	Principais radicais orgânicos do magnetismo molecular. Figura extraída da referência [53].	34
3.3	Representação simplificada das configurações ferro e antiferromagnética dos complexos metálicos com radicais nitronil-nitróxido.	38
4.1	Definição dos eixos cristalinos a , b e c e dos ângulos α , β e γ do sistema triclinico. Os módulos de a , b e c são os parâmetros de rede. Neste sistema, temos que $a \neq b \neq c$ e $\alpha \neq \beta \neq \gamma$	43
4.2	Identificação dos átomos do composto $[\text{Co(II)}(\text{Phtfac})_2(\text{NITpPy})_2]$. Figura extraída da referência [60].	44
4.3	Molécula do composto de cobalto $[\text{Co(II)}(\text{Phtfac})_2(\text{NITpPy})_2]$ e duas moléculas de acetonitrila. Nota-se que não existem ligações covalentes entre elas.	44
4.4	Empacotamento do composto de cobalto	45
4.5	Dependência do produto χT em função da temperatura para o composto $[\text{Co(II)}(\text{Phtfac})_2(\text{NITpPy})_2]$. Extraído da referência [60]. . . .	46

4.6	Densidade de magnetização para o complexo de cobalto.	51
4.7	Densidade de magnetização para o complexo de cobalto.	52
4.8	Estrutura do composto $[\text{Mn(II)}(\text{Phtfac})_2(\text{NITpPy})_2]$. Figura extraída da referência [60].	55
4.9	Dependência do produto χT em função da temperatura para o composto $[\text{Mn(II)}(\text{Phtfac})_2(\text{NITpPy})_2]$. Extraído da referência [60]	56
4.10	Densidade de magnetização para o complexo de manganês.	60
4.11	Densidade de magnetização para o complexo de manganês.	61
5.1	Identificação dos átomos da molécula do composto de cobre. Figura extraída da referência [72]	65
5.2	Molécula do complexo metálico $[\text{Cu}(\text{NITmPy})_2(\text{DMSO})_2]$	66
5.3	Disposição da moléculas no composto $[\text{Cu}(\text{NITmPy})_2(\text{DMSO})_2]$. Figura extraída da referência [72]	67
5.4	Dependência de χ_M^{-1} em função da temperatura para o complexo $[\text{Cu(II)}(\text{NITmPy})_2(\text{DMSO})_2]$. A escala referente ao inverso da susceptibilidade molar se encontra à direita do gráfico. Figura adaptada da referência [72].	68
5.5	Densidade de magnetização para o complexo de cobre.	71
5.6	Densidade de magnetização para o complexo de cobre.	72
5.7	Mecanismo de polarização de spin para o complexo de cobre. Figura extraída de referência [72].	74
5.8	Identificação dos átomos do composto $[\text{Ni}(\text{NITmPy})_2(\text{DMSO})_2]$. Figura extraída da referência [72].	75
5.9	Dependência de χ_M^{-1} em função da temperatura para o complexo $[\text{Ni(II)}(\text{NITmPy})_2(\text{DMSO})_2]$. A escala de χ_M^{-1} está a direita do gráfico. Figura adaptada da referência [72].	76
5.10	Densidade de magnetização para o complexo de cobre.	80

5.11	Densidade de magnetização para o complexo de cobre.	80
5.12	Dependência de χ_M^{-1} em função da temperatura para o complexo [Co(II)(NITmPy) ₂ (DMSO) ₂]. A escala χ_M^{-1} está localizada à direita do gráfico. Figura adaptada da referência [72]	84
5.13	Densidade de magnetização para o complexo de cobalto.	88
5.14	Densidade de magnetização para o complexo de cobalto.	88
6.1	Cadeia alternada de trímeros e dímeros do Na ₂ Cu ₅ (Si ₂ O ₇) ₂ . Figura extraída da referência [73].	93
6.2	Susceptibilidade magnética do composto [Na ₂ Cu ₅ (Si ₂ O ₇) ₂]. O eixo do lado direito mostra o inverso da susceptibilidade. Figura extraída da referência [73].	94
6.3	Representação das constantes de acoplamento magnético no composto [Na ₂ Cu ₅ (Si ₂ O ₇) ₂]. Figura extraída da referência [75].	95

Lista de Tabelas

4.1	Resultados da otimização de geometria do composto de cobalto. . . .	48
4.2	Energia das configurações do composto de cobalto	49
4.3	Comprimentos e ângulos de ligação do composto de cobalto. Na segunda coluna, entre parênteses, estão as incertezas dos resultados experimentais. Na terceira e quarta colunas, os valores entre parênteses são relativos ao cálculo não polarizado.	50
4.4	Magnetização dos átomos do nitronil-nitróxido e do cobalto na configuração antiferromagnética.	53
4.5	Magnetização dos átomos ligados ao cobalto.	53
4.6	Comparação entre valores obtidos para o acoplamento magnético do complexo $[\text{Co(II)}(\text{Phtfac})_2(\text{NITpPy})_2]$	54
4.7	Resultados da otimização de geometria do o composto de manganês. Na segunda coluna, entre parênteses, estão as incertezas dos resultados experimentais. Na terceira e quarta colunas, os valores entre parênteses são relativos ao cálculo não polarizado.	58
4.8	Diferença de energia das configurações (NM), (F) e (AF) do composto de manganês em relação à energia do estado ferromagnético.	59

4.9	Comprimentos e ângulos de ligação do composto de manganês. Na segunda coluna, entre parênteses, estão as incertezas dos resultados experimentais. Na terceira e quarta colunas, os valores entre parênteses são relativos ao cálculo não polarizado.	59
4.10	Magnetização dos átomos dos radicais nitronil-nitróxido e do manganês na configuração ferromagnética.	61
4.11	Magnetização dos átomos ligados ao manganês.	62
4.12	Comparação entre valores obtidos para o acoplamento magnético do complexo $[\text{Mn(II)}(\text{Phtfac})_2(\text{NITpPy})_2]$	63
5.1	Resultados da otimização geometria do composto de cobre. Na segunda coluna, entre parênteses, estão as incertezas dos resultados experimentais. Na terceira e quarta colunas, os valores entre parênteses correspondem ao cálculo sem polarização de spin.	69
5.2	Diferença de energia das configurações (NM), (F) e (AF) do composto de cobre em relação à energia do estado ferromagnético.	69
5.3	Comprimentos e ângulos de ligação do composto de cobre. Na segunda coluna, entre parênteses, estão as incertezas dos resultados experimentais. Na terceira e quarta colunas, os valores entre parênteses são relativos ao cálculo não polarizado.	70
5.4	Magnetização dos átomos do nitronil-nitróxido e do cobre.	72
5.5	Magnetização dos átomos ligados ao cobre.	73
5.6	Comparação entre os valores obtidos para o acoplamento magnético do complexo $[\text{Cu(II)}(\text{NITmPy})_2(\text{DMSO})_2]$	74
5.7	Resultados da otimização de geometria do composto de níquel. Na segunda coluna, entre parênteses, estão as incertezas dos resultados experimentais. Na terceira e quarta colunas, os valores entre parênteses são relativos ao cálculo não polarizado.	77

5.8	Diferença de energia das configurações (NM), (F) e (AF) do composto de cobre em relação à energia do estado ferromagnético.	78
5.9	Comprimentos e ângulos de ligação do composto de níquel. Na segunda coluna, entre parênteses, estão as incertezas dos resultados experimentais. Na terceira e quarta colunas, os valores entre parênteses são relativos ao cálculo não polarizado.	79
5.10	Magnetização dos átomos do nitronil-nitróxido e do níquel.	81
5.11	Magnetização dos átomos ligados ao níquel.	82
5.12	Comparação entre os valores obtidos para o acoplamento magnético do complexo $[\text{Ni(II)(NITmPy)}_2(\text{DMSO})_2]$	82
5.13	Resultados da otimização estrutural do composto de cobalto. Na segunda coluna, entre parênteses, estão as incertezas dos resultados experimentais. Na terceira e quarta colunas, os valores entre parênteses são relativos ao cálculo não polarizado.	85
5.14	Diferença de energia das configurações (NM), (F) e (AF) do composto de cobre em relação à energia do estado antiferromagnético.	86
5.15	Comprimentos e ângulos de ligação do composto de cobalto. Na segunda coluna, entre parênteses, estão as incertezas dos resultados experimentais. Na terceira e quarta colunas, os valores entre parênteses são relativos ao cálculo não polarizado.	87
5.16	Magnetização dos átomos do nitronil-nitróxido e do cobalto.	89
5.17	Magnetização dos átomos ligados ao cobalto.	90
5.18	Comparação entre os valores obtidos para o acoplamento magnético do complexo $[\text{Co(II)(NITmPy)}_2(\text{DMSO})_2]$	90
6.1	Estados permitidos para o composto $\text{Na}_2\text{Cu}_5(\text{Si}_2\text{O}_7)_2$	97

6.2	Comparação entre os parâmetros de rede experimentais e calculados para o composto $\text{Na}_2\text{Cu}_5(\text{Si}_2\text{O}_7)_2$. Na segunda coluna, entre parênteses, estão as incertezas dos resultados experimentais. Na terceira e quarta colunas, os valores entre parênteses são relativos ao cálculo não polarizado.	98
6.3	Energia dos estados permitidos do composto $\text{Na}_2\text{Cu}_5(\text{Si}_2\text{O}_7)_2$ em relação à energia do estado fundamental. Os valores estão apresentados em eV e em Kelvin.	99
6.4	Comprimentos e ângulos de ligação do composto $\text{Na}_2\text{Cu}_5(\text{Si}_2\text{O}_7)_2$. Na segunda coluna, entre parênteses, estão as incertezas dos resultados experimentais. Na terceira e quarta colunas, os valores entre parênteses são relativos ao cálculo não polarizado.	100
6.5	Comparação das constantes de acoplamento do composto $\text{Na}_2\text{Cu}_5(\text{Si}_2\text{O}_7)_2$ obtidas por diferentes metodologias.	101

Capítulo 1

Introdução

A Nanociência e a Nanotecnologia (N&N) surgiram nas últimas décadas do século passado e, devido as suas potencialidades de aplicações, ganharam uma grande visibilidade. A manipulação da matéria em nível atômico e molecular permite obter estruturas com novas propriedades mecânicas, ópticas, eletrônicas ou magnéticas e, portanto, novos materiais, que poderão ser utilizados pelos diversos setores industriais. Espera-se que os produtos nanotecnológicos promovam revoluções sem precedentes em diagnósticos e tratamentos de doenças; na produção e transporte de eletricidade; na emissão e detecção de radiação; na produção, armazenamento e consumo de energia; nas tecnologias de informação; no tratamento de poluentes; na produção de materiais mais leves e resistentes do que metais e plásticos; na produção de remédios, enfim as perspectivas são inimagináveis e dificilmente alguma área do conhecimento humano não será beneficiada ou influenciada pelo advento da nanotecnologia.

Diante desse imenso potencial, vários países, inclusive o Brasil, criaram programas específicos de N&N para o desenvolvimento de produtos e processos. Os investimentos nestas áreas crescem a cada dia, sendo um mercado avaliado em mais 350 bilhões de dólares. Muitos analistas acreditam que a nanotecnologia promoverá

a próxima revolução econômica, gerando muitos empregos e riquezas para as nações que se dispuserem a investir em uma infra-estrutura capaz de formar adequadamente um número de profissionais necessários para impulsionar a N&N. Estima-se que, entre 2010 e 2015, serão necessários de 8 a 9 milhões de trabalhadores nos EUA, 5 a 6 milhões no Japão, 3 a 4 milhões na Europa e, aproximadamente, 1 milhão em outros países, indicando que a formação de recursos humanos é fundamental para as pretensões dos países que almejam dominar essas novas áreas do conhecimento.

Dentre os novos materiais investigados em N&N, encontra-se uma nova geração de materiais magnéticos: os magnetos moleculares [1]. Nos últimos anos, esses materiais têm sido alvo de intensas pesquisas devido as suas propriedades intrínsecas e das inúmeras possibilidades de aplicações tecnológicas [2]. Em se tratando de aplicações, a obtenção de magnetos moleculares com temperaturas de bloqueio magnético superiores a temperatura ambiente, é um dos grandes desafios. Embora existam poucos materiais com esta característica, algumas aplicações em gravação magnética, supercondutores magnéticos, magneto-óptica, refrigeração magnética, informação e computação quântica, já estão sendo viabilizadas nos laboratórios de pesquisa [3].

Entretanto, antes do desenvolvimento de qualquer tipo de dispositivo, é fundamental caracterizar esses novos materiais. Isso significa compreender as propriedades físicas através de métodos teóricos e experimentais. No caso de materiais magnéticos, entender o fenômeno do acoplamento entre centros com momentos magnético não nulo, é uma das tarefas determinantes para futuras aplicações tecnológicas.

1.1 Plano da Tese

O objetivo principal deste trabalho é realizar cálculos de primeiros princípios baseados na teoria do funcional da densidade (DFT) para investigar as propriedades magnéticas, eletrônicas e a estabilidade energética de compostos magnéticos. Foram

estudados os complexos de metais de transição $[M(II)(Phtfac)_2(NITpPy)_2]$ [$M = Co, Mn$], onde Phtfac é o feniltrifluoracetilacetato e NITpPy é o 2-piridil-4,4,5,5-tetrametilimidazolina-1-oxil-3-óxido; $[M(II)(NITmPy)_2(DMSO)_2]$ [$M = Cu, Ni, Co$], onde NITmPy é 2-(3'-pyridyl)-4,4,5,5-tetrametilimidazolina-1-oxyl-3-óxido e DMSO é o dimetilsulfóxido, além do silicato de cobre $Na_2Cu_5(Si_2O_7)_2$.

Esta tese está organizada da seguinte forma:

No capítulo 2, descrevemos a fundamentação teórica da metodologia utilizada para realização deste trabalho, apresentando a DFT e as aproximações necessárias para o tratamento de sistemas de muitas partículas interagentes. No capítulo 3, faremos uma breve introdução ao magnetismo molecular. No capítulo 4, apresentaremos resumidamente resultados experimentais dos compostos $[M(II)(Phtfac)_2(NITpPy)_2]$ [$M = Co, Mn$] e abordaremos as suas propriedades magnéticas, enfatizando a determinação da constante de acoplamento magnético a partir de cálculos de primeiros princípios e do hamiltoniano de Heisenberg. No capítulo 5, investigaremos os compostos $[M(II)(NITmPy)_2(DMSO)_2]$ [$M = Cu, Ni, Co$], que são similares àqueles do capítulo 4. No capítulo 6, será apresentado um estudo de primeiros princípios das propriedades magnéticas do silicato de cobre $Na_2Cu_5(Si_2O_7)_2$. Finalmente, no capítulo 7, são apresentadas as considerações finais e as perspectivas.

Capítulo 2

Fundamentação Teórica

2.1 Introdução

Neste capítulo, será apresentado sucintamente o formalismo quântico sobre o qual se fundamenta a metodologia utilizada na investigação das propriedades magnéticas dos compostos estudados neste trabalho. Discutiremos, a partir do hamiltoniano que descreve sistemas de muitas partículas interagentes, as aproximações usadas para obter a estrutura eletrônica de materiais.

2.2 Estrutura Eletrônica

A descrição quântica não relativística de um sistema físico de muitas partículas interagentes é obtida a partir da resolução da equação de Schrödinger independente do tempo, ou seja,

$$\hat{H}\psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = E\psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}), \quad (2.1)$$

onde \hat{H} é o hamiltoniano do sistema, $\psi(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ é a função de onda do sistema, $\mathbf{r} = (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ e $\mathbf{R} = (\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M)$ são os vetores posição dos elétrons e dos núcleos, respectivamente. Para um sistema constituído de N elétrons e M núcleos,

o hamiltoniano, em unidades atômicas¹, é dada por:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{nn}, \quad (2.2)$$

onde

$$\hat{T}_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \quad (2.3)$$

é o operador de energia cinética dos elétrons;

$$\hat{T}_n = -\frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^M \frac{1}{M_\alpha} \nabla_\alpha^2 \quad (2.4)$$

é o operador de energia cinética dos núcleos;

$$\hat{V}_{ee} = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (2.5)$$

é o operador de energia de repulsão elétron-elétron;

$$\hat{V}_{en} = -\sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_\alpha}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha|} \quad (2.6)$$

é o operador de energia de atração elétron-núcleo e

$$\hat{V}_{nn} = \sum_{\alpha=1}^M \sum_{\beta>\alpha}^M \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|} \quad (2.7)$$

é o operador de energia de repulsão núcleo-núcleo. M_α e Z_α são, respectivamente, a massa atômica e o número atômico do átomo α .

A equação de Schrödinger é solúvel analiticamente apenas para um conjunto restrito de sistemas físicos, dentre eles se encontram o oscilador harmônico, o átomo de hidrogênio, o átomo de hélio e a molécula H_2^+ . Para a grande maioria dos sistemas físicos, é imprescindível o uso de métodos aproximativos [5].

¹No sistemas de unidades atômicas, também conhecido como sistemas de unidades de Hartree, a massa e carga do elétron, bem como as constantes \hbar e $4\pi\epsilon_0$, assumem valores unitários.

2.2.1 Aproximação de Born-Oppenheimer

Fisicamente, a aproximação de Born-Oppenheimer baseia-se no fato de que a massa dos núcleos é muito maior do que a massa dos elétrons [6]. Consequentemente, os elétrons reagem rapidamente a pequenas mudanças das posições nucleares, enquanto os núcleos são quase insensíveis ao movimento eletrônico. Logo, é razoável considerar que os elétrons se movimentam sob um potencial externo criado pelos núcleos fixos, implicando que, para cada configuração nuclear, temos um estado fundamental eletrônico correspondente. Por outro lado, além de suas repulsões mútuas, os núcleos sentem um campo médio devido aos elétrons, e se movem numa *Superfície de Energia Potencial* (SEP) [7]. Desta forma, podemos separar o movimento nuclear do movimento eletrônico, o que significa que a função de onda eletrônica dependerá parametricamente das coordenadas nucleares, e a função de onda total pode ser escrita da seguinte forma

$$\Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = \psi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R})\psi_n(\mathbf{R}), \quad (2.8)$$

onde $\psi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ é a função de onda eletrônica, e $\psi_n(\mathbf{R})$ é a função de onda nuclear.

Nessa aproximação, a energia de interação núcleo-núcleo é constante e o termo de energia cinética nuclear é desprezado, logo podemos escrever (2.2) como

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{nn} \quad (2.9)$$

$$\hat{H} = \hat{H}_e + \hat{V}_{nn}. \quad (2.10)$$

Em (2.10), $\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{en}$ é o hamiltoniano eletrônico, já que descreve um sistema de elétrons interagentes submetido ao potencial externo dependente das posições nucleares. Assim, obtemos a seguinte equação de Schrödinger para o sistema eletrônico

$$\hat{H}_e\psi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = E_e(\mathbf{R})\psi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R}), \quad (2.11)$$

onde $E_e(\mathbf{R})$ é a energia eletrônica. A energia total do sistema $E_T(\mathbf{R})$ é a soma de $E_e(\mathbf{R})$ e do termo de repulsão nuclear, ou seja,

$$E_T(\mathbf{R}) = E_e(\mathbf{R}) + V_{nn} \quad (2.12)$$

$$E_T(\mathbf{R}) = E_e(\mathbf{R}) + \sum_{\alpha=1}^M \sum_{\beta>\alpha}^M \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|}. \quad (2.13)$$

Uma vez resolvido o problema eletrônico, é possível resolver o problema nuclear utilizando um procedimento similar [8]. Desta forma, a equação de Schrödinger independente do tempo para o movimento nuclear, no campo médio dos elétrons, é

$$\hat{H}_n \psi_n(\mathbf{R}) = E \psi_n(\mathbf{R}) \quad (2.14)$$

com

$$\hat{H}_n = \hat{T}_n + E_T(\mathbf{R}), \quad (2.15)$$

onde \hat{T} é o operador de energia cinética dos núcleos e $E_T(\mathbf{R})$ é o potencial efetivo obtido a partir da solução do hamiltoniano eletrônico.

A aproximação de Born-Oppenheimer permite a separação do movimento nuclear do eletrônico, simplificando o problema original. No entanto, o sistema eletrônico ainda é de difícil tratamento, já que trata-se de elétrons interagentes. Portanto, mapear esse problema num problema de partículas independentes, movendo-se em um potencial efetivo, é imprescindível para determinar a solução do mesmo. Isso pode ser realizado pela teoria de Hartree, Hartree-Fock ou pela Teoria do Funcional da Densidade. Neste trabalho, optamos pela última abordagem.

A partir de agora, trataremos apenas do problema eletrônico, assim omitiremos o subíndice \underline{e} na equação (2.11). Além disso, denotaremos o operador de energia de repulsão elétron-elétron por \hat{U} .

2.2.2 Teoria do Funcional da Densidade

Um dos métodos de cálculos da estrutura eletrônica de átomos, moléculas e sólidos mais bem sucedidos, nos últimos anos, é a DFT. Isso se deve basicamente ao fato de que sistemas relativamente grandes podem ser investigados usando a DFT com uma boa precisão a um custo computacional muito menor quando comparado a métodos do tipo Hartree-Fock.

Embora as origens da DFT estejam nos trabalhos publicados por Thomas [9], Fermi [10] e Dirac [11], os fundamentos da moderna DFT foram estabelecidos por Walter Kohn e colaboradores [12, 13].

Em 1964, Hohenberg e Kohn mostraram que, para um sistema quântico de muitos corpos interagentes, a densidade eletrônica $n(\mathbf{r})$ pode ser considerada a variável fundamental. Nesse contexto, a função de onda de um sistema físico com N elétrons, que é uma função de $3N$ coordenadas espaciais, pode ser substituída pela densidade eletrônica, que possui apenas três coordenadas espaciais, mas que ainda contém todas as informações relevantes do sistema. Além disso, minimizando-se a energia total em relação à densidade eletrônica, determina-se a energia do estado fundamental.

Em 1965, Kohn e Sham propuseram um procedimento baseado em um sistema de referência de partículas não interagentes que permite resolver o problema de muitas partículas interagentes de forma exata. Por essas contribuições, Walter Kohn² foi agraciado com o prêmio nobel de química em 1998.

2.2.3 Teoremas de Hohenberg-Kohn

Como afirmado anteriormente, a DFT está fundamentada nos teoremas de Hohenberg e Kohn [12], os quais podem ser provados de uma forma simples [14].

²O premio Nobel de Química de 1998 foi concedido também ao matemático e químico inglês, John Pople, pelas suas contribuições no desenvolvimento de métodos computacionais em química quântica.

Teorema 1. O potencial externo $v(\mathbf{r})$ sentido pelos elétrons é univocamente determinado, a menos de uma constante aditiva, pela densidade eletrônica do estado fundamental $n_0(\mathbf{r})$.

De acordo com este teorema, a densidade eletrônica do estado fundamental de um sistema físico determina o potencial externo e o número de partículas, e conseqüentemente, a menos de uma constante aditiva, o hamiltoniano. Portanto, todas as propriedades físicas do sistema são completamente determinadas apenas pela densidade do estado fundamental. Esquemáticamente, podemos representá-lo com segue.

$$n_0(\mathbf{r}) \xrightarrow{HK} \{N, v(\mathbf{r})\} \implies \hat{H} \implies \psi \implies \text{todos os observáveis do sistema.}$$

Prova: Considere dois sistemas no estado fundamental com a mesma densidade $n_0(\mathbf{r})$, porém com potenciais externos diferentes, isto é,

$$\text{Sistema I} \implies n_0, v, \hat{H} = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}, \psi$$

$$\text{Sistema II} \implies n_0, v', \hat{H}' = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}', \psi',$$

onde $v \neq v'$ e ψ e ψ' são as funções de onda do estado fundamental do sistema 1 e 2, respectivamente. Utilizando o princípio variacional de Rayleigh-Ritz e Ψ' como função tentativa para o hamiltoniano \hat{H} , temos que

$$E_0 < \langle \psi' | \hat{H} | \psi' \rangle = \langle \psi' | [\hat{H}' + \hat{H} - \hat{H}'] | \psi' \rangle \quad (2.16)$$

$$E_0 < \langle \psi' | \hat{H}' | \psi' \rangle + \langle \psi' | [\hat{H} - \hat{H}'] | \psi' \rangle \quad (2.17)$$

$$E_0 < E_0' + \langle \psi' | [\hat{V} - \hat{V}'] | \psi' \rangle. \quad (2.18)$$

A densidade eletrônica $n_0(\mathbf{r})$ pode ser escrita da seguinte forma

$$n_0(\mathbf{r}) = N \int \cdots \int \psi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_1, d\mathbf{r}_2, \dots, d\mathbf{r}_N \quad (2.19)$$

ou

$$n_0(\mathbf{r}) = \langle \psi | \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) | \psi \rangle. \quad (2.20)$$

Como

$$\hat{V} = \sum_{i=1}^N v(\mathbf{r}_i), \quad (2.21)$$

e

$$\hat{V}' = \sum_{i=1}^N v'(\mathbf{r}_i), \quad (2.22)$$

temos que

$$\langle \psi | [\hat{V} - \hat{V}'] | \psi \rangle = \sum_{i=1}^N \langle \psi | [v(\mathbf{r}_i) - v'(\mathbf{r}_i)] | \psi \rangle = \sum_{i=1}^N \langle \psi | \int [v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})] \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) d\mathbf{r} | \psi \rangle \quad (2.23)$$

ou

$$\langle \psi | [\hat{V} - \hat{V}'] | \psi \rangle = \int [v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \underbrace{\sum_{i=1}^N \langle \psi | \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) | \psi \rangle}_{n_0(\mathbf{r})}, \quad (2.24)$$

logo

$$\langle \psi | [\hat{V} - \hat{V}'] | \psi \rangle = \int n_0(\mathbf{r}) [v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})] d\mathbf{r}. \quad (2.25)$$

Portanto, a desigualdade (2.18) torna-se

$$E_0 < E'_0 + \int n_0(\mathbf{r}) [v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})] d\mathbf{r}. \quad (2.26)$$

Usando o mesmo procedimento, porém considerando ψ como função tentativa para o hamiltoniano \hat{H}' , obtemos que

$$E'_0 < E_0 - \int n_0(\mathbf{r}) [v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})] d\mathbf{r}. \quad (2.27)$$

Somando membro a membro as desigualdades (2.26) e (2.27), encontramos o seguinte resultado

$$E_0 + E'_0 < E_0 + E'_0. \quad (2.28)$$

O resultado 2.28 é uma contradição, mostrando que não é possível uma única densidade eletrônica determinar dois potenciais externos distintos. Portanto, existe uma relação biunívoca entre a densidade e o potencial externo, isto é, $v(\mathbf{r})$ é funcional único de $n_0(\mathbf{r})$. Por conseguinte, todos os observáveis físicos são funcionais únicos da densidade eletrônica do estado fundamental, ou seja,

$$O = \langle \psi | \hat{O} | \psi \rangle = O[n_0(\mathbf{r})]. \quad (2.29)$$

De forma geral, o funcional da energia pode ser escrito como

$$E[n] = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle. \quad (2.30)$$

ou

$$E[n] = F[n] + \int n(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r}, \quad (2.31)$$

onde

$$F[n] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{U} | \Psi \rangle \quad (2.32)$$

$$F[n] = \langle \Psi | \hat{T} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{U} | \Psi \rangle. \quad (2.33)$$

$$F[n] = T[n] + U[n]. \quad (2.34)$$

A definição do funcional $F[n]$ independe do potencial externo, por isso ele é conhecido como funcional universal, pois é válido para qualquer sistema coulombiano. Ao passo que o segundo termo de (2.31) depende do sistema físico investigado. Em se tratando do estado fundamental, tem-se que

$$E[n_0] = F[n_0] + \int n_0(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r}. \quad (2.35)$$

Teorema 2. A energia do estado fundamental é o mínimo global do funcional da energia $E[n(\mathbf{r})]$ e a densidade que minimiza esse funcional é a densidade exata do estado fundamental $n_0(\mathbf{r})$.

O segundo teorema estabelece que dada uma função densidade eletrônica tentativa $\tilde{n}(\mathbf{r})$, tal que $\tilde{n}(\mathbf{r}) \geq 0$ e $\int \tilde{n}(\mathbf{r})d\mathbf{r} = N$, temos que $E[\tilde{n}] \geq E[n_0] = E_0$. A prova

desse teorema será restrita às densidades tentativas que são N-representáveis e v -representáveis³. Uma discussão detalhada sobre o tema é apresentada na referência [12].

Prova: Em acordo com as considerações anteriores, esquematicamente temos que

$$\tilde{n}(\mathbf{r}) \implies \{N, \tilde{v}(\mathbf{r})\} \implies \hat{H} \implies \tilde{\psi},$$

ou seja, existe uma função de onda tentativa associada a essa densidade. Assim, usando o princípio variacional e a função $\tilde{\psi}$ no hamiltoniano verdadeiro, obtemos o seguinte:

$$\langle \tilde{\psi} | \hat{H} | \tilde{\psi} \rangle \geq \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle \quad (2.36)$$

$$F[\tilde{n}(\mathbf{r})] + \int \tilde{n}(\mathbf{r}) \tilde{v}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \geq F[n_0(\mathbf{r})] + \int n_0(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.37)$$

$$E[\tilde{n}(\mathbf{r})] \geq E[n_0(\mathbf{r})] = E_0. \quad (2.38)$$

De (2.38), conclui-se que, para qualquer densidade tentativa $\tilde{n}(\mathbf{r}) \neq n_0(\mathbf{r})$, a energia total obtida é sempre superior à energia total correspondente à densidade exata do estado fundamental. Portanto, $n_0(\mathbf{r})$ é a densidade que minimiza o funcional (2.31).

Embora os teoremas de Hohenberg-Kohn garantam que o conhecimento de $n_0(\mathbf{r})$ é suficiente para determinar todas as propriedades do estado fundamental do sistema, eles não fornecem um procedimento prático para obtê-la. Isso só foi resolvido com o surgimento das Equações de Kohn-Sham.

2.2.4 Equações de Kohn-Sham

Conceitualmente, as equações de Kohn-Sham consistem em mapear o problema de partículas interagentes num problema de partículas independentes sujeitas a um

³Diz-se que uma densidade eletrônica tentativa, $\tilde{n}(\mathbf{r})$, é N-representável se ela representa o número total de elétrons N . Isso pode ser assegurado automaticamente se $\tilde{n}(\mathbf{r})$ estiver associada a uma função de onda antissimétrica. A v -representatividade significa que $\tilde{n}(\mathbf{r})$ deve corresponder a algum potencial externo $\tilde{v}(\mathbf{r})$.

potencial efetivo, o qual incorpora os efeitos de troca e correlação. Impondo que a densidade do estado fundamental do sistema interagente seja igual a do sistema não interagente, a equivalência entre eles é garantida. Portanto, em princípio, a solução do sistema auxiliar determina todas as propriedades do sistema original [15].

Matematicamente, podemos expressar esse ideia da seguinte forma: *dado um sistema de partículas não interagentes, existe um potencial fictício, $v_s(\mathbf{r})$ ⁴, tal que a densidade desse sistema auxiliar é igual à densidade do sistema real, ou seja, $n_s(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r})$. Esquemáticamente, temos que*

$$\exists v_s(\mathbf{r}) \implies \hat{H}_s \implies \psi_s \implies n_s(\mathbf{r}) \stackrel{KS}{=} n(\mathbf{r}) \xrightarrow{HK} \{N, v(\mathbf{r})\} \implies \hat{H} \implies \psi.$$

Podemos reescrever o funcional universal $F[n]$, dado por (2.34), explicitando as contribuições dos funcionais $T[n]$ e $U[n]$ da seguinte maneira,

$$T[n] = T_s[n] + T_c[n]. \quad (2.39)$$

O termo $T_s[n]$ é a energia cinética de um sistema de partículas não interagentes e $T_c[n]$ é a energia cinética adicional devido à correlação eletrônica. Embora o termo $T_s[n]$ não seja conhecido exatamente como um funcional da densidade eletrônica, ele pode ser escrito como um funcional do conjunto de orbitais de uma partícula $\{\psi_i\}$, os quais são funcionais de $n(\mathbf{r})$ [8]. Logo,

$$T_s[n] = -1/2 \sum_i \langle \psi_i | \nabla^2 | \psi_i \rangle. \quad (2.40)$$

De forma similar, o funcional $U[n]$ pode ser decomposto em duas partes,

$$U[n] = U_s[n] + U_{xc}[n], \quad (2.41)$$

onde $U_s[n]$ é a energia de Coulomb (Termo de Hartree), que será escrito agora como $U_H[n]$, e o termo $U_{xc}[n]$ ⁵, que contém a energia de troca e parte da energia de

⁴O subíndice s significa *single particle*.

⁵O subíndice xc significa *exchange and correlation*.

correlação. Logo, $F[n]$ torna-se

$$F[n] = T_s[n] + T_c[n] + U_H[n] + U_{xc}[n] \quad (2.42)$$

$$F[n] = T_s[n] + U_H[n] + E_{xc}[n]. \quad (2.43)$$

O último termo de (2.43), $E_{xc}[n] = T_c[n] + U_{xc}[n]$, é a energia de troca e correlação. Desta forma, usando (2.43), o funcional da energia é reescrito como

$$E[n] = T_s[n] + U_H[n] + E_{xc}[n] + \int n(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r}. \quad (2.44)$$

A energia do estado fundamental é obtida minimizando-se o funcional $E[n]$ em relação à densidade eletrônica, sujeita ao vínculo de o número de partículas ser fixo. Matematicamente, tem-se

$$\delta E[n] = 0 \quad \text{e} \quad \int n(\mathbf{r})d\mathbf{r} = N. \quad (2.45)$$

$$\delta \left\{ E[n] - \epsilon_i \left[\int n(\mathbf{r})d\mathbf{r} - N \right] \right\} = 0. \quad (2.46)$$

Em (2.46), ϵ_i é o multiplicador de Lagrange, interpretado fisicamente como o potencial químico do sistema, ou seja, mede a tendência dos elétrons escaparem de um sistema em equilíbrio [7].

Usando a definição da variação de um funcional⁶, obtemos

$$\int \delta n(\mathbf{r}) \left\{ \frac{\delta E[n]}{\delta n} - \epsilon_i \right\} d\mathbf{r} = 0 \quad (2.47)$$

Escrevendo $n(\mathbf{r})$ como

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \psi_i^*(\mathbf{r})\psi_i(\mathbf{r}), \quad (2.48)$$

usando (2.44) e lembrando que $\frac{\delta n}{\delta \psi_i^*} = \psi_i$, (2.47) torna-se

$$\frac{\delta T_s}{\delta \psi_i^*} + \left[\frac{\delta U_H}{\delta n} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta n} + v(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}). \quad (2.49)$$

⁶A variação de um funcional $F[f(x)]$ é dada por $\delta F[f] = F[f + \delta f] - F[f] = \int \frac{\delta F}{\delta y} \delta y dx$.

Como

$$\frac{\delta T_s}{\delta \psi_i^*} = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 \psi_i \quad (2.50)$$

e

$$\frac{\delta U_H}{\delta n} = \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}', \quad (2.51)$$

a equação (2.49) pode ser escrita da seguinte forma

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_{xc}}{\delta n} \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.52)$$

ou

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_{ks}[n] \right) \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}), \quad (2.53)$$

onde

$$v_{ks}[n] = \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v(\mathbf{r}) + v_{xc}[n] \quad (2.54)$$

é o potencial efetivo de Kohn-Sham, e

$$v_{xc}[n] = \frac{\delta E_{xc}}{\delta n} \quad (2.55)$$

é o potencial de troca e correlação. A equação (2.53) é conhecida como equação de Kohn-Sham.

Para resolver a equação de Kohn-Sham é preciso conhecer o potencial efetivo $v_{ks}[n]$, o qual depende da densidade eletrônica $n(\mathbf{r})$, cuja determinação só é possível se os orbitais ψ_i forem conhecidos. Portanto, trata-se de um procedimento autoconsistente. A figura 2.1 mostra o ciclo autoconsistente de Kohn-Sham (KS-SCF).

Esse ciclo funciona da seguinte forma: primeiro, propõe-se um valor inicial para a densidade eletrônica $n^I(\mathbf{r})$. A partir de $n^I(\mathbf{r})$, constrói-se o potencial efetivo $v_{ks}(\mathbf{r})$. O próximo passo é resolver a equação de Kohn-Sham, determinando as funções $\psi_i^I(\mathbf{r})$. Das funções $\psi_i^I(\mathbf{r})$, determina-se uma nova densidade eletrônica $n^{I+1}(\mathbf{r})$. Em seguida, compara-se a nova densidade com a densidade anterior. Se $n^I(\mathbf{r}) = n^{I+1}(\mathbf{r})$, então $n^{I+1}(\mathbf{r})$ é a densidade procurada; se não, o ciclo recomeça utilizando $n^{I+1}(\mathbf{r})$

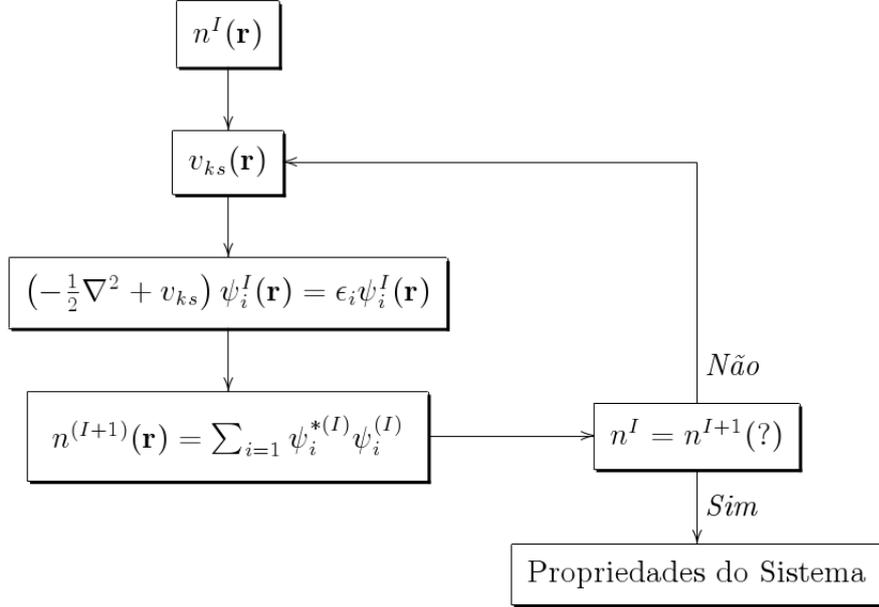


Figura 2.1: Ciclo de autoconsistência da solução da equação de Kohn-Sham.

como densidade inicial. O processo é repetido até que o critério de convergência seja satisfeito.

A energia eletrônica do sistema em função dos autovalores ϵ_i é dada pela seguinte expressão

$$E[n] = \sum_i^N \epsilon_i - \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + \int \{\epsilon_{xc}[n] - v_{xc}[n]\} n(\mathbf{r})d\mathbf{r}, \quad (2.56)$$

onde $\epsilon_{xc}[n]$ é a energia de troca e correlação por partícula de um gás de elétrons homogêneo com densidade $n(\mathbf{r})$ [8]. A energia obtida de (2.56) é exata, pois nenhuma aproximação foi realizada até o momento. Entretanto, para utilizarmos esse formalismo na investigação de propriedades físicas de materiais, é fundamental conhecer o termo de troca e correlação E_{xc} . Como a sua forma funcional exata não é conhecida,

é necessário fazer aproximações para esse termo.

2.2.5 Equações de Kohn-Sham para Sistemas Polarizados

A formulação da DFT discutida até aqui é para densidade eletrônica não polarizada, logo ela não descreve bem, por exemplo, sistemas magnéticos, nos quais a polarização é uma grandeza fundamental [16]. Por isso, para investigar esse tipo de sistema, foi desenvolvida a teoria do funcional da densidade com polarização de spin (SDFT - *Spin Density Functional Theory*). Na SDFT, as variáveis fundamentais são as densidades de carga eletrônica de spin *up* e *down*, os quais denotaremos por α e β , respectivamente. Nesse caso, a densidade total e a magnetização do sistema são escritas como segue

$$n(\mathbf{r}) = n^\alpha(\mathbf{r}) + n^\beta(\mathbf{r}) \quad (2.57)$$

$$m(\mathbf{r}) = n^\alpha(\mathbf{r}) - n^\beta(\mathbf{r}). \quad (2.58)$$

Assim, temos duas equações de Kohn-Sham, uma para cada componente de spin, ou seja,

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + v_{ks}^\sigma[n] \right) \psi_i^\sigma(\mathbf{r}) = \epsilon_i^\sigma \psi_i^\sigma(\mathbf{r}), \quad (2.59)$$

com σ representando as componentes de spin α ou β .

O potencial efetivo de Kohn-Sham é definido da seguinte forma

$$v_{ks}^\sigma[n] = \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v^\sigma(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_{xc}[n^\alpha, n^\beta]}{\delta n^\sigma}. \quad (2.60)$$

Todos os teoremas e procedimentos apresentados anteriormente continuam válidos na SDFT [7].

2.2.6 Funcionais de Troca e Correlação

A seguir discutiremos brevemente a aproximação da densidade local (LDA-*Local Density Approximation*) e do gradiente generalizado (GGA-*Generalized Gradient Approximation*).

Aproximação da Densidade Local - LDA

Esta aproximação considera que a energia de troca e correlação, em um dado ponto \mathbf{r} , em um gás de elétrons não homogêneo é igual à energia de troca e correlação em um gás de elétrons homogêneo. Desta forma, dividindo-se o sistema não homogêneo em volumes infinitesimais de forma que a densidade, no interior dos mesmos, seja constante, a energia de troca e correlação é obtida integrando-se sobre o volume total. A figura (2.2) ilustra o procedimento.

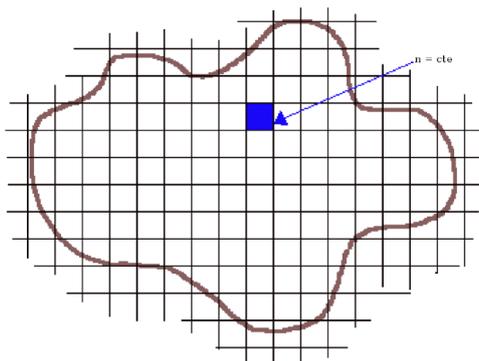


Figura 2.2: Representação esquemática da aproximação da densidade local.

Matematicamente, tem-se que

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int n(\mathbf{r})\epsilon_{xc}[n(\mathbf{r})]d\mathbf{r}. \quad (2.61)$$

Na aproximação LDA, as contribuições de troca e correlação são tratadas separadamente, ou seja,

$$\epsilon_{xc}[n] = \epsilon_x[n] + \epsilon_c[n]. \quad (2.62)$$

O termo $\epsilon_x[n]$ é obtido analiticamente resolvendo a equação de Hartree-Fock [8] e pode ser escrito em função do raio de Wigner-Seitz, $r_s = \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi n}}$, da seguinte forma

$$\epsilon_x = -\frac{0.4582}{r_s}. \quad (2.63)$$

O termo de correlação (ϵ_c) é mais complexo, uma vez que não pode ser determinado exatamente mesmo considerando um gás de elétrons homogêneo. No entanto, Ceperley e Alder, utilizando o método de Monte Carlo Quântico, determinaram precisamente a energia de correlação por partícula para um gás de elétrons homogêneo e interagente, obtendo ϵ_c para diversas valores de densidade [17]. A partir desses resultados, foram construídas diversas parametrizações para ϵ_{xc} através de interpolação. As mais conhecidas são as de Perdew e Zunger [18], Vosko, Wilk e Nusair [19]. Em cálculos LDA, a parametrização de Perdew-Zunger é a mais utilizada [20]. Nesse caso, a correlação é dada por

$$\epsilon_c = -\frac{0.1423}{1 + 1.95529\sqrt{r_s} + 0.3334r_s}; (r_s \geq 1) \quad (2.64)$$

ou

$$\epsilon_c = -0.0480 + 0.0311\ln r_s - 0.0116r_s + 0.0020\ln r_s; (r_s < 1), \quad (2.65)$$

onde $r_s \geq 1$ se aplica a baixas densidades eletrônicas, enquanto $r_s < 1$ em altas densidades.

Embora a LDA descreva satisfatoriamente algumas propriedades físicas de sólidos, tais como parâmetro de rede e estrutura de bandas, suas limitações são evidentes na descrição de sistemas físicos nos quais a densidade eletrônica é fortemente não uniforme [8]. Como exemplos, podemos citar sistemas fortemente correlacionados e estruturas nas quais os orbitais d contribuem para as propriedades eletrônicas e magnéticas [20]. Nesses casos, a energia de troca e correlação calculada utilizando a densidade de um gás uniforme não é uma boa aproximação. Uma forma de refinar a aproximação LDA é considerar as contribuições do gradiente da densidade eletrônica

$\nabla n(\mathbf{r})$. Essa aproximação é conhecida como aproximação do gradiente generalizado (GGA).

Aproximação do Gradiente Generalizado - GGA

Na aproximação GGA, o funcional de troca e correlação é escrito genericamente como

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int f[n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r})] d\mathbf{r}. \quad (2.66)$$

Em (2.66), f é uma função analítica parametrizada, cuja forma não é única, logo diferentes formas de f definem diferentes funcionais de troca e correlação. Por isso, existem, na literatura, diversos tipos de funcionais GGAs, tais como os propostos por Perdew-Burke-Erzenhof (PBE) [21, 22], Lee-Yang-Par-Becke [23], Perdew-Wang [24, 25], Perdew-Lee [26], Perdew [27] e Becke [28]. O funcional PBE não tem parâmetros empíricos e é considerado um dos mais precisos, por isso é muito usado em cálculos de estrutura eletrônica [20].

2.2.7 Base de Ondas Planas

Para determinar as autofunções e os autovalores da equação de Kohn-Sham, é fundamental introduzir um conjunto de funções de base que permita transformá-la em uma equação algébrica, cuja solução pode ser obtida através de métodos de diagonalização de matrizes. No caso de sistemas com simetria translacional, tais como cristais moleculares, o teorema de Bloch assegura que a função de onda pode ser escrita como um produto de uma onda plana e de uma função com a periodicidade da rede. Portanto, a representação dos orbitais de Kohn-Sham, em uma base de ondas planas, é simples [29].

Além disso, elas são ortogonais por construção, todas as regiões do espaço são igualmente descritas, os elementos de matriz são simples e a expansão não depende

das posições dos átomos, de modo que o teorema de Hellmann-Feynmann pode ser aplicado diretamente na determinação das forças atômicas.

Os elétrons em um cristal estão submetidos ao potencial periódico efetivo devido aos íons da rede, ou seja,

$$V_{ef}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = V_{ef}(\mathbf{r}), \quad (2.67)$$

onde \mathbf{R} é um vetor de translação da rede direta. As funções de onda $\psi_{n,\mathbf{k}}$ desses elétrons obedecem ao teorema de Bloch

$$\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (2.68)$$

com

$$u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (2.69)$$

sendo n o índice de banda. Além disso, as funções de onda em \mathbf{r} e $\mathbf{r} + \mathbf{R}$ diferem de um fator de fase global $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}$, isto é,

$$\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (2.70)$$

A solução mais completa que satisfaz a condição de contorno (2.70) é

$$\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} C_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{G}) e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}, \quad (2.71)$$

onde \mathbf{G} é um vetor de translação da rede recíproca [30].

A equação de Kohn-Sham pode ser reescrita como

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + \hat{V}_{ef}(\mathbf{r}) \right] \psi_{n,\mathbf{k}} = \epsilon_n(\mathbf{k}) \psi_{n,\mathbf{k}}. \quad (2.72)$$

Substituindo (2.71) em (2.72), temos

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + \hat{V}_{ef}(\mathbf{r}) \right] \left(\sum_{\mathbf{G}} C_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{G}) e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} \right) = \epsilon_n(\mathbf{k}) \left(\sum_{\mathbf{G}} C_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{G}) e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} \right). \quad (2.73)$$

Multiplicando (2.73) por $e^{-i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}$ à esquerda e integrando sobre o volume da célula unitária Ω , obtemos

$$\left[-\frac{1}{2}(\mathbf{k} + \mathbf{G})^2 - \epsilon_n(\mathbf{k})\right] C_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{G}) + \sum_{\mathbf{G}'} V_{ef}(\mathbf{k} + \mathbf{G}', \mathbf{k} + \mathbf{G}) C_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{G}) = 0, \quad (2.74)$$

onde

$$V_{ef}(\mathbf{k} + \mathbf{G}', \mathbf{k} + \mathbf{G}) = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} e^{-i(\mathbf{k}+\mathbf{G}')\cdot\mathbf{r}} \hat{V}_{ef} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad (2.75)$$

é a transformada de Fourier do potencial cristalino.

Os autovalores de energia $\epsilon_n(\mathbf{k})$ em (2.74) são obtidos através da diagonalização da matriz formada pelos elementos de matriz do hamiltoniano dados por

$$H_{\mathbf{k}+\mathbf{G}',\mathbf{k}+\mathbf{G}} = \frac{1}{2}|\mathbf{k} + \mathbf{G}'|^2 \delta_{\mathbf{G},\mathbf{G}'} + V_{ef}(\mathbf{k} + \mathbf{G}', \mathbf{k} + \mathbf{G}), \quad (2.76)$$

onde

$$V_{ef}(\mathbf{k} + \mathbf{G}', \mathbf{k} + \mathbf{G}) = V_{el-ion}(\mathbf{k} + \mathbf{G}', \mathbf{k} + \mathbf{G}) + V_H(\mathbf{G} - \mathbf{G}') + V_{xc}(\mathbf{G} - \mathbf{G}'). \quad (2.77)$$

O tamanho da matriz é definido através da energia de corte como segue

$$\frac{1}{2}|\mathbf{k} + \mathbf{G}'|^2 \leq E_{cut}, \quad (2.78)$$

com E_{cut} sendo o valor de truncamento da expansão (2.71).

A densidade eletrônica $n(\mathbf{r})$, dada por (2.48), pode ser escrita em uma base de ondas planas como

$$n(\mathbf{r}) = \frac{2}{\Omega N_k} \sum_{\mathbf{k}} f_{k_j} \sum_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'} C_{j,\mathbf{k}}^*(\mathbf{G}') C_{j,\mathbf{k}}(\mathbf{G}) e^{-i(\mathbf{k}+\mathbf{G}')\cdot\mathbf{r}} e^{-i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}. \quad (2.79)$$

Em (2.79), f_{k_j} é a função distribuição de Fermi-Dirac, e N_k define o número de pontos k' s da grade numérica do espaço recíproco sobre a qual calculamos a densidade eletrônica. Para construir essa grade de pontos, podemos utilizar o esquema de Baldereschi [31], o de Chadi e Cohen [32] e o de Monkhorst e Pack [33].

No caso de sistemas metálicos, é preciso uma amostragem de pontos densa no espaço recíproco para descrever com precisão a superfície de Fermi. Nestes casos, a introdução de uma temperatura eletrônica fictícia melhora a convergência em relação aos pontos k' s. Na prática, essa temperatura eletrônica suaviza a distribuição de Fermi-Dirac, acelerando a convergência do cálculo autoconsistente.

2.2.8 Teoria do Pseudopotencial

Podemos classificar os elétrons de um átomo como elétrons de caroço e de valência. Os primeiros estão fortemente ligados ao núcleo e são pouco influenciados por campos externos, de modo que a sua densidade eletrônica praticamente não se altera em diferentes ambientes químicos [15]. Em contrapartida, os elétrons de valência são os elétrons das últimas camadas atômicas, possuem energia mais alta em relação aos elétrons de caroço e são fundamentais nas ligações químicas, por isso são determinantes na descrição das propriedades físicas de materiais. Portanto, seria muito útil descrevê-los separadamente, uma vez que se comportam de forma diferenciada.

Uma aproximação utilizada frequentemente em cálculos de estrutura eletrônica é a substituição do potencial iônico (núcleo + elétrons de caroço) por pseudopotenciais, de modo a evitar o cálculo explícito dos elétrons de caroço. Com isso, as pseudofunções, obtidas com o pseudopotencial, não apresentam nodos na região do caroço, o que significa que podem ser expandidas em bases muito menores, minimizando, portanto, o esforço computacional [16].

Pseudopotenciais de Phillips-Kleinman

A partir dos trabalhos de Phillips-Kleinman, publicados no final da década de 50 do século passado, o método do pseudopotencial ganhou visibilidade na Física da Matéria Condensada [34, 35]. Utilizando as ideias do método OPW (*Orthogonalized*

Plane Waves) de Herring, eles mostram que a ortogonalização de cada onda plana com respeito aos estados de caroço tinha o efeito de um potencial repulsivo e de curto alcance, o qual, adicionado ao potencial cristalino, define um potencial efetivo, denominado de pseudopotencial [36].

Como no método OPW, a função de onda para um elétron de valência é decomposta da seguinte forma:

$$|\psi\rangle = |\phi\rangle + \sum_c a_c |\psi_c\rangle, \quad (2.80)$$

onde $|\phi\rangle$ é uma função suave e $|\psi_c\rangle$ são estados de caroço. O estado de valência $|\psi\rangle$ deve ser ortogonal aos estados de caroço, logo

$$\langle \psi_c | \psi \rangle = 0. \quad (2.81)$$

Desta condição, obtemos que os coeficientes a_c são dados por

$$a_c = -\langle \psi_c | \phi \rangle. \quad (2.82)$$

Assim, (2.80) pode ser escrita como

$$|\psi\rangle = |\phi\rangle - \sum_c |\psi_c\rangle \langle \psi_c | \phi \rangle. \quad (2.83)$$

Introduzindo o operador de projeção $\hat{P} = \sum_c |\psi_c\rangle \langle \psi_c|$, o qual projeta um estado quântico qualquer sobre os estados de caroço, (2.83) fica

$$|\psi\rangle = (1 - \hat{P})|\phi\rangle. \quad (2.84)$$

Os estados de valência e de caroço satisfazem as seguintes equações de autovalor

$$\hat{H}|\psi\rangle = \epsilon|\psi\rangle \quad (2.85)$$

$$\hat{H}|\psi_c\rangle = \epsilon_c|\psi_c\rangle. \quad (2.86)$$

Substituindo (2.83) na equação (2.85) e usando (2.86), obtém-se

$$(\hat{H} + \hat{V}_R)|\phi\rangle = \epsilon|\phi\rangle, \quad (2.87)$$

onde

$$\hat{V}_R = \sum_c (\epsilon - \epsilon_c) |\psi_c\rangle \langle \psi_c|. \quad (2.88)$$

Como $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$, obtemos

$$(\hat{T} + \hat{V} + \hat{V}_R)|\phi\rangle = \epsilon|\phi\rangle, \quad (2.89)$$

$$(\hat{T} + \hat{V}^{PS})|\phi^{PS}\rangle = \epsilon|\phi^{PS}\rangle, \quad (2.90)$$

onde o termo $\hat{V}^{PS} = \hat{V} + \hat{V}_R$ é conhecido como pseudopotencial e $|\phi^{PS}\rangle \equiv |\phi\rangle$ é a pseudofunção.

O resultado acima mostra que o efeito do processo de ortogonalização, que é representado pelo operador de projeção, contribui para o potencial total que atua sobre a partícula. Phillips-Kleinman observaram que \hat{V}_R é um potencial repulsivo, já que $(\epsilon - \epsilon_c)$ é positivo e, além disso, ele age apenas na região do caroço, sendo, portanto, um potencial de curto alcance. Consequentemente, tende a reduzir o potencial atrativo \hat{V} , resultando num potencial efetivo mais fraco.

Pseudopotenciais de Norma Conservada

De acordo com o método de construção, os pseudopotenciais podem ser classificados como pseudopotenciais empíricos ou *ab initio* [8]. O primeiro é caracterizado por um conjunto de parâmetros ajustáveis de modo a reproduzir resultados experimentais. O segundo é baseado na solução da equação de Schrödinger, Kohn-Sham ou Dirac para o caso atômico. O segundo enfoque é o mais utilizado, e foi desenvolvido inicialmente por Hamann, Schlüter e Chiang [37], posteriormente por Bachelet, Hamann e Schlüter [38] e Troullier e Martins [39]. Este tipo de pseudopotencial

ficou conhecido como pseudopotencial de norma conservada e o seu processo de construção segue um procedimento proposto por A. Zunger e M. L. Cohen [40].

A equação radial para um átomo ou íon, em unidades atômicas, pode ser escrita como

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V(r) \right] r R_{nl}(r) = \epsilon_{nl} r R_{nl}(r), \quad (2.91)$$

onde R_{nl} é a parte radial da função de onda atômica obtida com todos os elétrons, também conhecida como função *all electron* (AE), n e l são os números quânticos principal e de momento angular, respectivamente. $V(r)$ é o potencial autoconsistente de um elétron dado por

$$V(r) = -\frac{Z}{r} + V_H + V_{xc}, \quad (2.92)$$

onde $-\frac{Z}{r}$ é a interação coulombiana elétron-núcleo, V_H é potencial de Hartree e V_{xc} é o potencial de troca e correlação.

O desenvolvimento de pseudopotenciais de norma conservada deve obedecer aos seguintes critérios [37]:

1. As pseudofunções de onda de valência obtidas através do pseudopotencial não devem conter nodos;
2. Os autovalores de energia ϵ_i obtidos para os estados de valência devem ser idênticos aos autovalores ϵ_i^{ps} obtidos com o pseudopotencial;
3. A pseudofunção de onda radial e a função de onda radial obtida com todos os elétrons devem ser idênticas a partir de um dado raio de corte r_c ,

$$R_l^{PS}(r) = R_l^{AE}(r), r > r_c. \quad (2.93)$$

4. A carga eletrônica dentro da região delimitada pelo raio de corte r_c deve ser igual para a pseudofunção e para a função *all electron* (conservação da norma),

$$\int_0^{r_c} |R_l^{PS}(r)|^2 r^2 dr = \int_0^{r_c} |R_l^{AE}(r)|^2 r^2 dr. \quad (2.94)$$

5. A derivada logarítmica da pseudofunção de onda e da função *all electron* devem ser iguais para $r = r_c$.

Pseudopotencial Ultrasuaves

Embora os pseudopotenciais de norma conservada tenham promovido um grande avanço na investigação teórica das propriedades físicas de materiais, sistemas contendo metais de transição ou elementos da segunda coluna da tabela periódica, requerem uma grande expansão em ondas planas, exigindo, portanto, um enorme esforço computacional [16]. Este problema foi resolvido com o desenvolvimento dos pseudopotenciais ultrasuaves propostos por Vanderbilt [41]. Nessa proposta, não há conservação da norma, o que permite o aumento do raio de corte, mantendo, entretanto, a transferibilidade.

2.2.9 Otimização Estrutural

Como discutido anteriormente, a energia total de um sistema, na aproximação de Born-Oppenheimer, é dada por (2.13)

$$E_T(\mathbf{R}) = E(\mathbf{R}) + \sum_{\alpha=1}^M \sum_{\beta>\alpha}^M \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|}, \quad (2.95)$$

onde $E(\mathbf{R})$ é a energia eletrônica dada por 2.56. Logo, temos que

$$E_T(\mathbf{R}) = \sum_i^N \epsilon_i - \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + \int \{\epsilon_{xc}[n] - v_{xc}[n]\} n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \sum_{\alpha=1}^M \sum_{\alpha<\beta=1}^M \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|}. \quad (2.96)$$

Nesse contexto, $E_T(\mathbf{R})$ é então uma função das coordenadas nucleares, isto é,

$$E_T(\mathbf{R}) = E_T(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M). \quad (2.97)$$

Logo, para obter a configuração de equilíbrio, também conhecida como configuração de mínima energia, é preciso determinar o conjunto de coordenadas nucleares $\{\mathbf{R}_k\}$ que minimiza a expressão (2.96) [42]. Isso implica que a força sobre todos os átomos deve ser nula, ou seja,

$$\mathbf{F}_1 = \mathbf{F}_2 = \dots = \mathbf{F}_M = \mathbf{0}. \quad (2.98)$$

A força sobre o α -ésimo átomo é dada por

$$\mathbf{F}_\alpha = -\nabla_{\mathbf{R}_\alpha} E_T. \quad (2.99)$$

A componente i do vetor força sobre o α -ésimo átomo é obtida da seguinte forma

$$F_{\alpha,i} = -\frac{dE_T}{dR_{\alpha,i}} \quad (2.100)$$

ou

$$F_{\alpha,i} = -\frac{dE}{dR_{\alpha,i}} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^M \sum_{\beta>\alpha}^M \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|^2} (R_{\alpha,i} - R_{\beta,i}). \quad (2.101)$$

O segundo termo de (2.101) é a contribuição para força da interação núcleo-núcleo, e pode ser calculado através do teorema de Hellmann-Feymann [43, 44]. Na prática, após a convergência da parte eletrônica do sistema, os átomos são movidos na direção da força. Quando a maior componente da força em todos os átomos for inferior a um critério pré-estabelecido, a estrutura está otimizada.

2.3 Quantum Espresso - QE

Faremos agora uma breve descrição do pacote computacional utilizado na realização desta tese. O QE é um conjunto de rotinas em *FORTRAN 90* e *C* para realização de cálculos de primeiros princípios baseados na DFT de átomos, moléculas e sólidos. Este código computacional utiliza uma base de ondas planas (*Plane Waves*) para expandir os orbitais de Kohn-Sham, além de pseudopotenciais para descrever a interação elétron-íon [47]. Dentre outras possibilidades, é possível realizar as seguintes tarefas com o QE:

- calcular a energia total do estado fundamental e os orbitais de Kohn-Sham para sistemas isolados, periódicos e estendidos;
- otimização estrutural completa usando as forças de Hellmann-Feynmann;
- calcular a energia total do estado fundamental de sistemas magnéticos, incluindo o acoplamento spin-órbita e magnetismo não colinear;
- realizar dinâmica molecular (MD);
- obter a condutância balística com a teoria de Landauer-Büttiker;
- calcular os parâmetros da ressonância magnética nuclear (NMR) e ressonância paramagnética eletrônica (EPR);

O QE é desenvolvido e mantido pelo DEMOCRITOS *Modeling Center for Research in Atomistic Simulation*, que pertence a *Scuola Internazionale Superiore di Studi Avanzati* (SISSA), em Trieste. O grupo elaborador tem os pesquisadores Stefano Baroni, Stefano de Gironcoli, Andrea Dal Corso e Paolo Giannozzi como os principais desenvolvedores, além da contribuição de outros pesquisadores europeus e americanos. Além disso, é um software livre, distribuído com uma licença GPL (General Public License), e pode ser baixado do endereço <http://www.quantum-espresso.org/>.

A metodologia desenvolvida, no presente capítulo, será utilizada no estudo de cinco complexos com metais de transição, além de um silicato de cobre. Como diversos aspectos dos cálculos realizados com esse sistema são comuns a todos eles, serão descritos aqui para evitar repetições desnecessárias. As especificidades serão tratadas nos capítulos correspondentes.

Em todos os cálculos, utilizamos a aproximação do gradiente generalizado na parametrização de Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE) para o termo de troca e correlação. A interação entre o caroço e os elétrons de valência é descrita por

pseudopotenciais *ultrasofts* de Vanderbilt. Para integrar as equações de Kohn-Sham, na primeira zona de Brillouin, usamos o esquema de Monkhorst-Pack. A otimização de geometria foi realizada utilizando-se o procedimento de célula variável [45]. Para a temperatura eletrônica, utilizamos a abordagem de Marzari *et al* [46]. Em todos os cálculos, o critério de convergência para a força é de 0.05 eV/Å. O critério de convergência para a energia total é de 10^{-8} Ry para os complexos com metais de transição e 10^{-4} Ry para o silicato de cobre.

Capítulo 3

Magnetismo Molecular

3.1 Introdução

Apresentaremos, neste capítulo, uma breve introdução ao magnetismo molecular, ressaltando as principais diferenças em relação aos magnetos tradicionais. São incluídos também na discussão os sistemas orgânicos e metal-orgânicos com objetivo de apresentar os compostos contendo radicais do tipo nitronil-nitróxido. Além disso, é feita uma descrição teórica do acoplamento magnético baseada no hamiltoniano de Heisenberg, e finalizamos com uma discussão sobre a distribuição de magnetização de spin em complexos com metais de transição.

3.2 Magnetos Moleculares

O magnetismo molecular (MM) é uma área de pesquisa relativamente nova e multidisciplinar, que envolve a participação de físicos e químicos, teóricos e experimentais, além de bioquímicos e engenheiros de materiais. Segundo Olivier Kahn, esta nova área do conhecimento está fundamentada na obtenção racional de compostos originais, visando propriedades acopladas ao magnetismo, tais como solubilidade,

biocompatibilidade, fotomagnetismo, supercondutividade.

Nos magnetos clássicos, tais como metais, ligas metálicas e óxidos, o magnetismo é devido aos elétrons desemparelhados, situados em orbitais d ou f , e o acoplamento é sempre tridimensional. Esses magnetos são opacos, densos, condutores, além de serem preparados em altas temperaturas segundo os métodos empregados na metalurgia.

Por outro lado, os magnetos moleculares são preparados com não-metais e podem ou não possuir íons ou átomos metálicos. Por isso, as suas propriedades magnéticas podem ser oriundas exclusivamente dos elétrons p , o que não acontece em magnetos tradicionais. Além disso, são leves, isolantes, transparentes, e são obtidos pelos métodos da química orgânica e molecular, particularmente pela síntese realizada em solução à temperatura ambiente. Dentre suas propriedades, destacam-se as seguintes:

- Baixa densidade;
- Flexibilidade mecânica;
- Baixa toxicidade;
- Compatibilidade com polímeros e sistemas biológicos;
- Solubilidade;
- Ajuste das propriedades físico-químicas através de técnicas da química orgânica;
- Alta susceptibilidade magnética;
- Alta magnetização;
- Alta remanência;
- Isolante elétrico;

- Transparência óptica;
- Possibilidade de deposição de filmes;
- Efeitos quânticos, como por exemplo, o tunelamento quântico da magnetização.

Por suas propriedades diferenciadas, os magnetos moleculares são materiais promissores no desenvolvimento de dispositivos tecnológicos, cujas aplicações abrangem gravação magnética, supercondutores magnéticos, magneto-ótica, refrigeração magnética, informação e computação quântica, etc. Entretanto, as temperaturas de ordenamento magnético representam um fator limitante no desenvolvimento de dispositivos, já que geralmente são muito baixas. Desta forma, a busca por magnetos moleculares com alta coercividade, ou seja, alta capacidade de informação magnética, temperaturas críticas elevadas e que possam servir de base para o desenvolvimento de tecnologia, tem impulsionado as pesquisas em MM. A síntese de compostos mistos contendo radicais orgânicos e metais de transição tem sido uma boa alternativa [53].

3.3 Sistemas Orgânicos e Metal-Orgânicos

Os compostos moleculares magnéticos podem ser organizados segundo a natureza dos portadores de spins [51]. Os compostos puramente orgânicos caracterizam-se por possuírem apenas elétrons do tipo p como os responsáveis pelas propriedades magnéticas. Trata-se de compostos constituídos basicamente de carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio, e em alguns casos, de fósforo, enxofre e flúor [52]. Um dos primeiros magnetos puramente orgânicos a apresentar uma transição ferromagnética foi o para-nitrofenil nitronil-nitróxido (p-NPNN) (figura 3.1).

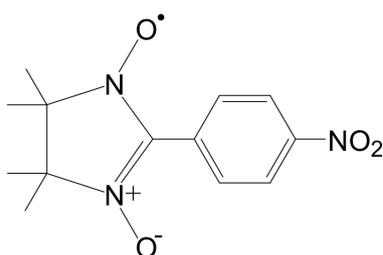


Figura 3.1: Radical para-nitrofenil nitronil-nitróxido (p-NPNN). Figura extraída da referência [52].

Os principais radicais orgânicos utilizados em magnetismo molecular são o nitronil-nitróxido, nitróxido, verdazil e o tiazil [53]. Ver a figura 3.2.

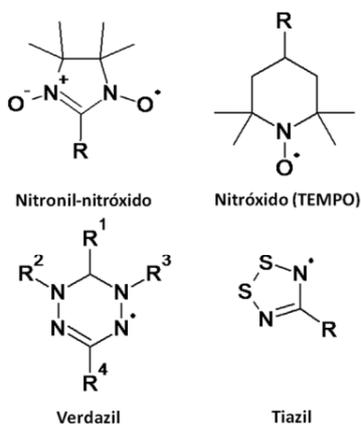


Figura 3.2: Principais radicais orgânicos do magnetismo molecular. Figura extraída da referência [53].

Dentre estes, os radicais do tipo nitronil-nitróxido são os mais utilizados em magnetismo molecular [53]. Esses radicais possuem um elétron desemparelhado, cuja densidade eletrônica está localizada majoritariamente sobre grupos N-O. O carbono central do grupo O-N-C-N-O é um nodo do SOMO (*singly occupied molecular orbital*) embora, em alguns casos, uma pequena densidade de spin negativa seja observada sobre o citado carbono [3]. Estas informações são corroboradas tanto por

medidas experimentais, tais como PND (*polarised neutron diffraction*) [54], EPR (*electron paramagnetic resonance*) [55], NMR (*nuclear magnetic resonance*) [56] e ENDOR (*electron-nuclear double resonance*) [57, 58], quanto por cálculos *ab initio* [59, 60]. Esta delocalização eletrônica faz com que ele seja um bom transmissor de informação magnética, por isso são bastante utilizados como "blocos construtores paramagnéticos" para a obtenção de compostos moleculares magnéticos.

Segundo Guedes *et al* [53], outro atributo importante do nitronil-nitróxido é a versatilidade de síntese de derivados, uma vez que modificações do grupo R (ver figura 3.2), influenciam na organização das moléculas na estrutura cristalina, levando à modificações de distâncias e ângulos entre sítios portadores de momento magnético, além disso podem influenciar no surgimento de interações intermoleculares, tendo consequências diretas nas propriedades magnéticas.

Nos sistemas metal-orgânicos, os portadores de momento magnéticos são íons de metais de transição e radicais orgânicos, portanto as propriedades magnéticas desses compostos são determinadas pelos elétrons *d* do metal de transição e os elétrons *p* dos radicais orgânicos.

Uma das vantagens de sistemas metal-radical orgânico é a obtenção de magnetizações mais fortes devido à presença do metal de transição, além dos sistemas deste tipo atingirem temperaturas de ordenamento mais razoáveis do ponto de vista tecnológico [51].

Além dos magnetos moleculares orgânicos, existe uma enorme variedades de magnetos inorgânicos. Esse tipo de sistema cristaliza-se facilmente em cristais de tamanho razoável, permitindo uma caracterização muito precisa da estrutura atômica e magnética. Além disso, os magnetos inorgânicos permitem a verificação do hamiltoniano que descreve as interações presentes, facilitando a compreensão dos fenômenos físicos que se passam ao nível das cadeias, camadas magnéticas e *clusters* [3].

3.4 Descrição Teórica

O hamiltoniano mais simples que descreve a interação magnética em magnetos moleculares é o hamiltoniano de Heisenberg¹, ou seja,

$$\hat{H} = -J\gamma\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2, \quad (3.1)$$

onde \hat{S}_1 e \hat{S}_2 são os operadores de spin dos sítios 1 e 2, respectivamente, e J é a constante de acoplamento magnético entre os spins [3]. Fisicamente, temos três situações distintas:

1. $J = 0$, não há interação magnética.
2. $J > 0$, alinhamento paralelo entre spins (acoplamento ferromagnético).
3. $J < 0$, alinhamento antiparalelo entre spins (acoplamento antiferromagnético).

O hamiltoniano 3.1 pode ser reescrito da seguinte forma

$$\hat{H} = -\frac{\gamma J}{2}(\hat{S}^2 - \hat{S}_1^2 - \hat{S}_2^2), \quad (3.2)$$

onde $\hat{S} = \hat{S}_1 + \hat{S}_2$ [64].

Os autovalores do hamiltoniano 3.2 dependem do spin total do sistema e dos spins de cada centro magnético, ou seja,

$$E = -\frac{\gamma J}{2}[S(S+1) - S_1(S_1+1) - S_2(S_2+1)]. \quad (3.3)$$

A energia da configuração ferromagnética é

$$E_F = -\gamma JS_1 S_2. \quad (3.4)$$

E da configuração antiferromagnética é dada por

¹Dependendo do autor, o valor de γ pode ser 1 ou 2.

$$E_{AF} = -\gamma J(S_1 + 1)S_2. \quad (3.5)$$

A diferença de energia entre as configurações antiferromagnética e ferromagnética é

$$E_{AF} - E_F = \gamma JS_2(2S_1 + 1). \quad (3.6)$$

Portanto, a constante de acoplamento magnético é dada por

$$J = \frac{E_{AF} - E_F}{\gamma S_2(2S_1 + 1)}, \quad S_1 \geq S_2. \quad (3.7)$$

Um tipo de interação muito importante em materiais magnéticos é a supertroca. Ela pode ser definida como a troca indireta entre centros magnéticos não vizinhos separados por íons não magnéticos, os quais são os mediadores da interação. A natureza da interação de supertroca tem uma forte dependência com o ângulo de ligação mencionado anteriormente, já que a orientação relativa dos orbitais determina a magnitude e o tipo de ordenamento magnético. Esse conteúdo está contido nas três regras de Goodenough-Kanamori-Anderson [65], que podem ser resumidas da seguinte forma:

1. A interação entre orbitais semi-preenchidos formando ângulo de 180° é relativamente forte e antiferromagnética.
2. Quando a interação de troca é devido à superposição de orbitais ocupados e vazios, formando um ângulo de 180° , o ordenamento é relativamente fraco e ferromagnético.
3. A interação magnética entre orbitais semi-preenchidos formando um ângulo de 90° é relativamente fraca e ferromagnética.

Os sistemas com metais de transição e radicais nitronil-nitróxido investigados, neste trabalho, possuem mais de dois centros magnéticos. Por exemplo, nos complexos $[M(II)(Phtfac)_2(NITpPy)_2]$ [$M = Co, Mn$], temos dois radicais nitronil-nitróxido e um íon metálico como unidades magnéticas. Logo, precisamos escrever adequadamente o hamiltoniano de spin para esses sistemas. Para esses compostos, por exemplo, foi usado $\gamma = 1$ [60]. Como pretendemos comparar os resultados obtidos com DFT com os resultados experimentais, vamos utilizar o mesmo hamiltoniano.

A figura 3.3 mostra uma representação das configurações ferromagnética e anti-ferromagnética dos complexos metálicos com radicais nitronil-nitróxido. Os radicais nitronil-nitróxido são representados por losangos, o íon metálico é representado por um circunferência e o spin total de cada centro paramagnético por setas verticais.

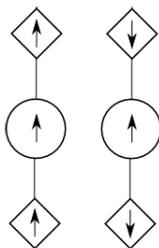


Figura 3.3: Representação simplificada das configurações ferro e antiferromagnética dos complexos metálicos com radicais nitronil-nitróxido.

De acordo com essa figura, o hamiltoniano de spin que descreve as propriedades magnéticas desses complexos pode ser escrita como:

$$H = -J\gamma\vec{S}_M \cdot \vec{S}_{r1} - J\gamma\vec{S}_M \cdot \vec{S}_{r2}. \quad (3.8)$$

Utilizando o mesmo procedimento anterior, a constante de acoplamento magnético pode ser escrita como segue

$$J = \frac{E_{AF} - E_F}{2\gamma S_r(2S_M + 1)}, \quad S_M \geq S_r. \quad (3.9)$$

Na expressão acima, $S_{r1} = S_{r2} = S_r$, já que os radicais são idênticos. A expressão 3.9 será utilizada nos capítulos 4 e 5 na determinação das constantes de acoplamento.

3.5 Densidade de Magnetização em Complexos com Metais de Transição

Em 1963, McConnell propôs uma nova hamiltoniana para descrever a interação magnética entre duas molécula, isto é,

$$H = -\vec{S}^A \cdot \vec{S}^B \sum_{ij} J_{ij}^{AB} \rho_i^A \rho_j^B, \quad (3.10)$$

onde \vec{S}^A e \vec{S}^B são os operadores de spin total das moléculas A e B , J_{ij}^{AB} é a constante de acoplamento magnético entre os átomos i e j localizados nas moléculas A e B , respectivamente, e ρ_i^A e ρ_j^B são as densidades de magnetização sobre os átomos i e j . Ele mostrou que, introduzindo as densidades de magnetização no hamiltoniano de Heisenberg, era possível explicar satisfatoriamente o mecanismo de acoplamento magnético em compostos orgânicos [66].

O conhecimento da distribuição da densidade de magnetização é fundamental para entender os mecanismos de interação magnética em compostos orgânicos. Pois, a forma e o sinal dela indicam o tipo de acoplamento predominante. Como pode ser facilmente determinada por métodos teóricos, o cálculo da densidade de magnetização pode auxiliar na interpretação de resultados experimentais obtidos, por exemplo, com difração de nêutrons polarizados (PND) [67, 68].

3.5.1 Delocalização de Spin e Polarização de Spin

Em complexos contendo metais de transição, os elétrons d desemparelhados possuem dois mecanismos através dos quais podem induzir uma densidade de magne-

tização de spin em outros átomos da molécula, bem como em seus próprios orbitais. Estes mecanismos são a delocalização de spin e a polarização de spin [67, 68, 69].

Um elétron desemparelhado pode ser descrito por um orbital molecular φ_i , também denominado de SOMO. Podemos escrevê-lo como uma combinação linear de orbitais atômicos χ_μ ,

$$\varphi_i = \sum_{\mu} c_{i\mu} \chi_{\mu}. \quad (3.11)$$

Portanto, a probabilidade de encontrar o elétron desemparelhado em um certo orbital atômico χ_μ é dada pelo quadrado do coeficiente $c_{i\mu}$. Isto significa que existe uma probabilidade não nula de encontrar o elétron desemparelhado em todos os orbitais atômicos que participam da formação do SOMO. Conseqüentemente, o spin eletrônico está distribuído sobre a molécula de acordo com a composição desse orbital molecular.

Por convenção, um elétron desemparelhado tem um spin positivo, logo sua delocalização resulta em uma densidade de magnetização de spin positiva sobre a molécula. Neste caso, a soma da densidade dos diferentes orbitais atômicos corresponde à densidade de magnetização do átomo.

Em relação à delocalização de spin, é importante ressaltar três pontos:

1. Ela é mais importante para átomos diretamente ligados ao centro magnético.
2. Aumenta com o caráter covalente da ligação metal-ligante.
3. É mais importante para ligação σ do que para ligação π .

A polarização de spin surge da interação de troca diferenciada entre o elétron desemparelhado que ocupa o SOMO com os elétrons *up* α e *down* β que ocupam o FOMO (*fully occupied molecular orbital*) [68, 70]. A repulsão eletrostática entre

o elétron α do SOMO e o elétron α do FOMO é menor do que a repulsão entre o mesmo elétron α do SOMO e o elétron β do FOMO.

Assim, para minimizar a repulsão, o elétron β do FOMO ocupa regiões do espaço não ocupadas pelo elétron do SOMO. Logo, as distribuições espaciais dos spins α e β são ligeiramente diferentes. Desta forma, nas regiões do espaço onde não existir contribuição do elétron do SOMO, haverá uma distribuição de densidade de magnetização negativa, enquanto a distribuição de densidade de magnetização positiva fica concentrada próxima ao átomo que possui o elétron desemparelhado. Este efeito propaga-se pela molécula gerando densidades de magnetização de sinais opostos.

De modo geral, a densidade de magnetização total em um átomo ou em um orbital atômico específico é o resultado da combinação desses dois mecanismos. Assim, pode ocorrer que os dois mecanismos contribuam com densidade positiva, resultando em uma densidade total positiva. Outra possibilidade é que essas contribuições sejam opostas. Neste caso, o sinal da densidade total dependerá do mecanismo predominante. Se a delocalização de spin predominar, teremos uma pequena densidade total positiva. Caso a polarização de spin predomine, a densidade total será negativa [67].

Capítulo 4

Complexos com o Radical Nitronil Nitróxido - Parte I

4.1 Introdução

Neste capítulo, será apresentado um estudo de primeiros princípios das propriedades magnéticas dos compostos $[M(II)(Phtfac)_2(NITpPy)_2]$ [$M = Co, Mn$], onde Phtfac é o feniltrifluoracetilacetato e NITpPy é o 2-piridil-4,4,5,5-tetrametilimidazolina-1-óxido-3-óxido. Utilizando a teoria do funcional da densidade, calculamos a energia total para diferentes configurações do sistema, determinamos a configuração de energia mínima e as constantes de acoplamento magnético dos compostos. Além disso, calculamos a distribuição de magnetização de spin para os compostos, que é fundamental para o entendimento dos mecanismos de interação magnética em sistemas dessa natureza.

Antes de apresentar e discutir nossos resultados, faremos um resumo dos principais resultados experimentais encontrados na literatura, tais como a descrição da estrutura cristalina e medidas de susceptibilidade magnética em função da temperatura. Estas informações são importantes para a interpretação dos resultados obtidos

com cálculo *ab-initio*.

4.2 Composto [Co(II)(Phtfac)₂(NITpPy)₂]

4.2.1 Estrutura Cristalina

O composto [Co(Phtfac)₂(NITpPy)₂] cristaliza-se no sistema triclinico ($P\bar{1}$) com os seguintes parâmetros de rede $a=7,4885(15)$ Å, $b=13,275(3)$ Å, $c=13,972(3)$ Å, $\alpha = 103,32(3)^\circ$, $\beta = 101,96(3)^\circ$ e $\gamma = 104,01(3)^\circ$ [60, 71]. Na figura 4.1, mostramos os eixos cristalinos e os ângulos do sistema triclinico.

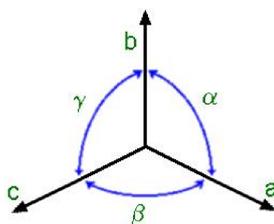


Figura 4.1: Definição dos eixos cristalinos **a**, **b** e **c** e dos ângulos α , β e γ do sistema triclinico. Os módulos de **a**, **b** e **c** são os parâmetros de rede. Neste sistema, temos que $a \neq b \neq c$ e $\alpha \neq \beta \neq \gamma$.

A figura 4.2 mostra metade da molécula do composto [Co(Phtfac)₂(NITpPy)₂]. O complexo de cobalto é formado por uma unidade [Co(Phtfac)₂], dois radicais 4-piridil nitronil-nitróxido (NITpPy) e de duas moléculas de acetonitrila não ligadas covalentemente (ver a figura 4.3). A geometria do complexo é octaédrica distorcida com o íon de cobalto situado no centro de inversão. Os ligantes Phtfac encontram-se ligados equatorialmente ao íon de cobalto através de dois átomos de oxigênio. O comprimento de ligação Co-O(3) e Co-O(3A) é igual a 2,056 Å, enquanto os comprimentos Co-O(6) e Co-O(6A) medem 2,076 Å.

Axialmente coordenados ao íon de cobalto, estão os átomos de nitrogênio do anel

piridínico do grupo NITpPy. O comprimento de ligações Co-N(13) é igual a 2,195 Å. O ângulo diedro entre o anel piridínico e o grupo nitróxido é de 23,02°.

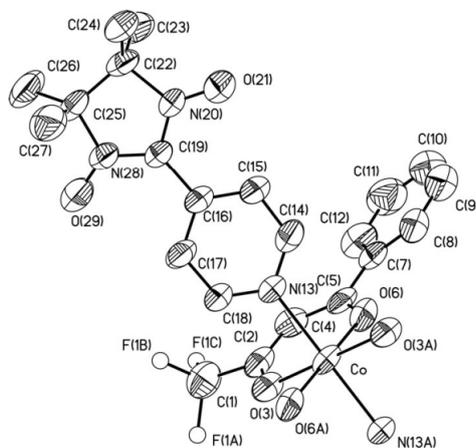


Figura 4.2: Identificação dos átomos do composto $[\text{Co}(\text{II})(\text{Phtfac})_2(\text{NITpPy})_2]$. Figura extraída da referência [60].

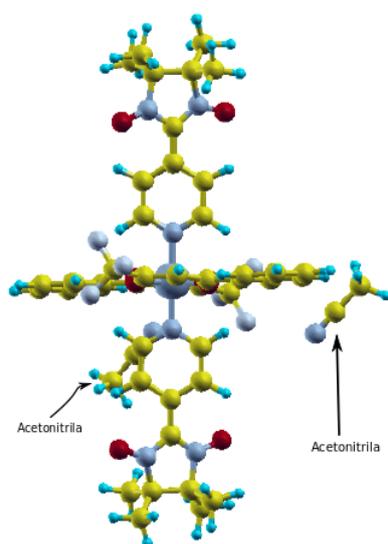


Figura 4.3: Molécula do composto de cobalto $[\text{Co}(\text{II})(\text{Phtfac})_2(\text{NITpPy})_2]$ e duas moléculas de acetonitrila. Nota-se que não existem ligações covalentes entre elas.

Na figura 4.4 mostramos a organização das moléculas na estrutura cristalina do composto de cobalto. Em (4.4-a), observamos uma molécula de acetonitrila entre duas moléculas do composto. Como já mencionado, não existem ligações covalentes entre elas, as interações são do tipo ligações de hidrogênio [60, 71]. As linhas pontilhadas indicam as interações da acetonitrila com as átomos das moléculas $[\text{Co}(\text{II})(\text{Phtfac})_2(\text{NITpPy})_2]$. Os comprimentos de ligação são 3,091 Å para C32-F1B, 2,639 Å para C32-F1C, 3,310 Å para N30-H8A e 2,577 Å para N30-H23C.

A figura 4.4-b mostra as interações intermoleculares entre os grupos NO dos radicais nitronil-nitróxido de moléculas adjacentes. Essas interações levam à formação de planos magnéticos (2D), influenciando diretamente no comportamento magnético do composto. O comprimento dessa ligação é 4,401 Å [60, 71].

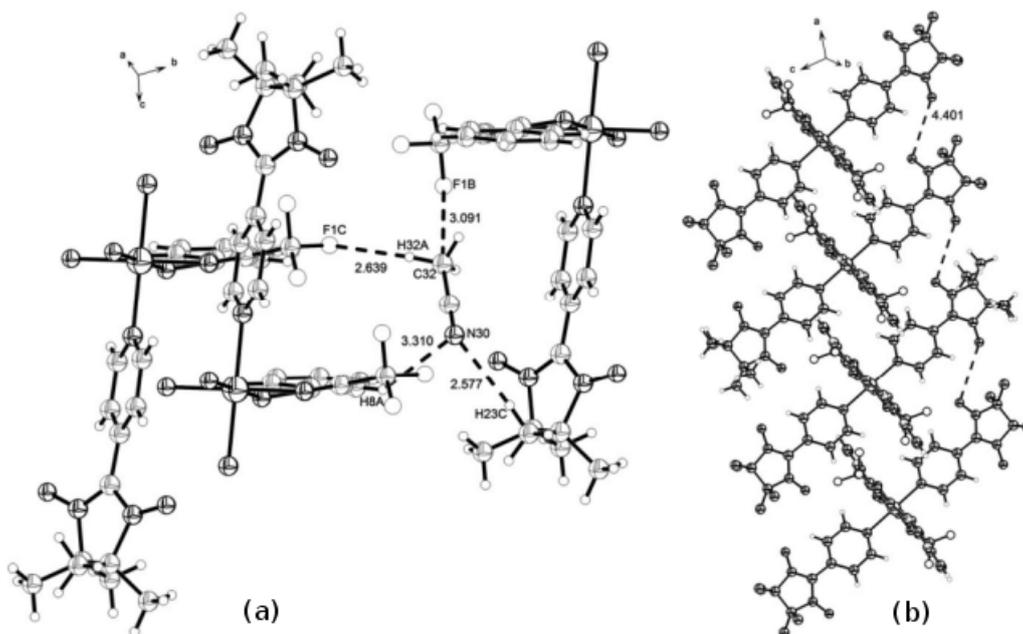


Figura 4.4: (a) Molécula de acetonitrila interagindo com duas moléculas do composto de cobalto através de ligações de hidrogênio. (b) Interações intermoleculares entre os grupos NO dos radicais nitronil-nitróxido. Figura extraída da referência [60].

4.2.2 Propriedades Magnéticas

A variação do produto da susceptibilidade magnética com a temperatura (χT)¹ para o composto $[\text{Co}(\text{Phtfac})_2(\text{NITpPy})_2]$ está representada na figura 4.5.

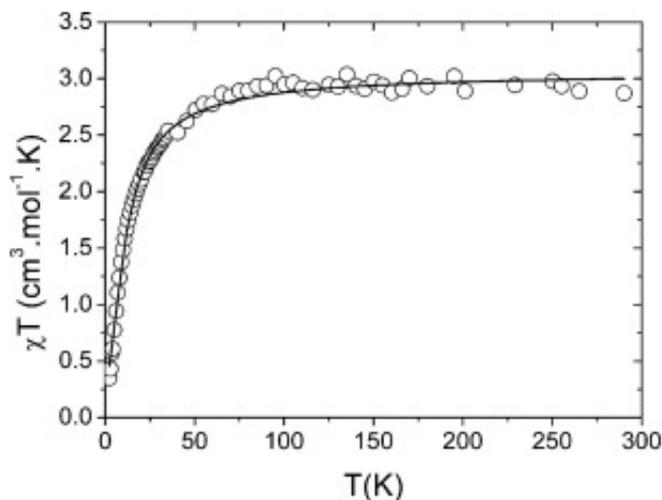


Figura 4.5: Dependência do produto χT em função da temperatura para o composto $[\text{Co}(\text{II})(\text{Phtfac})_2(\text{NITpPy})_2]$. Extraído da referência [60].

A análise dos dados revela que o valor de χT , na região de alta temperatura, é $2,87 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, que é maior do que o valor esperado ($2,62 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$) para um íon de cobalto com spin $3/2$ e dois radicais nitronil-nitróxido com spin $1/2$, não acoplados magneticamente com $g=2$. O valor de χT permanece praticamente constante entre 300 e 80 K. À medida que a temperatura diminui, o valor de χT também diminui até atingir o valor mais baixo ($0,375 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$) em 2,0 K, indicando a existência de interações antiferromagnéticas no composto entre o íon

¹A curva do produto χT versus T é muito sensível e serve para determinar o número de espécies portadoras de spin. Isso é feito comparando o valor obtido experimentalmente com o valor previsto teoricamente. Quando o momento orbital é nulo, $\chi T = \frac{g^2 S(S+1)}{8}$, onde g é o fator de Landé e S é o valor total do spin.

de cobalto e os radicais nitronil-nitróxido [60].

4.2.3 Resultados e Discussões

A partir desse ponto, serão apresentados nossos resultados da investigação das propriedades magnéticas do composto $[\text{Co(II)}(\text{Phtfac})_2(\text{NITpPy})_2]$ obtidos através de cálculos de primeiros princípios no contexto da teoria do funcional da densidade.

Otimização de Geometria

Todos os resultados que serão apresentados, nesta seção, foram obtidos segundo a metodologia descrita no capítulo II.

Os orbitais de Kohn-Sham foram expandidos em uma base de ondas planas com energia cinética máxima de 32 Ry e de 256 Ry para a densidade de carga. A temperatura eletrônica é igual a 0,02 Ry.

Na tabela 4.1, apresentamos os resultados teóricos obtidos para os parâmetros de rede e para os ângulos do composto $[\text{Co(II)}(\text{Phtfac})_2(\text{NITpPy})_2]$ e comparamos com os resultados experimentais de Souza *et al* [60]. Foram realizados cálculos polarizados e não polarizado.

Na segunda coluna, apresentamos os valores experimentais e, entre parênteses, as incertezas correspondentes. Nas duas últimas colunas, os valores, entre parênteses, são respectivamente os resultados do cálculo não polarizado e a diferença percentual² desses valores em relação aos correspondentes valores experimentais. Os outros valores, na terceira e quarta colunas, se referem ao cálculo com polarização de spin. Esse formato de apresentação será mantido ao longo do texto em todos as tabelas relativas à otimização de geometria. O mesmo vale para as tabelas com as informações dos comprimentos e ângulos de ligação.

²A diferença percentual é definida da seguinte forma: $\text{Diferença}(\%) = 100 * \frac{V_T - V_E}{V_E}$, onde V_T é o valor teórico e V_E é o valor experimental.

Tabela 4.1: Resultados da otimização de geometria do composto de cobalto. Na segunda coluna, entre parênteses, estão as incertezas dos resultados experimentais. Na terceira e quarta colunas, os valores entre parênteses são relativos ao cálculo não polarizado.

Parâmetro de rede	Experimental (300 K)	Teórico (0 K)	Diferença (%)
a(Å)	7,4885(15)	7,62 (7,62)	1,8 (1,8)
b(Å)	13,275(3)	13,66 (13,43)	2,9 (1,2)
c(Å)	13,972(3)	14,36 (14,19)	2,8 (1,6)
Ângulo			
$\alpha(^{\circ})$	103,32(3)	101,13 (102,57)	-2,1 (-0,7)
$\beta(^{\circ})$	101,96(3)	102,01 (102,02)	0,1 (0,1)
$\gamma(^{\circ})$	104,01(3)	107,29 (106,23)	2,1 (3,2)

Analisando os dados da tabela 4.1, verificamos que há uma boa concordância entre os nossos resultados e os resultados experimentais. Os valores teóricos dos parâmetros de rede \underline{a} , \underline{b} e \underline{c} são ligeiramente superiores aos valores experimentais determinados por Souza *et al* [60]. Isso é verificado tanto nos cálculos com polarização de spin, quanto nos cálculos não polarizados. Esta é uma tendência de cálculos realizados com funcionais GGA [8], uma vez esse tipo de funcional tende superestimar os comprimentos das ligações químicas.

A diferença percentual máxima observada é de 1,8% na determinação do parâmetro \underline{a} no cálculo sem polarização de spin, e 2,9% para \underline{b} no cálculo polarizado. Na DFT, aceitam-se erros de até 5% na determinação do parâmetro de rede [8]. Os valores apresentados estão dentro desse limite.

Em relação aos ângulos, a maior diferença percentual é verificada na determinação do ângulo γ , 3,2% no cálculo não polarizado. No cálculo com polarização de spin, os ângulos γ e α apresentaram um erro percentual de 2,1% e -2,1%, respec-

tivamente.

Determinação do Acoplamento Magnético

Após a otimização estrutural, a próxima etapa consiste em calcular o acoplamento magnético entre o íon de cobalto e o radical nitronil-nitróxido. Para isso calculamos a energia total das configurações ferromagnética (F), antiferromagnética (AF) e não magnética (NM). O procedimento utilizado consiste em quebrar a simetria entre as densidades de *spin up* e *down*, impondo, na configuração inicial, uma magnetização não nula a alguns átomos do sistema. No nosso trabalho, os elementos escolhidos foram os átomos de transição presentes nos respectivos compostos. Caso a quebra de simetria não seja imposta na configuração inicial, o resultado final do cálculo será sempre não polarizado.

Tabela 4.2: Diferença de energia das configurações (NM), (F) e (AF) do composto de cobalto em relação à energia do estado antiferromagnético. Os valores estão apresentados em meV e cm^{-1} .

Configuração	Diferença de energia	
	(meV)	(cm^{-1})
NM	363,1	2941,11
F	1,4	11,34
AF	0,0	0,0

Os resultados teóricos mostram que a configuração de mínima energia do composto de cobalto é a configuração antiferromagnética. Na tabela 4.2, apresentamos as diferenças de energia das configurações não magnética, ferro e antiferro em relação à energia da configuração antiferromagnética, escolhida como referência.

A partir da configuração de menor energia, determinamos os valores teóricos dos comprimentos e ângulos de ligação para o complexo $[\text{Co(II)}(\text{Phtfac})_2(\text{NITpPy})_2]$. Na tabela 4.3, apresentamos os resultados teóricos com e sem polarização de spin e comparamos com os resultados experimentais de Souza *et al* [60].

Tabela 4.3: Comprimentos e ângulos de ligação do composto de cobalto. Na segunda coluna, entre parênteses, estão as incertezas dos resultados experimentais. Na terceira e quarta colunas, os valores entre parênteses são relativos ao cálculo não polarizado.

Comprimento de ligação (Å)	Experimental (300 K)	Teórico (0 K)	Diferença (%)
Co - O(6)	2,056(5)	2,12 (2,12)	3,1 (3,1)
Co - O(3)	2,076(5)	2,15 (2,14)	3,6 (3,1)
Co - N(13)	2,195(5)	2,20 (2,20)	0,2 (0,2)
N(20) - O(21)	1,264(7)	1,29 (1,28)	2,1 (1,3)
N(28) - O(29)	1,273(7)	1,29 (1,28)	1,3 (0,6)
C(19) - N(28)	1,334(8)	1,36 (1,36)	1,9 (1,9)
C(19) - N(20)	1,356(8)	1,36 (1,36)	0,3 (0,3)
Ângulo(°)			
O(6)-Co-N(13)	89,98(19)	90,15 (89,44)	0,2 (-0,6)
O(3)-Co-N(13)	88,60(18)	88,87 (90,87)	0,3 (2,5)
O(6)-Co-O(3)	88,7(2)	92,65 (94,35)	4,5 (6,4)

Os valores teóricos dos comprimentos de ligação estão em acordo com os valores experimentais de Souza *et al* [60]. A diferença percentual máxima observada é de 3,1% para os comprimentos Co-O(3) e Co-O(6) no cálculo sem polarização, e de 3,6% para Co-O(3) no cálculo polarizado.

Para os ângulos, temos que O(6)-Co-O(3) apresentou os maiores percentuais para

os dois tipos de cálculo, 6,4% no cálculo não polarizado e 4,5% no cálculo polarizado.

Nas figuras 4.6 e 4.7, apresentamos a densidade de magnetização para o composto de cobalto nas configurações ferro e antiferromagnética, respectivamente. As isosuperfícies são de $\pm 0,002\mu_{\beta}/\text{bohr}^3$. Nota-se, nos dois casos, que a densidade de magnetização está distribuída prioritariamente sobre os radicais e o íon de metálico. Verificamos também que, na configuração antiferromagnética, os átomos de carbono no centro dos radicais nitronil-nitróxido (C(19) e C(45)-ver tabela 4.4) possuem uma pequena magnetização ($0,10\mu_{\beta}$) como reportado na literatura [3, 54, 59, 68].

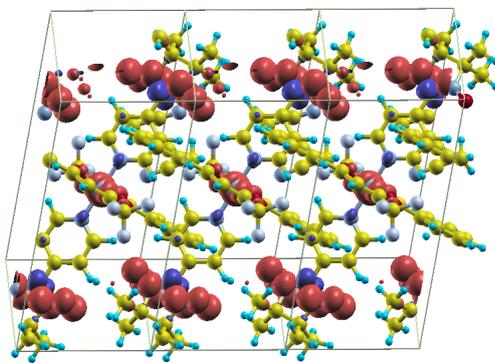


Figura 4.6: Densidade de magnetização para o complexo de cobalto na configuração ferromagnética para duas isosuperfícies de $\pm 0,002\mu_{\beta}/\text{bohr}^3$. A cor vermelha indica a densidade de magnetização positiva, enquanto a cor azul indica a densidade de magnetização negativa.

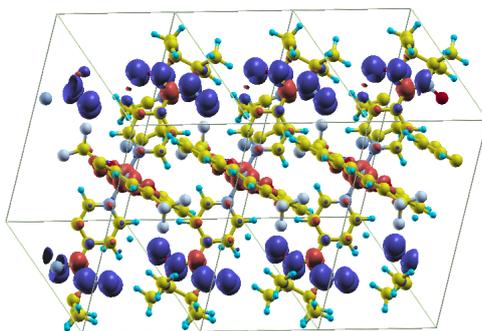


Figura 4.7: Densidade de magnetização para o complexo de cobalto na configuração antiferromagnética para duas isosuperfícies de $\pm 0,002\mu_B/\text{bohr}^3$.

Na tabela 4.4, apresentamos a magnetização do átomo de cobalto e dos átomos dos radicais nitronil-nitróxido do composto $[\text{Co}(\text{II})(\text{Phtfac})_2(\text{NITpPy})_2]$.

A soma das magnetizações dos átomos dos radicais é igual a $-0,99\mu_B$ e $-0,92\mu_B$, respectivamente, e a magnetização do cobalto é de $0,83\mu_B$. Estes valores de magnetização são compatíveis com o spin $1/2$ ($1,0\mu_B$). Além de confirmar a natureza antiferromagnética da interação, corrobora também com fato de a distribuição de magnetização estar concentrada prioritariamente nos radicais e no íon metálico.

Devido à delocalização de spin, a magnetização do cobalto ($0,83\mu_B$) é inferior ao momento magnético do íon isolado na configuração de spin baixo ($1,0\mu_B$). De fato, as figuras 4.6 e 4.7 mostram que os átomos de nitrogênio dos anéis piridínicos e alguns átomos dos ligantes Phtfac apresentam uma pequena magnetização. A tabela 4.5 apresenta os valores.

Tabela 4.4: Magnetização dos átomos do nitronil-nitróxido e do cobalto na configuração antiferromagnética.

Átomos	Magnetização (μ_B)
O(21)	-0,29
N(20)	-0,25
C(19)	0,10
N(28)	-0,26
O(29)	-0,29
Co	0,83
O(47)	-0,29
N(46)	-0,25
C(45)	0,10
N(66)	-0,26
O(67)	-0,28

Tabela 4.5: Magnetização dos átomos ligados ao cobalto.

Átomos	Magnetização (μ_B)
N(13)	0,01
N(13A)	0,01
O(6)	0,06
O(6A)	0,06
O(3)	0,01
O(3A)	0,01

Somando os valores da tabela 4.5 com o valor da magnetização do cobalto, encontramos $0,99\mu_B$, o que confirma a delocalização de spin do íon metálico.

A constante de acoplamento magnético entre o íon de cobalto e o radical nitronil-

nitróxido é dada pela expressão 3.9 com $\gamma = 1$, $S_r = S_M = 1/2$. Na tabela 4.6, apresentamos o nosso resultado e o resultado obtido por Souza *et al* [60]. A comparação entre o resultado experimental e o valor teórico apresenta uma boa concordância.

Tabela 4.6: Comparação entre valores obtidos para o acoplamento magnético do complexo $[\text{Co(II)}(\text{Phtfac})_2(\text{NITpPy})_2]$.

Referência	J	
	(meV)	(cm^{-1})
Souza <i>et al</i>	-0,5332	-4,3
Este trabalho	-0,7	-5,67

Como mostramos, a configuração de mínima energia é antiferromagnética. Fazendo uma análise cuidadosa da distribuição de magnetização dessa configuração (figura 4.7), verificamos que o acoplamento magnético não pode ser explicado através do mecanismo de polarização de spin. Portanto, para explicar os resultados, é fundamental considerar os orbitais magnéticos envolvidos no acoplamento [60].

Participam do acoplamento magnéticos os orbitais d_{z^2} do íon de cobalto e o SOMO (π^*) do radical. Se os efeitos da polarização de spin são desprezíveis, a constante de acoplamento do complexo $[\text{Co(II)}(\text{Phtfac})_2(\text{NITpPy})_2]$ pode ser escrita da seguinte forma [60, 61, 62]

$$J = J_{z^2, \pi^*}. \quad (4.1)$$

Como d_{z^2} e o SOMO (π^*) são não ortogonais, o acoplamento é antiferromagnético, isto é, $J < 0$.

4.3 Composto $[\text{Mn}(\text{II})(\text{Phtfac})_2(\text{NITpPy})_2]$

4.3.1 Estrutura Cristalina

O composto $[\text{Mn}(\text{II})(\text{Phtfac})_2(\text{NITpPy})_2]$ cristaliza-se no sistema triclinico ($P\bar{1}$) com os seguintes parâmetros de rede $a=6,9155(14)$ Å, $b=11,609(2)$ Å, $c=14,972(3)$ Å, $\alpha = 108,34(3)^\circ$, $\beta = 95,89(3)^\circ$ e $\gamma = 99,81(4)^\circ$ [60, 71]. A figura 4.8 mostra a estrutura do composto.

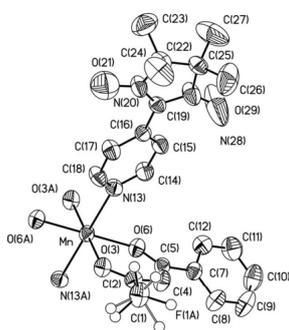


Figura 4.8: Estrutura do composto $[\text{Mn}(\text{II})(\text{Phtfac})_2(\text{NITpPy})_2]$. Figura extraída da referência [60].

Estruturalmente, o composto de manganês é similar ao composto de cobalto. Os ligantes Phtfac encontram-se também coordenados equatorialmente ao íon de manganês através de dois átomos de oxigênio. Os comprimentos de ligação Mn-O são $2,139(2)$ Å e $2,155(2)$ Å, respectivamente. Os átomos de nitrogênio do anel piridínico do grupo NITpPy estão ligados axialmente ao íon de manganês. O comprimento de ligações Mn-N(13) é igual a $2,349(3)$ Å. O ângulo diedro entre o anel piridínico e o grupo nitróxido é de $19,2^\circ$.

No composto $[\text{Mn}(\text{II})(\text{Phtfac})_2(\text{NITpPy})_2]$, também existem interações intermoleculares entre os grupos NO dos radicais nitronil-nitróxido de moléculas adjacentes, formando planos magnéticos [60, 71]. O comprimento desta ligação é $5,201$ Å.

4.3.2 Propriedades Magnéticas

A dependência de χT com a temperatura para o composto de manganês está representada na figura 4.9.

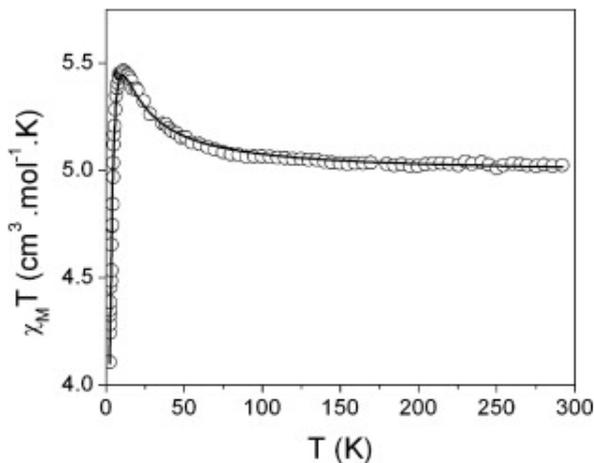


Figura 4.9: Dependência do produto χT em função da temperatura para o composto $[\text{Mn}(\text{II})(\text{Phtfac})_2(\text{NITpPy})_2]$. Extraído da referência [60]

Na região de alta temperatura, o valor de χT é $5,0 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, que está ligeiramente abaixo do valor esperado ($5,125 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$) para um íon de manganês isolado em um estado de oxidação +5, ou seja, $S = 5/2$, e dois radicais nitronil nitróxido com $S = 1/2$ para cada um e com $g=2$. À medida que a temperatura diminui, o produto χT cresce, atingindo um máximo ($5,45 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$) em 11 K, indicando a existência de interação ferromagnética entre o Mn(II) e os radicais nitronil-nitróxido. Abaixo de 11 K, χT decresce rapidamente para $4,1 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ devido às interações intermoleculares [60].

4.3.3 Resultados e Discussões

Otimização de Geometria

Utilizamos 36 Ry para a energia de corte e 360 Ry para a densidade de carga. A temperatura eletrônica é igual a 0,02 Ry. Realizamos cálculos com e sem polarização de spin.

Na tabela 4.7, apresentamos os resultados obtidos para os parâmetros de rede e para os ângulos do composto $[\text{Mn(II)}(\text{Phtfac})_2(\text{NITpPy})_2]$ e comparamos com os resultados experimentais de Souza *et al* [60].

A análise dos resultados da tabela 4.7 revela que há uma boa concordância entre os nossos resultados e os resultados experimentais. Os valores calculados para os parâmetros de rede e para os ângulos são compatíveis com os valores experimentais obtidos por Souza *et al* [60]. As diferenças percentuais máximas são 2,1% e 1,4% para o parâmetro a nos cálculos polarizado e não polarizado, respectivamente.

Em relação aos ângulos, constatamos uma diferença máxima de -1,8% para o ângulo α no cálculo com polarização de spin, e de 2,5% para γ no cálculo não polarizado.

Tabela 4.7: Resultados da otimização de geometria do o composto de manganês. Na segunda coluna, entre parênteses, estão as incertezas dos resultados experimentais. Na terceira e quarta colunas, os valores entre parênteses são relativos ao cálculo não polarizado.

Parâmetros de rede	Experimental (300 K)	Teórico (0 K)	Diferença (%)
a(Å)	6,9155(14)	7,06 (7.01)	2,1 (1,4)
b(Å)	11,609(2)	11,74 (11.74)	1,1 (1,1)
c(Å)	14,972(3)	15,06 (15,06)	0,6 (0,6)
Ângulo			
$\alpha(^{\circ})$	108,34(3)	106,33 (106,43)	-1,9 (-1,8)
$\beta(^{\circ})$	95,89(3)	97,44 (97,48)	1,6 (1,7)
$\gamma(^{\circ})$	98,81(3)	101,30 (100,15)	2,5 (1,4)

Determinação do Acoplamento Magnético

A determinação da constante de acoplamento magnético do composto de manganês $[\text{Mn(II)}(\text{Phtfac})_2(\text{NITpPy})_2]$ segue o procedimento descrito para o composto de cobalto $[\text{Co(II)}(\text{Phtfac})_2(\text{p-rad})_2]$.

Na tabela 4.8, apresentamos as diferenças de energia das configurações não magnética, ferro e antiferro em relação à energia da configuração ferromagnética, escolhida como referência. Os nossos resultados mostram que a configuração de mínima energia é a configuração ferromagnética.

Tabela 4.8: Diferença de energia das configurações (NM), (F) e (AF) do composto de manganês em relação à energia do estado ferromagnético.

Configuração	Diferença de energia	
	(meV)	(cm ⁻¹)
NM	905,8	7305,9
AF	2,7	21,8
F	0,0	0,0

Os comprimentos e ângulos de ligação para o complexo [Mn(II)(Phtfac)₂(NITpPy)₂], na configuração de mínima energia, estão na tabela 4.9.

Tabela 4.9: Comprimentos e ângulos de ligação do composto de manganês. Na segunda coluna, entre parênteses, estão as incertezas dos resultados experimentais. Na terceira e quarta colunas, os valores entre parênteses são relativos ao cálculo não polarizado.

Comprimento de ligação (Å)	Experimental (300 K)	Teórico (0 K)	Diferença (%)
Mn-O(6)	2,140(3)	2,13 (2,05)	-0,5 (-4,2)
Mn-O(3)	2,153(3)	2,15 (2,06)	-0,1 (-4,3)
Mn-N(13)	2,349(3)	2,33 (2,27)	-0,8 (-3,4)
N(20)-O(21)	1,294(6)	1,28 (1,28)	1,1 (-1,1)
N(28)-O(29)	1,262(6)	1,28 (1,28)	1,4 (1,4)
C(19)-N(28)	1,337(5)	1,36 (1,36)	1,7 (1,7)
C(19)-N(20)	1,303(5)	1,36 (1,36)	1,3 (4,4)
Ângulo(°)			
O(6)-Mn-N(13)	85,28(10)	89,17 (83,37)	4,6 (-2,2)
O(3)-Mn-N(13)	85,87(10)	86,37 (89,34)	0,6 (4,0)
O(6)-Mn-O(3)	85,28(10)	85,57 (88,04)	0,3 (3,2)

Esses valores são comparados com os resultados experimentais de Souza *et al* [60].

A diferença percentual máxima observada é de 4,4% para o comprimento C(19)-N(20) no cálculo sem polarização, e de 1,7% para C(19)-N(28) no cálculo polarizado. Em relação aos ângulos, temos 4,0 % para O(3)-Mn-N(13) no cálculo não polarizado, e 4,6% para O(6)-Mn-N(13) no cálculo com polarização de spin. Os valores teóricos estão em acordo com os resultados experimentais de Souza *et al* [60]

Nas figuras 4.10 e 4.11, apresentamos a densidade de magnetização para o composto de manganês nas configurações ferromagnética e antiferromagnética, respectivamente. As isosuperfícies são de $\pm 0,002\mu_{\beta}$ /bohr³. A densidade de magnetização também está distribuída prioritariamente sobre os radicais e o íon de metálico. Além disso, na configuração ferromagnética, os átomos de carbono no centro dos radicais nitronil-nitróxido (C(19 e C(87)-ver tabela 4.10) apresentam uma pequena magnetização negativa ($-0,10\mu_{\beta}$) como reportado na literatura [3, 54, 59, 68].

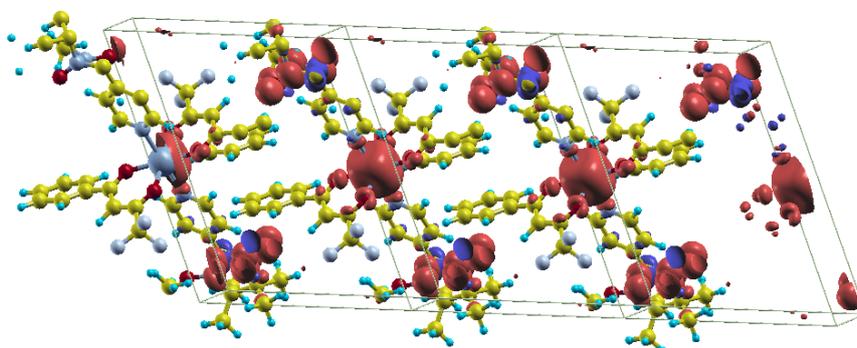


Figura 4.10: Densidade de magnetização para o complexo de manganês na configuração ferromagnética para duas isosuperfícies de $\pm 0,002\mu_{\beta}$ /bohr³.

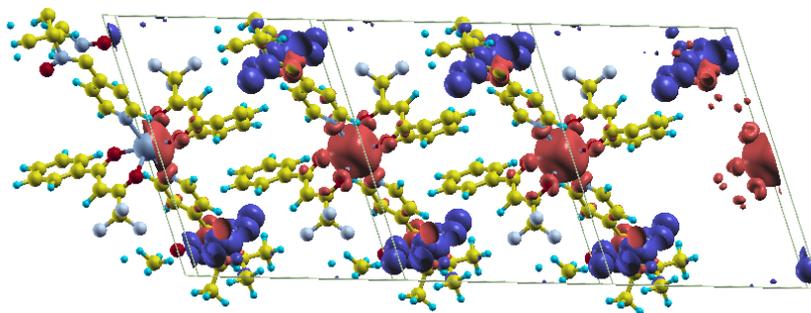


Figura 4.11: Densidade de magnetização para o complexo de manganês na configuração antiferromagnética para duas isosuperfícies de $\pm 0,002\mu_{\beta}/\text{bohr}^3$.

Na tabela 4.10, mostramos a magnetização do átomo de manganês e dos átomos dos radicais nitronil-nitróxido na configuração ferromagnética.

Tabela 4.10: Magnetização dos átomos dos radicais nitronil-nitróxido e do manganês na configuração ferromagnética.

Átomos	Magnetização (μ_{β})
O(29)	0,30
N(28)	0,25
C(19)	-0,10
N(20)	0,25
O(29)	0,31
Mn	4,69
O(109)	0,31
N(108)	0,25
C(87)	-0,10
N(88)	0,25
O(109)	0,31

A soma das magnetizações dos átomos dos radicais é igual a $1,01\mu_\beta$ e $1,02\mu_\beta$, respectivamente, e a magnetização do manganês é de $4,69\mu_\beta$. Os valores de magnetização dos radicais são compatíveis com o spin $1/2$ ($1,0\mu_\beta$), ao passo que a magnetização do Mn é compatível com o spin $5/2$ ($5,0\mu_\beta$). Desta forma, confirmamos a natureza ferromagnética da interação entre os radicais nitronil-nitróxido e o manganês.

Verifica-se também que a magnetização do manganês ($4,69\mu_\beta$) é inferior ao momento magnético do íon isolado na configuração de spin alto ($5,0\mu_\beta$) devido à delocalização de spin. De fato, as figuras 4.10 e 4.11 mostram que alguns átomos ligados ao manganês apresentam uma pequena magnetização. Esses átomos pertencem aos anéis piridínicos e aos ligantes Phtfac. Na tabela 4.11, apresentamos os valores.

Tabela 4.11: Magnetização dos átomos ligados ao manganês.

Átomos	Magnetização (μ_β)
N(13)	0,01
N(13A)	0,01
O(3)	0,03
O(3A)	0,03
O(6)	0,03
O(6A)	0,03

Somando os valores da tabela 4.11 com o valor da magnetização do manganês, encontramos $4,83\mu_\beta$, o que confirma a delocalização de spin do íon metálico.

A constante de acoplamento magnético entre o íon de manganês e o radical nitronil-nitróxido também é dada pela expressão 3.9 com $\gamma = 1$, $S_r = 1/2$ e $S_M = 5/2$. Na tabela 4.12, apresentamos o nosso resultado e o resultado obtido por Souza *et al* [60].

Tabela 4.12: Comparação entre valores obtidos para o acoplamento magnético do complexo $[\text{Mn(II)}(\text{Phtfac})_2(\text{NITpPy})_2]$.

Referência	J	
	(meV)	(cm^{-1})
Souza <i>et al</i>	0,37	3,0
Este trabalho	0,45	3,6

A comparação entre o nosso resultado e o resultado experimental apresentam uma boa concordância. Para esse composto, os resultados experimentais são completamente confirmados pelos cálculos teóricos.

A análise do mecanismo de acoplamento magnético do composto de manganês é similar àquela feita para o composto de cobalto. No caso do complexo $[\text{Mn(II)}(\text{Phtfac})_2(\text{NITpPy})_2]$, a constante de acoplamento do complexo pode ser decomposta como segue [62, 63]

$$J = \frac{1}{5}(J_{x^2-y^2,\pi^*} + J_{z^2,\pi^*} + J_{xz,\pi^*} + J_{yz,\pi^*} + J_{xy,\pi^*}), \quad (4.2)$$

onde x^2-y^2 , z^2 , xz , yz e xy são os orbitais magnéticos do íon de manganês que participam do acoplamento. Em 4.2, os termos $J_{x^2-y^2,\pi^*}$ e J_{z^2,π^*} são antiferromagnéticos, enquanto J_{xz,π^*} , J_{yz,π^*} e J_{xy,π^*} são ferromagnéticos [60].

As contribuições antiferromagnéticas são pequenas, de modo que são superadas pelas termos ferromagnéticos, justificando assim o valor de J .

Capítulo 5

Complexos com o Radical Nitronil Nitróxido - Parte II

5.1 Introdução

Neste capítulo, apresentaremos um estudo de primeiros princípios das propriedades magnéticas dos compostos $[M(II)(NITmPy)_2(DMSO)_2]$ [$M = Cu, Ni, Co$], onde NITmPy é 2-(3'-pyridyl)-4,4,5,5-tetrametilimidazolina-1-oxyl-3-óxido. Aqui também faremos uso da teoria do funcional da densidade para calcular a energia total dos sistemas e para determinar a configuração de mínima energia. A partir desses resultados, determinamos as constantes de acoplamento magnético dos compostos, além da densidade de magnetização dos sistemas.

Como feito no capítulo anterior, antes de apresentar e discutir nossos resultados, faremos um resumo dos principais resultados experimentais encontrados na literatura sobre os compostos.

5.2 Composto [Cu(II)(NITmPy)₂(DMSO)₂]

5.2.1 Estrutura Cristalina

O composto [Cu(II)(NITmPy)₂(DMSO)₂] cristaliza-se no sistema triclinico ($P\bar{1}$) com os seguintes parâmetros de rede $a=7,256(3)$ Å, $b=10,411(4)$ Å, $c=12,351(4)$ Å, $\alpha = 96,707(6)^\circ$, $\beta = 103,566(6)^\circ$ e $\gamma = 92,224(6)^\circ$ [72]. Nas figuras 5.1 e 5.2, apresentamos a molécula do composto de cobre.

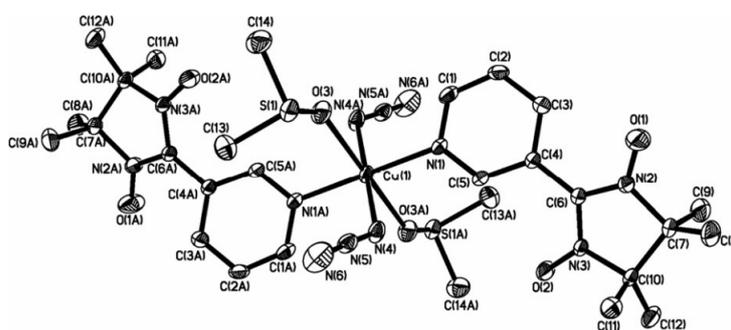


Figura 5.1: Identificação dos átomos da molécula do composto de cobre. Figura extraída da referência [72]

O composto [Cu(II)(NITmPy)₂(DMSO)₂] é centrosimétrico com os ligantes NITmPy coordenados ao íon de cobre através dos átomos de nitrogênio do anel piridínico (N(1), N(1A)). Ele está coordenado também a duas moléculas de DMSO através do oxigênios O(3) e O(3A) e a dois grupos azida através dos nitrogênios N(4) e N(4A). Os valores dos comprimentos de ligação são os seguintes: Cu(1)-N(1), Cu(1)-N(1A) é 2,040(2) Å, Cu(1)-O(3), Cu(1)-O(3A) é 2,454(2) e Cu(1)-N(4), Cu(1)-N(4A) é 1,994(2). O ângulo diedro entre o anel piridínico e o radical é de 28,6°. A menor distância entre grupos NO de moléculas adjacentes é 4,044 Å, e o comprimento de ligação NO-C é de 3,357 Å.

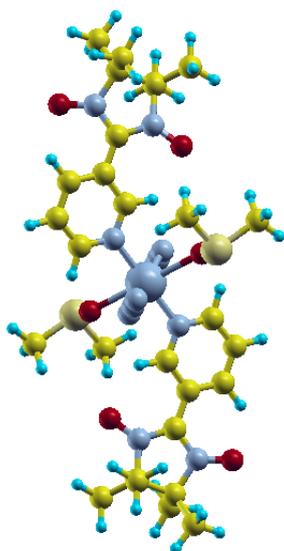


Figura 5.2: Molécula do complexo metálico $[\text{Cu}(\text{NITmPy})_2(\text{DMSO})_2]$.

A figura 5.3 mostra a disposição das moléculas no composto de cobre. O complexo $[\text{Cu}(\text{II})(\text{NITmPy})_2(\text{DMSO})_2]$ apresenta três tipos de interação magnética: a interação entre o íon de cobre e o radical NITmPy, o acoplamento magnético entre radicais NITmPy vizinhos através da ligação NO-C (C(3)-O'(2)) e a interação (não indicada na figura) entre radicais NITmPy vizinhos através dos grupos NO (O'(2)-N(2)). Segundo Yun-He *Xu et al* [72], a interação entre os grupos NO do radical NITmPy deve ser uma interação antiferromagnética fraca devido a grande distância de separação (4,044 Å), e a interação entre NITmPy vizinhos através da ligação NO-C (3,357 Å) também deve ser fraca, porém ferromagnética. Portanto, essas interações são relevantes na região de baixa temperatura. Desta forma, Yun-He *Xu et al* ajustaram os dados experimentais considerando a interação de troca entre o íon de cobre e o radical como a interação principal, além disso descreveram o comportamento magnético, em baixa temperatura, através da aproximação de campo médio.

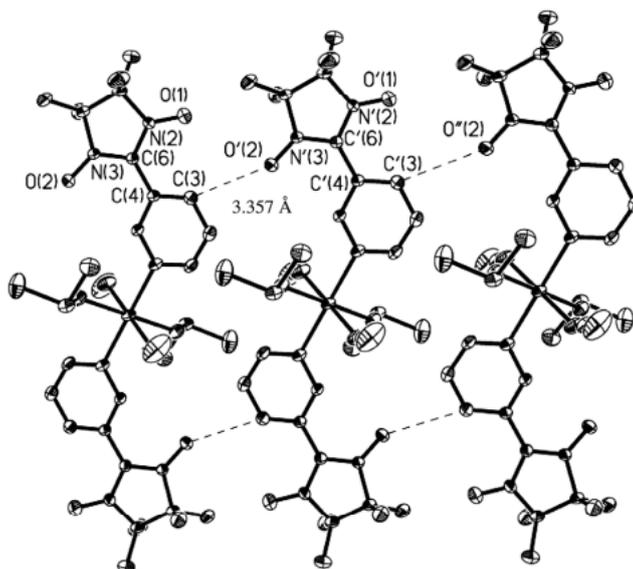


Figura 5.3: Disposição da moléculas no composto $[\text{Cu}(\text{NITmPy})_2(\text{DMSO})_2]$. Figura extraída da referência [72]

5.2.2 Propriedades Magnéticas

A dependência do inverso da susceptibilidade molar χ_M^{-1} com a temperatura para o composto $[\text{Cu}(\text{II})(\text{NITmPy})_2(\text{DMSO})_2]$, medida sob um campo magnético de 2000 G, na faixa de temperatura de 1.8 - 300 K, está representada na figura 5.4.

Na região de alta temperatura, o comportamento da susceptibilidade é do tipo Curie-Weiss. O valor do momento magnético efetivo é de $2,91\mu_B$, que está ligeiramente abaixo do valor teórico esperado ($3,0\mu_B$), o qual corresponde a três spins iguais a $1/2$ não acoplados magneticamente com $g=2$. No caso do composto $[\text{Cu}(\text{II})(\text{NITmPy})_2(\text{DMSO})_2]$, temos um íon de cobre ($S=1/2$) e dois radicais nitronil-nitróxido ($S=1$). As constantes de Curie(C) e Weiss(Θ) valem $1,08 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ e $4,31 \text{ K}$, respectivamente. O valor positivo da temperatura de Weiss indica a existência de interação ferromagnética no composto entre o íon de cobre e os radicais nitronil-nitróxido [72].

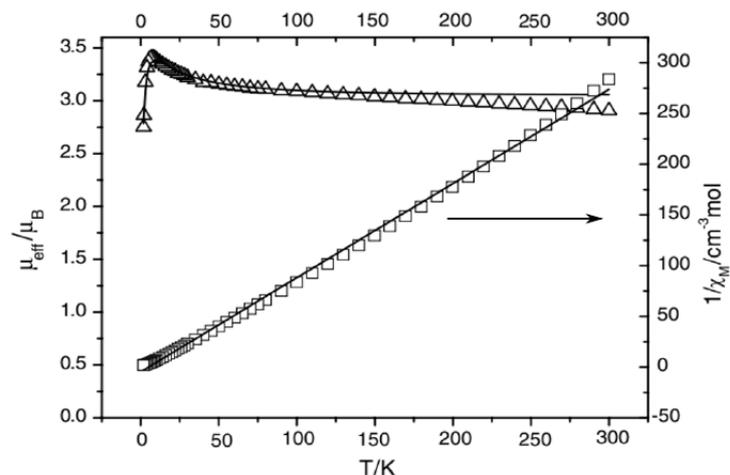


Figura 5.4: Dependência de χ_M^{-1} em função da temperatura para o complexo $[\text{Cu(II)(NITmPy)}_2(\text{DMSO})_2]$. A escala referente ao inverso da susceptibilidade molar se encontra à direita do gráfico. Figura adaptada da referência [72].

5.2.3 Resultados e Discussões

Otimização de Geometria

Para a energia de corte utilizamos 32 Ry e 256 Ry para a densidade de carga. A temperatura eletrônica é igual a 0,01 Ry.

Na tabela 5.1, apresentamos os resultados obtidos para os parâmetros de rede e para os ângulos do composto $[\text{Cu(II)(NITmPy)}_2(\text{DMSO})_2]$ e comparamos com os resultados experimentais de Yun-He Xu *et al* [72]. Para esse sistema, também realizamos cálculos com e sem polarização de spin.

Os valores calculados para os parâmetros de rede são compatíveis com os valores experimentais obtidos por Yun-He Xu *et al* [72]. A diferença percentual máxima observada na determinação dos parâmetros de rede é de 2,0 % para o parâmetro \underline{c} no cálculo sem polarização de spin, e de 3,5 % para \underline{b} no cálculo com polarização de spin. Para os ângulos, as maiores diferenças foram de 1,9 % para α nos dois tipos

de cálculos.

Tabela 5.1: Resultados da otimização geometria do composto de cobre. Na segunda coluna, entre parênteses, estão as incertezas dos resultados experimentais. Na terceira e quarta colunas, os valores entre parênteses correspondem ao cálculo sem polarização de spin.

Parâmetro de rede	Experimental (300 K)	Teórico (0 K)	Diferença (%)
a(Å)	7,256(3)	7,63 (7,34)	3,4 (1,2)
b(Å)	10,411(4)	10,77 (10,53)	3,5 (1,1)
c(Å)	12,351(4)	12,71 (12,60)	2,9 (2,0)
Ângulo			
$\alpha(^{\circ})$	96,707(6)	98,59 (98,55)	1,9 (1,9)
$\beta(^{\circ})$	103,566(6)	105,24 (105,40)	1,6 (1,8)
$\gamma(^{\circ})$	92,224(6)	90,49 (91,54)	-0,8 (-0,7)

Determinação do Acoplamento Magnético

Na tabela 5.2, apresentamos as diferenças de energia das configurações não magnética, ferromagnética e antiferromagnética em relação à energia da configuração ferromagnética, escolhida como referência. Nosso cálculo mostra que a configuração de mínima energia é a configuração ferromagnética.

Tabela 5.2: Diferença de energia das configurações (NM), (F) e (AF) do composto de cobre em relação à energia do estado ferromagnético.

Configuração	Diferença de energia	
	(meV)	(cm ⁻¹)
NM	790,2	6373,5
AF	4,1	33,1
F	0,0	0,0

Determinamos os valores teóricos dos comprimentos e ângulos de ligação para o complexo $[\text{Cu(II)}(\text{NITmPy})_2(\text{DMSO})_2]$ a partir da configuração de mínima energia. Na tabela 5.3, apresentamos esses resultados e comparamos com os resultados experimentais de Yun-He Xu *et al* [72].

Tabela 5.3: Comprimentos e ângulos de ligação do composto de cobre. Na segunda coluna, entre parênteses, estão as incertezas dos resultados experimentais. Na terceira e quarta colunas, os valores entre parênteses são relativos ao cálculo não polarizado.

Comprimento de ligação(Å)	Experimental (300 K)	Teórico (0 K)	Diferença (%)
Cu(1) - N(4)	1,997(2)	2,04 (2,07)	2,2 (3,7)
Cu(1) - N(1)	2,040(2)	2,06 (2,06)	1,0 (1,0)
O(1) - N(2)	1,278(3)	1,28 (1,27)	0,2 (-0,6)
Cu(1) - O(3)	2,454	2,55 (2,54)	3,9 (3,5)
O(2) - N(3)	1,277(2)	1,28 (1,28)	0,2 (0,2)
Ângulo(°)			
N(4) - Cu(1) - N(1)	88,31(8)	88,98 (88,82)	0,8 (0,6)
O(1) - N(2) - C(6)	126,8(2)	127,3 (127,1)	0,4 (0,2)
C(6) - N(2) - C(7)	112,0(2)	111,3 (111,1)	-0,6 (-0,8)
O(2) - N(3) - C(10)	122,4(2)	122,1 (122,1)	-0,2 (-0,2)
O(3) - S(1) - C(13)	107,2(1)	107,3 (107,2)	0,1 (0,0)
O(3) - S(1) - C(14)	105,2(1)	106,1 (106,0)	0,9 (0,8)
O(1) - N(2) - C(7)	121,1(2)	121,2 (121,6)	0,1 (0,4)
O(2) - N(3) - C(6)	126,3(2)	126,8 (126,7)	0,4 (0,3)
C(6) - N(3) - C(10)	111,0(2)	110,8 (110,8)	-0,2 (-0,2)
C(1) - N(1) - C(5)	117,8(2)	119,6 (119,7)	1,5 (1,6)

A diferença percentual máxima observada é de 3,7% para o comprimento Cu(1)-N(4) no cálculo sem polarização, e de 3,9% para Cu(1)-O(3) no cálculo polarizado.

Para os ângulos, temos que C(1)-N(1)-C(5) apresentou os maiores percentuais para os dois tipos de cálculo, 1,6% no cálculo não polarizado, 1,5% para o polarizado. Esses valores estão em acordo com os valores experimentais de Yun-He- Xu *et al* [72].

Nas figuras 5.5 e 5.6, apresentamos a densidade de magnetização para o composto de cobre nas configurações ferromagnética e antiferromagnética, respectivamente. As isosuperfícies são de $\pm 0,002\mu_{\beta}/\text{bohr}^3$.

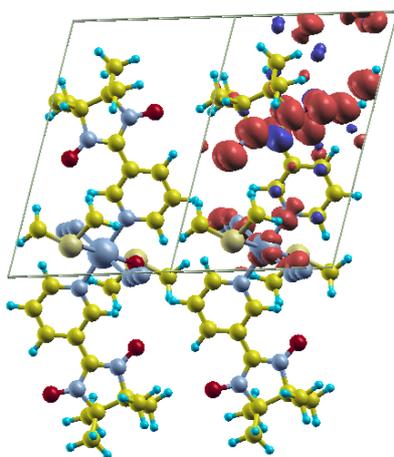


Figura 5.5: Densidade de magnetização para o complexo de cobre na configuração ferromagnética para duas isosuperfícies de $\pm 0,002\mu_{\beta}/\text{bohr}^3$.

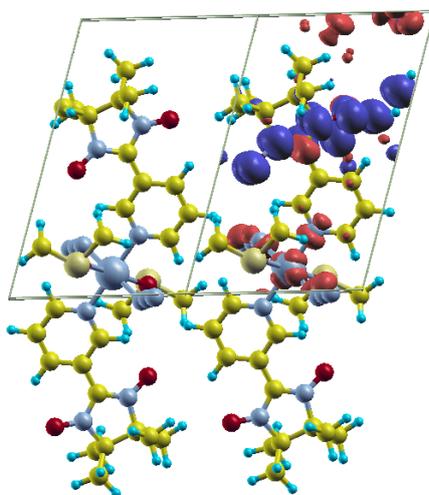


Figura 5.6: Densidade de magnetização para o complexo de cobre na configuração antiferromagnética para duas isosuperfícies de $\pm 0,002\mu_{\beta}/\text{bohr}^3$.

Como já foi mencionado no capítulo anterior, a densidade de magnetização está distribuída majoritariamente sobre os radicais e o íon metálico.

Tabela 5.4: Magnetização dos átomos do nitronil-nitróxido e do cobre.

Átomos	Magnetização (μ_{β})
O(1)	0,30
N(2)	0,25
C(6)	-0,11
N(3)	0,26
O(2)	0,31
Cu(1)	0,54
O(1A)	0,30
N(2A)	0,25
C(6A)	-0,11
N(3A)	0,26
O(2A)	0,31

No caso do composto de cobre, há também uma pequena magnetização negativa ($-0,11\mu_\beta$) sobre os átomos de carbono dos radicais.

Na tabela 5.4, apresentamos a magnetização do átomo de cobre e dos átomos dos radicais do composto $[\text{Cu(II)(NITmPy)}_2(\text{DMSO})_2]$.

A soma das magnetizações dos átomos dos radicais é igual a $1,01\mu_\beta$, e a magnetização do íon de cobre é $0,54\mu_\beta$, esses valores correspondem a $S=1/2$ ($1,0\mu_\beta$) para os dois centros magnéticos, confirmando a interação ferromagnética entre eles.

Podemos verificar também que a magnetização do íon de cobre no composto ($0,54\mu_\beta$) é inferior ao momento magnético do íon isolado ($1,0\mu_\beta$) devido à delocalização de spin. De fato, percebemos nas figuras 5.5 e 5.6 que os átomos ligados ao cobre apresentam uma pequena magnetização. Esses átomos pertencem aos anéis piridínicos e aos grupos azidas. A tabela 5.5 apresenta os valores.

Tabela 5.5: Magnetização dos átomos ligados ao cobre.

Átomos	Magnetização (μ_β)
N(1)	0,09
N(1A)	0,09
N(4)	0,06
N(5)	-0,01
N(6)	0,10
N(4A)	0,06
N(5A)	-0,01
N(6A)	0,10

Somando os valores da tabela 5.5 com o valor da magnetização do cobre, encontramos $1,02\mu_\beta$, o que confirma a delocalização de spin do íon metálico.

A constante de acoplamento magnético entre o íon de cobre e o radical nitronil-nitróxido é dada pela expressão 3.9 com $\gamma = 2$ e $S_r = S_M = 1/2$. Na tabela 5.6,

apresentamos o nosso resultado e o resultado obtido por Yun-He Xu *et al* [72]. A comparação entre as duas técnicas mostra que há uma boa concordância entre elas.

Tabela 5.6: Comparação entre os valores obtidos para o acoplamento magnético do complexo $[\text{Cu(II)}(\text{NITmPy})_2(\text{DMSO})_2]$.

Referência	J	
	(meV)	(cm^{-1})
Yun-He Xu <i>et al</i>	0,92	7,43
Este trabalho	1,02	8,3

Embora Yun-He- Xu *et al* não tenham apresentado nem cálculos teóricos e nem resultados experimentais sobre a distribuição de magnetização no composto de cobre, eles afirmam que o mecanismo de acoplamento magnético entre o íon de cobre e o radical nitroni-nitróxido pode ser entendido através do mecanismo de polarização de spin [72], ver figura 5.7.

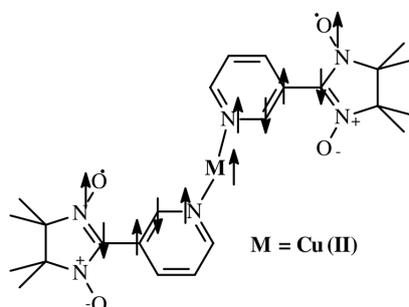


Figura 5.7: Mecanismo de polarização de spin para o complexo de cobre. Figura extraída de referência [72].

De fato, os nossos resultados teóricos confirmam que o acoplamento magnético é explicado pelo mecanismo de polarização de spin. Como pode ser verificado, a

distribuição de magnetização do complexo de cobre, na configuração ferromagnética (figura 5.5), reproduz o conteúdo da figura 5.7.

5.3 Composto $[\text{Ni(II)}(\text{NITmPy})_2(\text{DMSO})_2]$

5.3.1 Estrutura Cristalina

O composto $[\text{Ni(II)}(\text{NITmPy})_2(\text{DMSO})_2]$ cristaliza-se no sistema triclinico ($P\bar{1}$) com os seguintes parâmetros de rede $a=7,2943(15)$ Å, $b=10,154(2)$ Å, $c=12,626(3)$ Å, $\alpha = 99,127(3)^\circ$, $\beta = 103,555(3)^\circ$ e $\gamma = 92,262(3)^\circ$ [72]. O composto de níquel possui a mesma estrutura do composto de cobre, ou seja, são compostos isoestruturais.

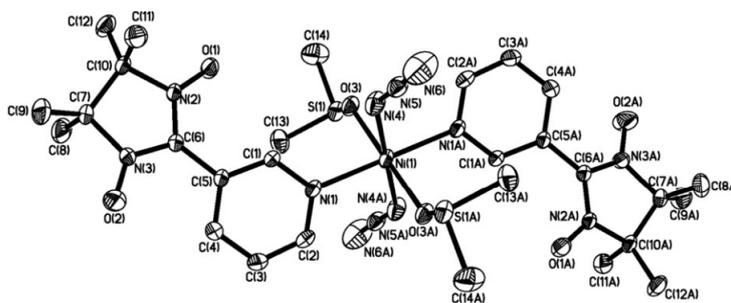


Figura 5.8: Identificação dos átomos do composto $[\text{Ni}(\text{NITmPy})_2(\text{DMSO})_2]$. Figura extraída da referência [72].

O íon metálico está situado no centro de inversão de um octaedro distorcido e está ligado ao anel piridínico através dos nitrogênios N(1) e N(1A), como mostra a figura 5.8. Ele também está coordenado a duas moléculas de DMSO através do oxigênios O(3) e O(3A) e a dois grupos azida através dos nitrogênios N(4) e N(4A). Os valores dos comprimentos de ligação são os seguintes: Ni(1)-N(1), Ni(1)-N(1A) é 2,103(2) Å, Ni(1)-O(3), Ni(1)-O(3A) é 2,103(2) e Ni(1)-Ni(4), Ni(1)-N(4A) é 2,067(2). O ângulo diedro entre o anel piridínico e o radical é de 27,5°. A menor distância entre

grupos NO de moléculas adjacentes é 4,102 Å, e o comprimento de ligação NO-C é de 3,395 Å.

5.3.2 Propriedades Magnéticas

A dependência do inverso da susceptibilidade molar χ_M^{-1} com a temperatura para o composto $[\text{Ni(II)(NITmPy)}_2(\text{DMSO})_2]$, medida sob um campo magnético de 2000 G, na faixa de temperatura de 1.8 - 300 K, está representada na figura 5.9.

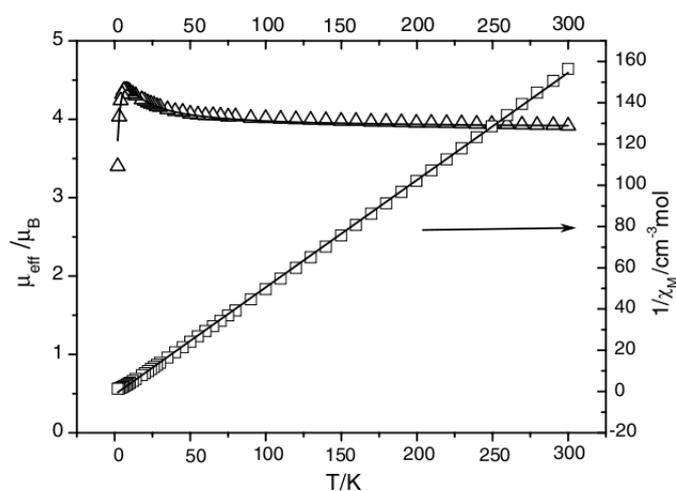


Figura 5.9: Dependência de χ_M^{-1} em função da temperatura para o complexo $[\text{Ni(II)(NITmPy)}_2(\text{DMSO})_2]$. A escala de χ_M^{-1} está a direita do gráfico. Figura adaptada da referência [72].

Na região de alta temperatura, o comportamento da susceptibilidade é do tipo Curie-Weiss. O valor do momento magnético efetivo é de $3,92\mu_B$, que está ligeiramente acima do valor teórico esperado ($3,79\mu_B$), o qual corresponde a um spin igual a 1 e dois spins iguais a 1/2 não acoplados magneticamente com $g=2$. No caso do composto $[\text{Ni(II)(NITmPy)}_2(\text{DMSO})_2]$, temos um íon de níquel ($S=1$) e dois radicais nitronil-nitróxido com $S=1/2$ para cada um. As constantes de Curie(C) e Weiss(Θ)

valem $1,92 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ e $2,85 \text{ K}$, respectivamente. O valor positivo da temperatura de Weiss indica a existência de interação ferromagnética no composto entre o íon de níquel e os radicais nitronil-nitróxido [72].

5.3.3 Resultados e Discussões

Otimização de Geometria

A otimização de geometria do composto de níquel foi realizada com a energia de corte de 40 Ry e de 320 Ry para a densidade de carga. A temperatura eletrônica é igual a 0,001 Ry.

Tabela 5.7: Resultados da otimização de geometria do composto de níquel. Na segunda coluna, entre parênteses, estão as incertezas dos resultados experimentais. Na terceira e quarta colunas, os valores entre parênteses são relativos ao cálculo não polarizado.

	Experimental (300 K)	Teórico (0 K)	Diferença (%)
a(Å)	7,2943(15)	7,41 (7,37)	1,6 (1,0)
b(Å)	10,154(2)	10,60 (10,31)	4,4 (1,5)
c(Å)	12,626(3)	12,64 (12,63)	0,1 (0,1)
Ângulo			
$\alpha(^{\circ})$	99,127(3)	96,99 (98,82)	-2,2 (-0,3)
$\beta(^{\circ})$	103,555(3)	104,14 (104,19)	0,6 (0,6)
$\gamma(^{\circ})$	93,262(3)	89,27 (94,86)	-4,2 (1,8)

Os resultados teóricos dos ângulos e parâmetros de rede para o composto de níquel obtidos com cálculos com e sem polarização de spin, estão na tabela 5.7. Os valores calculados para os parâmetros de rede são compatíveis com os valores

experimentais obtidos por Yun-He Xu *et al* [72]. A diferença percentual máxima observada na determinação dos parâmetros de rede é de 1,5% e 4,4% para o parâmetro \underline{b} nos cálculos sem e com polarização de spin. Para os ângulos, as maiores diferenças foram de -4,2% e 1,8% para γ nos dois tipos de cálculos.

Determinação do Acoplamento Magnético

Na tabela 5.8, apresentamos as diferenças de energia das configurações não magnética, ferromagnética e antiferromagnética em relação à energia da configuração ferromagnética, escolhida como referência. A configuração de mínima energia é a configuração ferromagnética.

Tabela 5.8: Diferença de energia das configurações (NM), (F) e (AF) do composto de cobre em relação à energia do estado ferromagnético.

Configuração	Diferença de energia	
	(meV)	(cm ⁻¹)
NM	515,4	4157,1
AF	2,7	21,8
F	0,0	0,0

A partir da configuração de menor energia, determinamos os valores teóricos dos comprimentos e ângulos de ligação para o complexo [Ni(II)(NITmPy)₂(DMSO)₂]. Na tabela 5.9, apresentamos esses resultados e comparamos com os resultados experimentais de Yun-He Xu *et al* [72].

Tabela 5.9: Comprimentos e ângulos de ligação do composto de níquel. Na segunda coluna, entre parênteses, estão as incertezas dos resultados experimentais. Na terceira e quarta colunas, os valores entre parênteses são relativos ao cálculo não polarizado.

Comprimento de ligação(Å)	Experimental (300 k)	Teórico (0 k)	Diferença (%)
Ni(1) - N(4)	2,067(2)	2,08 (2,07)	0,6 (0,1)
Ni(1) - N(1)	2,103(2)	2,14 (2,11)	1,8 (0,3)
O(2) - N(3)	1,271(3)	1,28 (1,28)	0,7 (0,7)
Ni(1) - O(3)	2,103(2)	2,13 (2,12)	1,3 (0,8)
O(1) - N(2)	1,275(2)	1,28 (1,28)	0,6 (0,4)
Ângulo(°)			
N(4) - Ni(1) - O(3)	84,33(8)	84,74 (85,99)	0,5 (2,0)
N(4) - Ni(1) - N(1)	87,94(9)	88,45 (88,92)	0,6 (1,1)
O(1) - N(2) - C(6)	126,8(2)	126,8 (126,8)	0,0 (0,0)
C(6) - N(2) - C(10)	110,7(2)	110,0 (110,8)	-0,6 (0,1)
O(2) - N(3) - C(7)	121,4(2)	121,5 (121,7)	0,1 (0,2)
N(4A) - Ni(1) - N(1)	92,06(9)	91,59 (91,05)	-0,5 (-1,1)
O(3) - Ni(1) - N(1)	88,67(7)	87,66 (91,94)	-1,1 (-3,7)
O(1) - N(2) - C(10)	122,3(2)	121,5 (121,7)	-0,7 (-0,5)
O(2) - N(3) - C(6)	127,0(2)	126,8 (127,3)	-0,2 (0,2)
C(6) - N(3) - C(7)	111,6(2)	111,0 (110,8)	-0,5 (0,2)

A diferença percentual máxima observada é de 0,8% para o comprimento Ni(1)-O(3) no cálculo sem polarização, e de 1,8% para a Ni(1)-N(1) no cálculo polarizado. Para os ângulos, temos que O(3)-Ni(1)-N(1) apresentou os maiores percentuais para os dois tipos de cálculo, -3,7% no cálculo não polarizado, -1,1% para o polarizado. Esses valores estão em acordo com os valores experimentais de Yun-He- Xu *et al* [72].

As densidade de magnetização para o composto de níquel, nas configurações ferromagnética e antiferromagnética, estão nas figuras 5.10 e 5.11. As isosuperfícies são de $\pm 0,002\mu_{\beta}/\text{bohr}^3$.

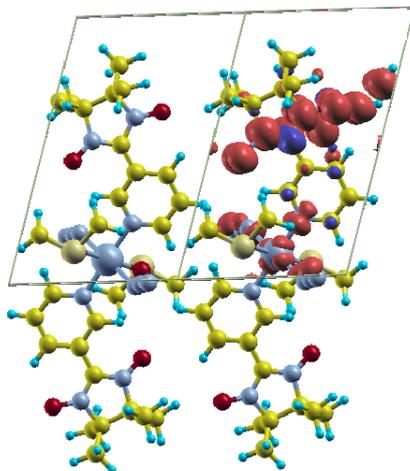


Figura 5.10: Densidade de magnetização para o complexo de níquel na configuração ferromagnética para duas isosuperfícies de $\pm 0,002\mu_{\beta}/\text{bohr}^3$.

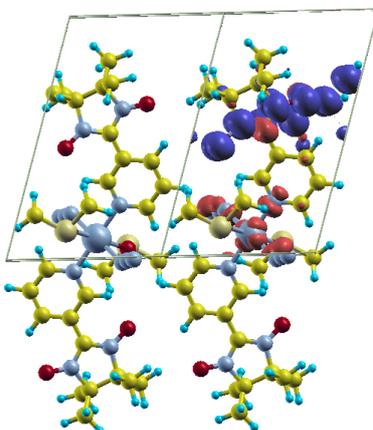


Figura 5.11: Densidade de magnetização para o complexo de níquel na configuração antiferromagnética para duas isosuperfícies de $\pm 0,002\mu_{\beta}/\text{bohr}^3$.

As características das distribuições de magnetização do composto de níquel são similares às distribuições do composto de cobre.

Na tabela 5.10 apresentamos a magnetização do átomo de níquel e dos átomos do radical do composto $[\text{Ni(II)(NITmPy)}_2(\text{DMSO})_2]$.

Tabela 5.10: Magnetização dos átomos do nitronil-nitróxido e do níquel.

Átomos	Magnetização (μ_β)
O(1)	0,30
N(2)	0,25
C(6)	-0,11
N(3)	0,26
O(2)	0,31
Ni(1)	1,50
O(1A)	0,30
N(2A)	0,25
C(6A)	-0,11
N(3A)	0,26
O(2A)	0,32

A soma das magnetizações dos átomos dos radicais é igual a $1,01\mu_\beta$ e $1,02\mu_\beta$, e a magnetização do níquel é de $1,50\mu_\beta$, que correspondem aos spins $1/2$ e 1 , respectivamente. Isso mostra que a interação é ferromagnética, e confirma que a distribuição de magnetização está concentrada prioritariamente sobre os radicais e o íon metálico.

Verifica-se também que a magnetização do níquel ($1,50\mu_\beta$) é inferior ao momento magnético do íon isolado na configuração de spin alto ($2,0\mu_\beta$) devido à delocalização de spin. De fato, as figuras 5.10 e 5.11 mostram que os átomos ligados ao níquel apresentam uma pequena magnetização. Esses átomos pertencem aos anéis piridínicos, aos grupos azidas e as moléculas de DMSO. A tabela 5.11 apresenta os valores

obtidos.

Tabela 5.11: Magnetização dos átomos ligados ao níquel.

Átomos	Magnetização (μ_β)
N(1)	0,08
N(1A)	0,08
N(4)	0,04
N(6)	0,07
N(4A)	0,04
N(6A)	0,07
O(3)	0,05
O(3A)	0,05

Somando os valores da tabela 5.11 com o valor da magnetização do níquel, encontramos $1,98\mu_\beta$, o que confirma a delocalização de spin do íon metálico.

A constante de acoplamento magnético entre o íon de níquel e o radical nitronil-nitróxido também é dada pela expressão 3.9 com $\gamma = 2$, $S_r = 1/2$ e $S_M = 2$. Na tabela 5.12, apresentamos o nosso resultado e o resultado obtido por Yun-He Xu *et al* [72]. Para o composto $[\text{Ni(II)(NITmPy)}_2(\text{DMSO})_2]$, existe também uma boa concordância entre os valores teórico e experimental.

Tabela 5.12: Comparação entre os valores obtidos para o acoplamento magnético do complexo $[\text{Ni(II)(NITmPy)}_2(\text{DMSO})_2]$.

Referência	J	
	(meV)	(cm^{-1})
Yun-He Xu <i>et al</i>	0,447	3,61
Este trabalho	0,452	3,6

Além disso, o acoplamento magnético é devido ao mecanismo de polarização de spin como no composto de cobre. Para constatar essa afirmativa, basta comparar a densidade de magnetização na configuração ferromagnética (Figura 5.10) com a figura 5.7.

5.4 Composto [Co(II)(NITmPy)₂(DMSO)₂]

5.4.1 Estrutura Cristalina

O composto [Co(II)(NITmPy)₂(DMSO)₂] cristaliza-se no sistema triclinico ($P\bar{1}$) com os seguintes parâmetros de rede $a=7,2848(14)$ Å, $b=10,2105(19)$ Å, $c=12,662(2)$ Å, $\alpha = 98,782(3)^\circ$, $\beta = 103,104(3)^\circ$ e $\gamma = 93,590(3)^\circ$ [72].

O composto de cobalto também possui a mesma estrutura dos compostos anteriores. Para identificar os átomos do composto de cobalto, consultar a figura 5.8, lembrando apenas em substituir o átomo de níquel pelo de cobalto.

O íon de cobalto está situado no centro de inversão de um octaedro distorcido e está ligado ao anel piridínico através dos nitrogênios N(1) e N(1A). Ele também está coordenado a duas moléculas de DMSO através do oxigênios O(3) e O(3A) e a dois grupos azida através dos nitrogênios N(4) e N(4A). Os valores dos comprimentos de ligação são os seguintes: Ni(1)-N(1), Ni(1)-N(1A) é 2,159(2) Å, N(1)-O(3), N(1)-O(3A) é 2,403(2) e N(1)-N(4), N(1)-N(4A) é 2,084(2). O ângulo diedro entre o anel piridínico e o radical é de 28,2°. A menor distância entre grupos NO de moléculas adjacentes é 4,144 Å, e o comprimento de ligação NO-C é de 3,380 Å.

5.4.2 Propriedades Magnéticas

A dependência do inverso da susceptibilidade molar χ_M^{-1} com a temperatura para o composto [Co(II)(NITmPy)₂(DMSO)₂], medida sob um campo magnético de 2000

G, na faixa de temperatura de 1.8 - 300 K, está representada na figura 5.12.

Na região de alta temperatura, o comportamento da susceptibilidade é do tipo Curie-Weiss. O valor do momento magnético efetivo é de $5,57\mu_B$, que está acima do valor teórico esperado ($4,58\mu_B$), o qual corresponde a um spin igual a $3/2$ e dois spins iguais a $1/2$ não acoplados magneticamente com $g=2$.

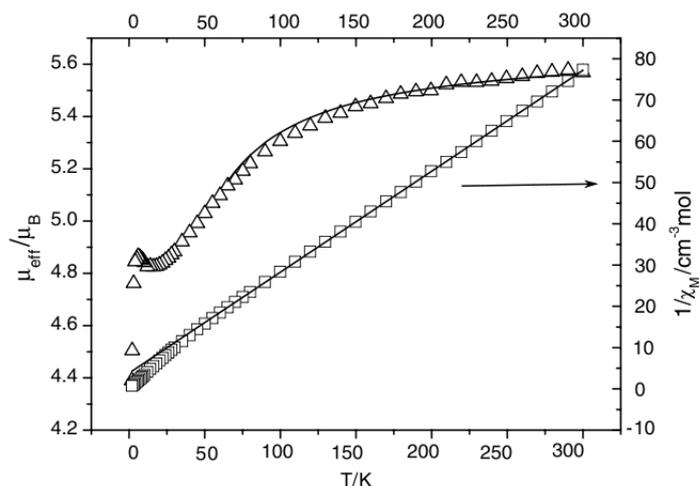


Figura 5.12: Dependência de χ_M^{-1} em função da temperatura para o complexo $[\text{Co(II)(NITmPy)}_2(\text{DMSO})_2]$. A escala χ_M^{-1} está localizada à direita do gráfico. Figura adaptada da referência [72]

No caso do composto $[\text{Co(II)(NITmPy)}_2(\text{DMSO})_2]$, temos um íon de cobalto ($S=3/2$) e dois radicais nitronil-nitróxido com $S=1/2$ para cada um. A diferença significativa entre o momento efetivo esperado e o momento medido é devido a contribuição orbital. As constantes de Curie (C) e Weiss (Θ) valem $4,09 \text{ cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$ e $-15,68 \text{ K}$, respectivamente. O valor negativo da temperatura de Weiss implica na existência de interação antiferromagnética no composto entre o íon de cobalto e os radicais nitronil-nitróxido [72].

5.4.3 Resultados e Discussões

Otimização de Geometria

Para a otimização de geometria do composto de cobalto, utilizamos 38 Ry, 272 Ry para a densidade de carga e 0,01 Ry para a temperatura eletrônica.

Tabela 5.13: Resultados da otimização estrutural do composto de cobalto. Na segunda coluna, entre parênteses, estão as incertezas dos resultados experimentais. Na terceira e quarta colunas, os valores entre parênteses são relativos ao cálculo não polarizado.

	Experimental (300 K)	Teórico (0 K)	Diferença (%)
a(Å)	7,2848(14)	7,40 (7,39)	1,6 (1,4)
b(Å)	10,2105(19)	10,31 (10,22)	1,0 (0,1)
c(Å)	12,662(2)	12,71 (12,71)	0,4 (0,4)
Ângulo			
$\alpha(^{\circ})$	98,782(3)	101,48 (100,72)	2,7 (2,0)
$\beta(^{\circ})$	103,140(3)	105,26 (105,99)	2,1 (2,8)
$\gamma(^{\circ})$	93,590(3)	91,76 (90,73)	-2,0 (-3,1)

Os resultados teóricos dos ângulos e parâmetros de rede para o composto de cobalto, obtidos com cálculos com e sem polarização de spin, estão na tabela 5.13.

A diferença percentual máxima observada na determinação dos parâmetros de rede é de 1,5% e 4,4% para o parâmetro a nos cálculos sem e com polarização de spin. Para os ângulos, as maiores diferenças foram de -3,1% para para γ no cálculo não polarizado, e de 2,7% para α no cálculo polarizado. Esses resultados estão em acordo com valores experimentais de Yun-He Xu *et al* [72].

Determinação do Acoplamento Magnético

As diferenças de energia em relação à energia da configuração antiferromagnética, escolhida como referência, está na tabela 5.14. Nossos resultados mostram que a configuração de mínima energia do composto $[\text{Co(II)(NITmPy)}_2(\text{DMSO})_2]$ é a configuração antiferromagnética.

Tabela 5.14: Diferença de energia das configurações (NM), (F) e (AF) do composto de cobre em relação à energia do estado antiferromagnético.

Configuração	Diferença de energia	
	(meV)	(cm^{-1})
NM	262,5	2117,1
F	13,6	109,7
AF	0,0	0,0

Na tabela 5.15, apresentamos comprimentos e ângulos de ligação do complexo $[\text{Co(II)(NITmPy)}_2(\text{DMSO})_2]$ obtidos a partir da configuração de mínima energia. Esses resultados são comparados com os resultados experimentais de Yun-He Xu *et al* [72].

A diferença percentual máxima observada é de 1,0% para o comprimento O(1)-N(2) no cálculo sem polarização, e de 4,7% para a Co(1)-N(1) no cálculo polarizado. Em relação aos ângulos, temos que O(1)-Ni(2)-C(10) apresentou um diferença de -2,0% no cálculo não polarizado, e o N(4)-Co(1)-N(1) de 2,4% no cálculo polarizado.

Tabela 5.15: Comprimentos e ângulos de ligação do composto de cobalto. Na segunda coluna, entre parênteses, estão as incertezas dos resultados experimentais. Na terceira e quarta colunas, os valores entre parênteses são relativos ao cálculo não polarizado.

Comprimento de ligação(Å)	Experimental (300 K)	Teórico (0 K)	Diferença (%)
Co(1) - N(4)	2,084(2)	2,09 (2,07)	0,3 (-0,7)
Co(1) - N(1)	2,159(2)	2,18 (2,17)	1,0 (0,5)
O(2) - N(3)	1,271(3)	1,28 (1,28)	0,7 (0,7)
Co(1) - O(3)	2,140(2)	2,24 (2,12)	4,7 (-0,9)
O(1) - N(2)	1,277(2)	1,28 (1,29)	0,2 (1,0)
Ângulo(°)	Experimental (300 K)	Teórico (0 K)	Diferença (%)
N(4) - Co(1) - O(3)	84,94(8)	83,43 (85,05)	-1,8 (0,1)
N(4) - Co(1) - N(1)	88,27(8)	90,35 (88,29)	2,4 (0,02)
O(1) - N(2) - C(6)	126,4(2)	126,6 (126,8)	0,2 (0,3)
C(6) - N(2) - C(10)	110,7(2)	111,8 (112,7)	1,0 (1,8)
O(2) - N(3) - C(7)	121,6(2)	120,3 (120,1)	-1,1 (-1,2)
N(4A) - Co(1) - N(1)	91,73(8)	89,60 (91,68)	-2,3 (-0,1)
O(3A) - Co(1) - N(1)	91,79(7)	92,79 (90,53)	1,1 (-1,4)
O(1) - N(2) - C(10)	122,6(2)	121,1 (120,18)	-1,2 (-2,0)
O(2) - N(3) - C(6)	127,2(2)	127,1 (127,4)	-0,1 (0,2)
C(6) - N(3) - C(7)	111,2(2)	112,6 (111,7)	1,3 (1,3)

A densidade de magnetização para o composto de cobalto nas configurações ferromagnética e antiferromagnética são apresentadas nas figuras 5.13 e 5.14. As isosuperfícies são de $\pm 0,002\mu_{\beta}/\text{bohr}^3$.

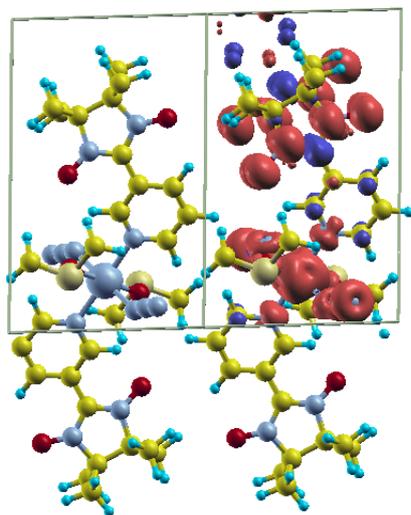


Figura 5.13: Densidade de magnetização para o complexo de cobalto na configuração ferromagnética para duas isosuperfícies de $\pm 0,002\mu_{\beta}/\text{bohr}^3$.

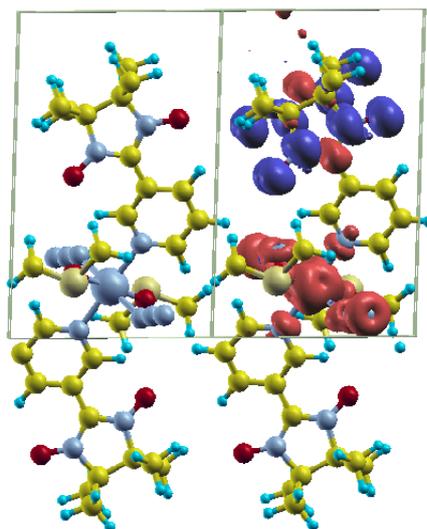


Figura 5.14: Densidade de magnetização para o complexo de cobalto na configuração antiferromagnética para duas isosuperfícies de $\pm 0,002\mu_{\beta}/\text{bohr}^3$.

Em relação às densidades de magnetização do composto $[\text{Co(II)(NITmPy)}_2(\text{DMSO})_2]$,

temos uma situação similar ao do composto $[\text{Co(II)}(\text{Phtfac})_2(\text{NITpPy})_2]$.

Na tabela 5.16, apresentamos a magnetização do átomo de cobalto e dos átomos do radical do composto $[\text{Co(II)}(\text{NITmPy})_2(\text{DMSO})_2]$.

Tabela 5.16: Magnetização dos átomos do nitronil-nitróxido e do cobalto.

Átomos	Magnetização (μ_β)
O(1)	-0,32
N(2)	-0,27
C(6)	0,11
N(3)	-0,23
O(2)	-0,29
Co(1)	2,47
O(1A)	-0,32
N(2A)	-0,27
C(6A)	0,11
N(3A)	-0,23
O(2A)	-0,29

A soma das magnetizações dos átomos dos radicais é igual a $-1,0\mu_\beta$, e a magnetização do cobalto é de $2,47\mu_\beta$, que correspondem aos spins $1/2$ e $3/2$, respectivamente. Além de confirmar a natureza antiferromagnética da interação, mostra também que a distribuição spins está concentrada prioritariamente nos radicais e no íon metálico.

A magnetização do cobalto ($2,47\mu_\beta$) no complexo $[\text{Co(II)}(\text{NITmPy})_2(\text{DMSO})_2]$ é inferior ao momento magnético do íon isolado na configuração de spin alto ($3,0\mu_\beta$) devido à delocalização de spin. De fato, as figuras 5.13 e 5.14 mostram que os átomos ligados ao cobalto apresentam uma pequena magnetização. Esses átomos pertencem aos anéis piridínicos, aos grupos azidas e as moléculas de DMSO. Os

valores são apresentados na tabela 5.17.

Tabela 5.17: Magnetização dos átomos ligados ao cobalto.

Átomos	Magnetização (μ_β)
N(1)	0,06
N(1A)	0,06
N(4)	0,06
N(6)	0,13
N(4A)	0,06
N(6A)	0,13
O(3)	0,04
O(3A)	0,04

Somando os valores da tabela 5.17 com o valor da magnetização do cobalto, encontramos $3,04\mu_\beta$, o que confirma a delocalização de spin do íon metálico.

A constante de acoplamento magnético entre o íon de cobalto e o radical nitronil-nitróxido é dada pela expressão 3.9 com $\gamma = 2$, $S_r = 1/2$ e $S_M = 3/2$. Na tabela 5.18, apresentamos o nosso resultado e o resultado obtido por Yun-He Xu *et al* [72].

Tabela 5.18: Comparação entre os valores obtidos para o acoplamento magnético do complexo $[\text{Co(II)}(\text{NITmPy})_2(\text{DMSO})_2]$.

Referência	J	
	(meV)	(cm^{-1})
Yun-He Xu <i>et al</i>	-0,766	-6,18
Este trabalho	-1,7	-13,6

O nosso resultado concorda com o resultado experimental em relação à natureza da interação, que, nesse caso, é antiferromagnética. Porém, em relação ao módulo,

há uma diferença significativa, que talvez possa ser devido ao acoplamento spin-órbita.

O mecanismo de acoplamento pode ser explicado a partir do orbitais magnéticos do composto. Neste caso, a constante de acoplamento do complexo pode ser decomposta como segue [60, 61]

$$J = \frac{1}{3}(J_{z^2, \pi^*} + J_{xz, \pi^*} + J_{yz, \pi^*}). \quad (5.1)$$

Em 5.1, o termo J_{z^2, π^*} é antiferromagnético, enquanto J_{xz, π^*} e J_{yz, π^*} são ferromagnéticos [60]. O valor negativo de J significa que existe uma forte superposição dos orbitais z^2 e π^* , de modo que a contribuição antiferromagnética supera às contribuições ferromagnéticas.

Capítulo 6

Silicato de Cobre

6.1 Introdução

O objetivo deste capítulo é apresentar um estudo de primeiros princípios das propriedades magnéticas do silicato de cobre $\text{Na}_2\text{Cu}_5(\text{Si}_2\text{O}_7)_2$. Calculamos a energia total do sistema para várias configurações de spin. Desta forma, foi possível obter o estado fundamental e as constantes de acoplamento magnético.

Antes de apresentar e discutir nossos resultados, faremos um breve resumo dos principais resultados experimentais encontrados na literatura sobre esse material, tais como estrutura cristalina e medidas de susceptibilidade magnética em função da temperatura. Além disso, será feita uma descrição teórica das propriedades magnéticas do composto baseada no hamiltoniano de Heisenberg, cujos resultados serão usados para calcular os valores das constantes de acoplamento magnético.

6.2 Composto $\text{Na}_2\text{Cu}_5(\text{Si}_2\text{O}_7)_2$

6.2.1 Estrutura Cristalina

O composto $\text{Na}_2\text{Cu}_5(\text{Si}_2\text{O}_7)_2$ cristaliza-se no sistema triclinico (P-1) com os seguintes parâmetros de rede $a=5,71075(2)$ Å, $b=7,68266(3)$ Å, $c=7,96742(3)$ Å, $\alpha = 64,2972(2)^\circ$, $\beta = 88,4860(2)^\circ$ e $\gamma = 70.5958(2)^\circ$ [73]. A figura 6.1 mostra a estrutura do composto.

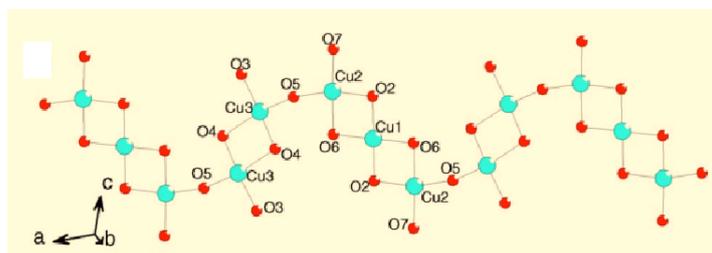


Figura 6.1: Cadeia alternada de trímeros e dímeros do $\text{Na}_2\text{Cu}_5(\text{Si}_2\text{O}_7)_2$. Figura extraída da referência [73].

No composto $\text{Na}_2\text{Cu}_5(\text{Si}_2\text{O}_7)_2$, todos os íons de cobre estão em uma estrutura quadrática plana com o comprimento de ligação Cu-O compreendido entre 1,891-1,982 Å. As ligações de Cu-O, responsáveis pelas propriedades magnéticas, formam cadeias alternadas de dímeros (Cu_2O_6) e trímeros (Cu_3O_8), os quais estão ligados através de um átomo de oxigênio O_5 , consultar a figura 6.1. O ângulo de ligação $\text{Cu}_2\text{-O}_5\text{-Cu}_3$ é de $119,5^\circ$.

Essas cadeias são separadas por tetraedros duplos de Si_2O_7 . O comprimento de ligação Si-O é igual a 1,63 Å, e o ângulo $\text{Si}_1\text{-O}_1\text{-Si}_2$ mede $135,1^\circ$. Exceto O_1 , todos os outros átomos de oxigênio estão ligados a dois átomos de cobre e um átomo de silício. Os átomos de sódio estão coordenados a seis átomos de oxigênio. O comprimento de ligação Na-O está compreendido entre 2,271-2,850 Å. Para mais detalhes das propriedades estruturais do composto $\text{Na}_2\text{Cu}_5(\text{Si}_2\text{O}_7)_2$, consultar a referência [73].

6.2.2 Propriedades Magnéticas

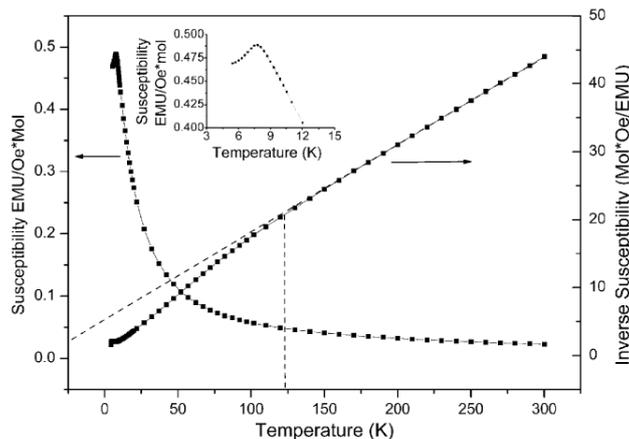


Figura 6.2: Susceptibilidade magnética do composto $[\text{Na}_2\text{Cu}_5(\text{Si}_2\text{O}_7)_2]$. O eixo do lado direito mostra o inverso da susceptibilidade. Figura extraída da referência [73].

A dependência da susceptibilidade magnética χ com a temperatura para o composto $\text{Na}_2\text{Cu}_5(\text{Si}_2\text{O}_7)_2$, medida sob um campo magnético de 100 Oe, está representada na figura 6.2. À medida que a temperatura decresce, o valor de χ aumenta, atingindo um valor máximo em 8 K. Abaixo de 8 K, χ diminui abruptamente, indicando que o sistema sofreu uma transição para uma fase tridimensional antiferromagnética [73, 75, 76].

Analisando a variação do inverso da susceptibilidade magnética χ^{-1} , apresentada também na figura 6.2, nota-se que na região de alta temperatura, o comportamento da susceptibilidade é do tipo Curie-Weiss. O momento paramagnético efetivo é de $1,83\mu_B$ por íon de cobre, que é maior do que o valor teórico esperado ($1,73\mu_B$) para um íon de cobre com $S=1/2$ e $g=2$. Em aproximadamente 125 K, a curva χ^{-1} começa a se afastar da reta (curva tracejada) que descreve o comportamento em altas temperatura. Isso acontece devido ao aparecimento de uma ordem ferrimagnética unidimensional no sistema [73].

6.3 Descrição Teórica

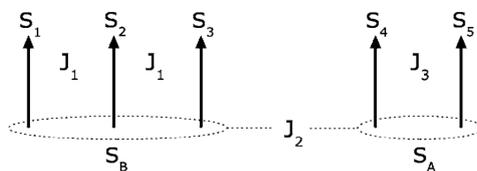


Figura 6.3: Representação das constantes de acoplamento magnético no composto $[\text{Na}_2\text{Cu}_5(\text{Si}_2\text{O}_7)_2]$. Figura extraída da referência [75].

As propriedades magnéticas do silicato de cobre $\text{Na}_2\text{Cu}_5(\text{Si}_2\text{O}_7)_2$ podem ser explicadas, em primeira aproximação, a partir do hamiltoniano de spin

$$\hat{H} = -J_1(\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 + \hat{S}_2 \cdot \hat{S}_3) - J_2\hat{S}_A \cdot \hat{S}_B - J_3\hat{S}_4 \cdot \hat{S}_5, \quad (6.1)$$

onde $\hat{S}_A = \hat{S}_4 + \hat{S}_5$ e $\hat{S}_B = \hat{S}_1 + \hat{S}_2 + \hat{S}_3$.

Na figura 6.3, mostramos uma ilustração dos spins do sistema e as respectivas constantes de acoplamento magnético $\{J_1, J_2, J_3\}$. J_1 é a constante de acoplamento intratrímérico, J_3 é a constante intradímérico e J_2 é a constante interdímérico-trímérico [75].

As expressões para calcular as constantes de acoplamento magnético podem ser obtidas com o mesmo procedimento do capítulo três. O hamiltoniano 6.2 pode ser reescrito como segue

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \hat{H}_3, \quad (6.2)$$

onde

$$\hat{H}_1 = -J_1(\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 + \hat{S}_2 \cdot \hat{S}_3), \quad (6.3)$$

$$\hat{H}_2 = -J_2\hat{S}_A \cdot \hat{S}_B \quad (6.4)$$

e

$$\hat{H}_3 = -J_3 \hat{S}_4 \cdot \hat{S}_5. \quad (6.5)$$

Aplicando o mesmo procedimento utilizado na seção 3.4, temos que as constantes de acoplamento são dadas por

$$J_1 = \frac{E_{AF}^T - E_F^T}{2S_2(2S_1 + 1)}, \quad (6.6)$$

$$J_2 = \frac{E_{AF}^{TD} - E_F^{TD}}{S_B(2S_A + 1)} \quad (6.7)$$

e

$$J_3 = \frac{E_{AF}^D - E_F^D}{S_4(2S_5 + 1)}, \quad (6.8)$$

onde E_F^T , E_{AF}^T , E_F^{TD} , E_{AF}^{TD} , E_F^D e E_{AF}^D são as energias das configurações ferromagnética e antiferromagnética do trímero, trímero-dímero e dímero, respectivamente.

Os estados do sistema serão representados na base $|m_{s1}, m_{s2}, m_{s3}, m_{s4}, m_{s5}\rangle$, onde m_{si} é a projeção do spin s_i sobre o eixo z. Na tabela 6.1 são apresentados os estados permitidos para o composto $\text{Na}_2\text{Cu}_5(\text{Si}_2\text{O}_7)_2$.

Os sinais '+' e '-' significam $+1/2$ e $-1/2$, respectivamente. Além disso, os três primeiros spins, da esquerda para direita, representam o trímero, e os dois últimos, o dímero.

Tabela 6.1: Estados permitidos para o composto $\text{Na}_2\text{Cu}_5(\text{Si}_2\text{O}_7)_2$.

Estados permitidos			
$ ++++\rangle$	$ ++-++\rangle$	$ --++\rangle$	$ - - + ++\rangle$
$ ++++-\rangle$	$ ++-+-\rangle$	$ --+-\rangle$	$ - - + +-\rangle$
$ +++ - +\rangle$	$ ++- --\rangle$	$ -- --\rangle$	$ - - + --\rangle$
$ +++ --\rangle$	$ ++- ---\rangle$	$ -- ---\rangle$	$ - - + ---\rangle$
$ + - - ++\rangle$	$ + - + ++\rangle$	$ + - + ++\rangle$	$ + - - - ++\rangle$
$ + - - +-\rangle$	$ + - + +-\rangle$	$ + - + +-\rangle$	$ + - - - +-\rangle$
$ + - - - +\rangle$	$ + - + - +\rangle$	$ + - + - +\rangle$	$ + - - - - +\rangle$
$ + - - - -\rangle$	$ + - + - -\rangle$	$ + - + - -\rangle$	$ + - - - - -\rangle$

6.4 Resultados e Discussões

Otimização de Geometria

Para a otimização estrutural do $\text{Na}_2\text{Cu}_5(\text{Si}_2\text{O}_7)_2$ usamos uma energia de corte 35 Ry e 350 Ry para a densidade de carga. A temperatura eletrônica é igual 0,001 Ry e o critério de convergência para a energia total é de 10^{-4} Ry.

Na tabela 6.2, apresentamos os resultados obtidos para os parâmetros de rede do composto $\text{Na}_2\text{Cu}_5(\text{Si}_2\text{O}_7)_2$ e comparamos com os resultados experimentais de Santos *et al* [73].

Verificamos que a diferença percentual máxima observada na determinação dos parâmetros de rede é de 1,7 % para \underline{a} no cálculo sem polarização de spin, e de 4,2 % para \underline{b} no cálculo polarizado. Para os ângulos, a maior diferença é 1,2% para β no cálculo não polarizado, e 3,3% para γ no cálculo com polarização de spin.

Tabela 6.2: Comparação entre os parâmetros de rede experimentais e calculados para o composto $\text{Na}_2\text{Cu}_5(\text{Si}_2\text{O}_7)_2$. Na segunda coluna, entre parênteses, estão as incertezas dos resultados experimentais. Na terceira e quarta colunas, os valores entre parênteses são relativos ao cálculo não polarizado.

Parâmetros de rede	Experimental (300 K)	Teórico (0 K)	Diferença (%)
a(Å)	5,71075(2)	5,91 (5,81)	3,5 (1,7)
b(Å)	7,68266(3)	8,01 (7,69)	4,2 (0,1)
c(Å)	7,96742(3)	8,21 (8,05)	3,0 (1,0)
Ângulo			
$\alpha(^{\circ})$	64,2972(2)	63,36 (63,90)	-1,5 (-0,6)
$\beta(^{\circ})$	88,4860(2)	90,45 (89,53)	2,2 (1,2)
$\gamma(^{\circ})$	70,5958(2)	72,90 (70,87)	3,3 (0,4)

Estado Fundamental

Para determinar o estado fundamental do sistema, calculamos a energia total das 32 estados possíveis apresentados anteriormente.

Na tabela 6.3 apresentamos, em eV e Kelvin, as diferenças de energia desses estados em relação à energia do estado fundamental, que foi escolhido como referência.

O resultado mostra que, na ausência de campo magnético, todos os estados são degenerados com degenerescência 2 ou 4. Os estados $|+ - + + + \rangle$ e $| - + - - - \rangle$ são os estados fundamentais. Nossos resultados mostram que, no estado fundamental, a configuração do trímero é antiferromagnética ($J_1 < 0$), o dímero está alinhado ferromagneticamente ($J_3 > 0$) e o par trímero-dímero está também em uma configuração ferromagnética ($J_2 > 0$). Além disso, no estado fundamental, o sistema tem spin total igual $3/2$.

A partir do estado fundamental, determinamos alguns comprimentos e ângulos

de ligação para o composto $\text{Na}_2\text{Cu}_5(\text{Si}_2\text{O}_7)_2$. Esses valores são comparados com os resultados experimentais na tabela 6.4.

Tabela 6.3: Energia dos estados permitidos do composto $\text{Na}_2\text{Cu}_5(\text{Si}_2\text{O}_7)_2$ em relação à energia do estado fundamental. Os valores estão apresentados em eV e em Kelvin.

Estados	Diferença de energia	
	(eV)	(K)
$ + - - - -\rangle, - + + + +\rangle$	0,0476	553,0
$ + - + - -\rangle, - + - + +\rangle, + + - + +\rangle, - - + - -\rangle$	0,0408	474,0
$ + - - - +\rangle, - + + + -\rangle$	0,0381	442,4
$ + + - + -\rangle, - - + - +\rangle$	0,0367	426,6
$ + + + + +\rangle, - - - - -\rangle$	0,0340	395,0
$ + + + + -\rangle, - - - - +\rangle, + - - + -\rangle, - + + - +\rangle$	0,0326	379,2
$ + + - - +\rangle, - - + + -\rangle$	0,0313	363,4
$ + - + + -\rangle, - + - - +\rangle$	0,0286	331,8
$ + - + - +\rangle, - + - + -\rangle$	0,0272	316,0
$ + + + - +\rangle, - - - + -\rangle$	0,0204	237,0
$ + + - - -\rangle, - - + + +\rangle$	0,0109	126,4
$ + - - + +\rangle, - + + - -\rangle$	0,0068	79,0
$ + + + - -\rangle, - - - + +\rangle$	0,0041	47,4
$ + - + + +\rangle, - + - - -\rangle$	0,0000	0,0

Os valores dos comprimentos e ângulos de ligação calculados estão em acordo com os valores experimentais de Santos *et al* [73]. Como pode ser verificado na tabela 6.4, a diferença máxima observada, na determinação desses valores, é de 1,9% para o comprimento de ligação Cu2-O5 no cálculo sem polarização, e de 1,6% para o comprimento Cu3-O5 no cálculo com polarização de spin.

Para os ângulos, temos que Cu3-O4-Cu3 apresentou os maiores percentuais para os dois tipos de cálculo, 1,2% no cálculo não polarizado e -2,1% no cálculo com polarização de spin.

Tabela 6.4: Comprimentos e ângulos de ligação do composto $\text{Na}_2\text{Cu}_5(\text{Si}_2\text{O}_7)_2$. Na segunda coluna, entre parênteses, estão as incertezas dos resultados experimentais. Na terceira e quarta colunas, os valores entre parênteses são relativos ao cálculo não polarizado.

Comprimento de ligação (Å)	Experimental (300 K)	Teórico (0 K)	Diferença (%)
Cu1-O2	1,949(5)	1,96 (1,95)	0,6 (0,1)
Cu2-O2	1,966(5)	1,98 (1,97)	0,7 (0,2)
Cu2-O6	1,951(5)	1,97 (1,96)	1,0 (0,5)
Cu3-O4	1,979(5)	2,01 (1,99)	1,6 (0,6)
Cu3-O3	1,891(5)	1,91 (1,88)	1,0 (-0,6)
Cu1-O6	1,949(4)	1,96 (1,95)	0,6 (0,1)
Cu2-O5	1,982(5)	2,00 (2,02)	0,9 (1,9)
Cu2-O7	1,919(5)	1,93 (1,92)	0,6 (0,1)
Cu3-O4	1,979(5)	1,99 (1,98)	0,6 (0,1)
Cu3-O5	1,958(5)	1,97 (1,96)	1,1 (0,1)
Ângulo(°)			
Cu1-O2-Cu2	100,18	100,58 (100,79)	0,4 (0,6)
Cu1-O6-Cu2	100,65	101,15 (101,18)	0,5 (0,5)
Cu3-O4-Cu3	97,22	95,17 (98,37)	-2,1 (1,2)
Cu2-O5-Cu3	119,56	120,04 (119,14)	0,4 (-0,4)

Determinação das Constantes de Acoplamento Magnético

As constantes de acoplamento magnético foram determinadas a partir de alguns estados mostrados na tabela 6.3 e pelas expressões 6.6, 6.7 e 6.8. Para a constante J_1 , utilizamos os estados $|+-++\rangle$, $|++++\rangle$ e a expressão 6.6. Como os spins são iguais a $1/2$, J_1 é dada

$$J_1 = \frac{E_{AF}^T - E_F^T}{2}. \quad (6.9)$$

A constante J_2 foi obtida dos estados $|+-+--\rangle$, $|+-+++ \rangle$ e da expressão 6.7. Logo, temos que

$$J_2 = \frac{2}{3}(E_{AF}^{TD} - E_F^{TD}). \quad (6.10)$$

Por último, J_3 foi obtida dos estados $|+++ -+\rangle$, $|+++ --\rangle$ e da expressão 6.8. Portanto,

$$J_3 = E_{AF}^D - E_F^D. \quad (6.11)$$

A tabela 6.5 mostra os nossos resultados e os valores obtidos por Reis *et al* [76].

Tabela 6.5: Comparação das constantes de acoplamento do composto $\text{Na}_2\text{Cu}_5(\text{Si}_2\text{O}_7)_2$ obtidas por diferentes metodologias.

	J_1 (K)	J_2 (K)	J_3 (K)
Este trabalho	-197,5	316	189,6
Reis <i>et al</i>	-236,20	-8,11	39,89

Na tabela 6.5, apresentamos uma comparação entre os nossos resultados e os valores obtidos por Reis *et al* [76] para as constantes de acoplamento magnético do composto $\text{Na}_2\text{Cu}_5(\text{Si}_2\text{O}_7)_2$.

Qualitativamente, os resultados para os acoplamentos intratrímero J_1 e intradímero J_3 são compatíveis com os resultados obtidos por Reis *et al* [76]. Entretanto, em relação à constante de acoplamento J_2 , existe uma discordância entre os dois resultados. O cálculo DFT mostra que o acoplamento trímero-dímero é ferromagnético, enquanto o resultado de Reis *et al* revela um acoplamento antiferromagnético. Isso pode ser devido às ligações Cu2-O5 e Cu3-O5 e ao ângulo Cu2-O5-Cu3.

A constante de acoplamento magnético depende da estrutura do composto uma vez que alterações nos comprimentos e ângulos de ligação podem levar a mudanças significativas no módulo e no sinal do acoplamento. No caso do silicato de cobre, a interação entre o trímero e o dímero é através do átomo de oxigênio O5 (ver figura 6.1), portanto os comprimentos das ligações Cu2-O5 e Cu3-O5 e o ângulo Cu2-O5-Cu3 são fundamentais para a constante J_2 . Como pode ser verificado na tabela 6.4, os resultados da DFT com polarização de spin apresentam uma variação em relação ao valor experimental. Os comprimentos de ligação Cu2-O5 e Cu3-O5 variaram, respectivamente, 0,9% e 1,1%, enquanto o ângulo Cu2-O5-Cu3 variou 0,4%. Portanto, a diferença entre os resultados podem estar relacionada com essas variações.

Capítulo 7

Conclusões e Perspectivas

Neste trabalho, realizamos cálculos de primeiros princípios, baseados na teoria do funcional da densidade (DFT), para investigar as propriedades magnéticas, eletrônicas e a estabilidade energética dos compostos $[M(II)(Phtfac)_2(NITpPy)_2]$ $[M = Co, Mn]$, $[M(II)(NITmPy)_2(DMSO)_2]$ $[M = Cu, Ni, Co]$ e $Na_2Cu_5(Si_2O_7)_2$, determinado principalmente as constantes de acoplamento magnético. O código computacional utilizado para obter os resultados foi o Quantum Espresso (QE).

A possibilidade do uso de magnetos moleculares no desenvolvimento de dispositivos tem sido um grande desafio tanto para os teóricos quanto para os experimentais. Neste sentido, tentamos colaborar no entendimento das propriedades magnéticas dos citados compostos, calculando as constantes de acoplamento através de métodos teóricos, que podem auxiliar na interpretação de resultados experimentais, principalmente na compreensão dos mecanismos de acoplamento magnético.

Neste contexto, apresentamos a densidade de magnetização para todos os complexos de metais de transição estudado neste trabalho. Os resultados mostraram claramente o tipo de interação magnética entre o íon metálico e o radical nitro-nil nítróxido para cada um dos compostos de coordenação. Os nossos valores das constantes de acoplamento, embora tenham sido determinados a partir de métodos

aproximativos, estão em boa concordância com os valores obtidos através do ajuste de dados experimentais a modelos teóricos baseados no hamiltoniano de Heisenberg, do qual também fizemos uso.

As investigações teóricas através de cálculos de primeiros princípios do silicato de cobre $\text{Na}_2\text{Cu}_5(\text{Si}_2\text{O}_7)_2$ mostram que as suas propriedades magnéticas, no limite atérmico e pressão zero, diferem significativamente dos resultados experimentais. As três constantes de acoplamento magnético que descrevem o magnetismo nesse sistema são diferentes dos resultados encontrados na literatura.

Em se tratando de perspectivas, podemos ressaltar que é muito importante calcular o acoplamento magnético dos complexos contendo o íon de cobalto considerando a interação spin-órbita, pois dessa forma é possível refinar os resultados. Nesse caso, seria necessário desenvolver um bom pseudopotencial relativístico para incluir o efeito spin-órbita.

Outro estudo possível, é investigar como esses complexos se comportam quando submetido à pressão, uma vez as propriedades físicas podem variar drasticamente. Esse tipo de estudo poderia, por exemplo, auxiliar no entendimento das propriedades magnéticas do silicato de cobre.

Referências Bibliográficas

- [1] S. J. Blundell and F. L. Pratt, *J. Phys.: Condens. Matter* , **16**, 771, 2004.
- [2] D. Gatteschi and R. Sessoli, *J. Magnetism and Magnetic Materials* , **272**, 1030, 2004.
- [3] M. Reis, A. M. dos Santos *Magnetismo Molecular*, Editora Livraria da Física, São Paulo, 2010.
- [4] O. Kahn *Molecular Magnetism*, VCH, New York, 2010.
- [5] V. M. S. Gil, *Orbitais em Átomos e Moléculas*, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1996.
- [6] A. Szabo and N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, Dover, Mineola, New York, 1996.
- [7] N. H. Morgon e K. Coutinho (eds.), *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*, Editora Livraria da Física, São Paulo, 2007.
- [8] J. D. M. Vianna, S. Canuto and A. Fazzio, *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos*, Editora Livraria da Física, São Paulo, 2004.
- [9] L. H. Thomas, *Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc.* **23**, 542, 1927.
- [10] E. Fermi, *Rend. Accad. Naz. Lincei* **6**, 602, 1927.

- [11] P. A. M. Dirac, *Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc.* **26**, 376, 1930.
- [12] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.*, **136**, B864, 1964.
- [13] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133, 1965.
- [14] R. G. Parr and W. Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, New York, 1989.
- [15] R. M. Martin, *Electronic Structure: basic theory and practical methods*, University Press, Cambridge, 2004.
- [16] G. M. Dalpian, *A Natureza de Defeitos em Bulk e em Superfície de Semicondutores*, Tese de Doutorado, Instituto de Física, Universidade de São Paulo, 2003.
- [17] D. M. Ceperley and B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566, 1980.
- [18] J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **23**, 5048, 1981.
- [19] S. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, *Can. J. Phys.* **58**, 1200, 1983.
- [20] M. D. Moreira, *Cálculos de Primeiros Princípios em Nanofios Semicondutores*, Tese de Doutorado, Instituto de Física, Universidade Federal Fluminense, 2009.
- [21] J. P. Perdew, M. Ernzerhof, and K. Burke, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865, 1996.
- [22] J. P. Perdew, M. Ernzerhof, and K. Burke, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1396, 1997.
- [23] C. Lee, W. Yang and R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **37**, 785, 1988.
- [24] J. P. Perdew and Wang Yue, *Phys. Rev. B* **33**, 88001, 1986.
- [25] J. P. Perdew and Yue Wang, *Phys. Rev. B* **45**, 13244, 1992.

- [26] Lee A. Cole and J. P. Perdew, *Phys. Rev. A* **25**, 1265, 1982.
- [27] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **33**, 8822, 1986.
- [28] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **38**, 3098, 1988.
- [29] D. J. Singh and L. Nordstrom (eds.), *Planewaves, Pseudopotentials, and the LAPW Method*, Springer, 2006.
- [30] N. W. Aschcroft and D. N. Mermin, *Solid State Physics*, Thomson Learning, Toronto, 1976.
- [31] A. Baldereschi, *Phys. Rev. B* **7**, 5212, 1973.
- [32] D. J. Chadi and M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* **8**, 5747, 1973.
- [33] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B* **13**, 5188, 1976.
- [34] J. C. Phillips and L. Kleinman, *Phys. Rev.* **116**, 287, 1959.
- [35] J. C. Phillips and L. Kleinman, *Phys. Rev.* **116**, 880, 1959.
- [36] C. Herring, *Phys. Rev.* **57**, 1169, 1940.
- [37] D. R. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang, *Phys. Rev. Lett.* **43**, 1494, 1979.
- [38] G. B. Bachelet, D. R. Hamann and M. Schlüter, *Phys. Rev. B* **26**, 4199, 1982.
- [39] N. Troullier and J. L. Martins, *Phys. Rev. B* **43**, 1993, 1991.
- [40] A. Zunger, and M. Cohen, *Phys. Rev. B* **18**, 5449, 1978.
- [41] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **41**, 7892, 1990.
- [42] M. Springborg, *Methods Electronic-Structure Calculations: From Molecules to Solids*, John Wiley, New York, 2000.

- [43] R. P. Feynman, *Phys. Rev.* **56**, 340, 1939.
- [44] H. Hellmann, *Einführung in die quantumchemie*, Deutsche, Leipzig, 1937.
- [45] R. Wentzcovitch, *Phys. Rev. B* **44**, 2358, 1991.
- [46] N. Marzari, D. Vanderbilt, A. D. Vita and M. C. Payne, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 3296, 1999.
- [47] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. Dal Corso, S. de Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari e R. M. Wentzcovitch, *J. Phys. Condens. Matter*, **21**, 395502, 2009.
- [48] S. Ferlay, T. Mallah, R. Ouahes, P. Veilet and M. Verdaguer, *Nature* **378**, 701, 1995.
- [49] J. M. Manriquez, G. T. Yee, R. S. Mclean, A. J. Epstein and J. S. Miller, *Science* **252**, 1415, 1991.
- [50] B. Bleaney and K. D. Bowers, *Proc. Roy. Soc. Ser. A* **214**, 451, 1952.
- [51] M. Kaliz, *Síntese e Magnetismo de Novos Compostos Moleculares*, Tese de Doutorado, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2007.
- [52] C. L. M. Pereira, *Sistemas Ferrimagnéticos Moleculares Contendo Co(II) e Cu(II)*, Tese de Doutorado, Instituto de Ciências Exatas, Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, 2003.

- [53] G. P. Guedes, R. A. Allão, L. A. Mercante, M. A. Novak e M. G. F. Vaz *Quim. Nova* **33**, 1756, 2010.
- [54] A. Zheludev, E. Ressouche, J. Schweizer, M. Wan and H. Wang, *Solid State Commun.* **90**, 233, 1994.
- [55] E. F. Ullman, J. H. Osiecki, D. G. B. Boocock, R. Darcy, *J. Am. Soc.* **94**, 7049, 1972.
- [56] M. S. Davis, K. Morokuma, R. W. Kreilick, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 5588, 1972.
- [57] M. F. Ottaviani, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **96**, 652, 1974.
- [58] T. Takui, Y. Miura, K. Inui, Y. Teki, M. Inoue, K. Itoh, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **271**, 55, 1995.
- [59] Cheng-Bu, You-Min Sun, Bin Zheng, Ruo-Xi Wang, *Chem. Phys. Lett.* **411**, 416, 2005.
- [60] D. A. Souza, A. S. Florencio, J. W. M. Carneiro, S. S. Soriano, C. B. Pinheiro, M. A. Novak and M. G. F. Vaz, *Inorg. Chem. Chim. Acta* **361**, 4024, 2008.
- [61] M. V. Eremin and Y. V. Rakitin, *Phys. Status Solidi B* **80**, 579, 1977.
- [62] A. Caneschi, F. Ferraro, D. Gatteschi, P. Rey and R. Sessoli, *Inorg. Chem.* **29**, 4217, 1990.
- [63] Z. N. Chen, J. Qiu, J. M. Gu, M. F. Wu and W. X. Tang, *Inorg. Chem. Chim. Acta* **233**, 131, 1995.
- [64] A. M. dos Santos, P. Brandão, A. Fitch, M. S. Reis, V. S. Amaral and J. Rocha, *J. Solid State Chem.* **176**, 417, 2003.

- [65] L. F. S. Bufaiçal, *Investigação das Propriedades Estruturais, Eletrônicas e Magnéticas dos Óxidos com Estrutura Perovskita Dupla $Ca_{2-x}La_xFeIrO_6$* , Tese de Mestrado, Instituto de Física "Gleb Wataghin", Universidade Estadual de Campinas, 2008.
- [66] H. M. McConnell, *J. Chem. Phys.* **39**, 1910, 1963.
- [67] E. Ruiz, J. Cirera and S. Alvarez, *Coord. Chem. Rev.* **249**, 2649, 2005.
- [68] L. Öhrström, *C. R. Chimie* **8**, 1374, 2005.
- [69] J. Cano, E. Ruiz, S. Alvarez and M. Verdaguer, *Comments. Inorg. Chem.* **20**, 27, 1998.
- [70] T. Makarova e F. Palacio (eds.), *Carbon-Based Magnetism*, Elsevier, 2006
- [71] D. A. Souza, *Síntese e Estudo de Novos Compostos Magnéticos Obtidos a partir de Pré-ligantes Contendo Grupos Ferrocenil, Nitronil Nitróxido e Catecol*, Tese de Mestrado, Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense, 2006.
- [72] Yun-He Xu, Xiao-Ni Qu, Hai-Bin Song, Li-Cun Li, Zong-Hui Jiang and Dai-Zheng Liao, *Polyhedron* **26**, 741, 2007.
- [73] A. M. dos Santos, P. Brandão, A. Fitch, M. S. Reis, V. S. Amaral and J. Rocha, *J. Solid State Chem.* **180**, 16, 2007.
- [74] K. Kawamura, A. Kawahara and J. T. Liyama, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* **34**, 3181, 1978.
- [75] M. S. Reis and A. M. dos Santos, *Phys. Rev. B* **73**, 214415, 2006.
- [76] M. S. Reis, A. M. dos Santos, V. S. Amaral, A. M. Souza, P. Brandão, J. Rocha, N. Tristan, R. Klingler, B. Buchner, D. Volkova and A. N. Vasilev, *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, 446203, 2007.