

**Felipe dos Santos Sarrat**

*Estudo de propriedades físicas de oxi-boratos  
assistido pela análise do perfil de densidade  
eletrônica obtido através do Método da Entropia  
Máxima*

Niterói

Março de 2007

**Felipe dos Santos Sarrat**

***Estudo de propriedades físicas de oxi-boratos  
assistido pela análise do perfil de densidade  
eletrônica obtido através do Método da Entropia  
Máxima***

Tese apresentada perante a Universidade Federal Fluminense para a obtenção do título de Doutor em Física

Orientador:

Prof. Dr. Renato Bastos Guimarães

UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE

Niterói

Março de 2007

# *Conteúdo*

<b>Lista de Figuras</b>	p. iv
<b>Lista de Tabelas</b>	p. ix
<b>Agradecimentos</b>	p. 11
<b>Resumo</b>	p. 12
<b>Abstract</b>	p. 13
<b>1 Introdução</b>	p. 1
<b>2 Procedimento experimental</b>	p. 5
2.1 Coleta de dados experimentais de difração de raios-x . . . . .	p. 5
2.2 Estrutura cristalina . . . . .	p. 8
2.2.1 Piroborato $Mn_2B_2O_5$ . . . . .	p. 8
2.2.2 Ludwigita $Fe_3O_2BO_3$ . . . . .	p. 11
<b>3 O Método da Entropia Máxima</b>	p. 14
3.1 Origens históricas do método . . . . .	p. 14
3.2 O formalismo de Collins . . . . .	p. 16
3.3 Vantagens do método . . . . .	p. 22
<b>4 Teoria do Antiferromagnetismo</b>	p. 24
4.1 Teoria do Antiferromagnetismo de Van Vleck . . . . .	p. 25

4.2	Teoria Fenomenológica da Anisotropia Magnética . . . . .	p. 28
4.2.1	Campo crítico de “spin-flop” . . . . .	p. 28
4.2.2	Suscetibilidade à temperatura do zero absoluto e campos efetivos . . .	p. 32
4.2.3	Balanço energético do mecanismo de “spin-flop” à temperatura do zero absoluto . . . . .	p. 37
4.2.4	Teoria do Antiferromagnetismo de Néel . . . . .	p. 39
<b>5</b>	<b>Resultados</b>	p. 43
5.1	Piroborato $Mn_2B_2O_5$ . . . . .	p. 43
5.1.1	Densidade eletrônica . . . . .	p. 43
5.1.2	Curvas de derivadas da magnetização em relação ao campo magnético aplicado e isoterma da magnetização à temperatura de 2 K . . .	p. 51
5.1.3	Célula unitária magnética proposta . . . . .	p. 55
5.1.4	Balanço energético das interações dos spins da unidade assimétrica . .	p. 59
5.1.5	Estimativas das integrais de troca antiferromagnéticas . . . . .	p. 62
5.2	Ludwigita $Fe_3O_2BO_3$ . . . . .	p. 64
5.2.1	Densidade eletrônica . . . . .	p. 64
5.2.2	Ordenamento de carga e delocalização eletrônica observados através do mapa de Entropia Máxima . . . . .	p. 68
<b>6</b>	<b>Conclusões</b>	p. 71
<b>Apêndice A – Determinação das fases dos fatores de estrutura pelo Método dos Átomos Pesados</b>		p. 74
<b>Apêndice B – O Método da Entropia Máxima e o Teorema de Bayes: inferência estatística</b>		p. 79
<b>Apêndice C – Teoria do Campo dos Ligantes</b>		p. 82

<b>Apêndice D – A aproximação de Heitler-London</b>	p. 88
<b>Apêndice E – Intensidade medida no experimento de difração de raios-x</b>	p. 91
<b>Apêndice F – Modificação do programa MEED</b>	p. 100
<b>Bibliografia</b>	p. 108

## *Lista de Figuras*

- 2.1 Estrutura cristalina do composto  $Mn_2B_2O_5$  projetada no plano  $bc$ . Os círculos maiores representam íons de oxigênio, os de tamanho intermediário e os menores representam íons de manganês e boro respectivamente. Os três retângulos pontilhados, numerados 1, 2 e 3, referem-se às regiões da estrutura cristalina cuja distribuição de densidade eletrônica é mostrada nas figuras 5.1, 5.4 e 5.7 da subseção 5.1.1, respectivamente. Esta figura foi desenhada com o programa VENUS(1). . . . . p. 10
- 2.2 Fita da estrutura do piroborato  $Mn_2B_2O_5$ . Os círculos de cor cinza representam os íons de manganês dos centros das unidades octaédricas e os círculos de cor preta representam os íons de oxigênio dos seus vértices. . . . . p. 10
- 2.3 Célula unitária do composto  $Fe_3O_2BO_3$ . Os círculos maiores representam íons de Fe, os de tamanho intermediário representam íons  $O^{2-}$  e os círculos menores representam íons  $B^{3+}$ . . . . . p. 12
- 2.4 Estrutura cristalina do composto  $Fe_3O_2BO_3$ . Os números identificam os íons de Fe da tabela 2.6 e íons de Fe no interior de octaedros de mesma cor estão deslocados de  $0.5c \text{ \AA}$ , ao longo do eixo  $c$ , em relação aos íons de Fe no interior de octaedros de cor distinta. As “tríades de 3 pernas” são formadas pelos íons Fe4-Fe2-Fe4, alinhados ao longo do eixo  $c$ . . . . . p. 13
- 4.1 Definição dos ângulos para o fenômeno de “spin-flop”. . . . . p. 29
- 4.2 Definição dos ângulos e vetores magnetização para o balanço de energia do fenômeno de “spin-flop”. . . . . p. 38

- 5.1 Distribuição da densidade eletrônica na região 1 da figura 2.1 projetada no plano (100) da estrutura do piroborato  $Mn_2B_2O_5$ . Quadrados, círculos e triângulos indicam posições de íons de manganês, oxigênio e boro respectivamente. Um máximo de densidade eletrônica, provavelmente devido à superposição de dois orbitais moleculares  $e_g^*$ , pode ser observado logo acima do íon de boro no centro da figura. Os dois íons de manganês da figura estão em sítios 1 em uma linha paralela ao eixo  $b$ . Este mapa foi obtido usando-se o programa VENUS(1) para visualização de distribuições de densidade eletrônica (intervalo de  $8.0 \text{ el./\AA}^3$  entre linhas de contorno desenhadas de 0.0 a  $56 \text{ el./\AA}^3$ ). . . . . p. 46
- 5.2 Unidades octaédricas contendo os íons  $Mn^{2+}$  em sítios 1 da região 1 da figura 2.1. A distância entre os ânions dos vértices apicais das unidades é de  $2.415 \text{ \AA}$ . O esquema teórico da superposição de orbitais moleculares  $e_g^*$  representando unidades octaédricas regulares na posição das unidades reais desta figura é mostrado na figura 5.3. . . . . p. 47
- 5.3 Esquema teórico de superposição dos orbitais  $e_g^*$  proposto para os íons  $Mn^{2+}$  em sítios 1 da região 1 da figura 2.1. São mostrados somente alguns lóbulos das funções de onda do íon central e de alguns ânions ligantes que compõem as funções de simetria adaptada  $e_g^*$  das duas unidades octaédricas. A superposição de lóbulos de orbitais com mesmo sinal indica acúmulo de densidade eletrônica na região de superposição. . . . . p. 47
- 5.4 Distribuição da densidade eletrônica na região 2 da figura 2.1 projetada no plano (100) da estrutura do piroborato  $Mn_2B_2O_5$ . Um máximo de densidade eletrônica pode ser visto no centro da figura, provavelmente devido à superposição de dois orbitais moleculares  $t_{2g}^*$ . Os quatro íons de manganês da figura estão em sítios 2. A simetria de inversão relativa ao ponto central da figura é claramente vista (intervalo of  $8.0 \text{ el./\AA}^3$  entre linhas de contorno desenhadas de 0.0 a  $56 \text{ el./\AA}^3$ ). . . . . p. 48

- 5.5 Unidades octaédricas contendo os íons  $Mn^{2+}$  em sítios 2 da região 2 da figura 2.1. As linhas mais grossas conectam íons que formam planos reais, constituídos pelo íon central, pelo ânion do vértice apical da unidade e por um ânion da base piramidal, cuja representação teórica aproximada é mostrada no esquema da figura 5.6. A distância entre um ânion do vértice apical de uma unidade e o outro ânion da base piramidal da outra é de 2.429 Å. O máximo de densidade eletrônica da figura 5.4 situa-se entre os dois triângulos tracejados. . . . . p. 48
- 5.6 Esquema teórico de superposição dos orbitais  $t_{2g}^*$  proposto para os íons  $Mn^{2+}$  em sítios 2 da região 2 da figura 2.1. São mostrados somente alguns lóbulos das funções de onda do íon central e de alguns ânions ligantes que compõem as funções de simetria adaptada  $t_{2g}^*$  das duas unidades octaédricas. Os planos formados pelo íon central e pelos dois ânions ligantes de cada unidade mostrada no esquema teórico não são necessariamente paralelos. Novamente nota-se a superposição de lóbulos de orbitais com mesmo sinal, que indica acúmulo de densidade eletrônica na região de superposição. . . . . p. 49
- 5.7 Distribuição da densidade eletrônica na região 3 da figura 2.1 projetada no plano (100) da estrutura do piroborato  $Mn_2B_2O_5$ . Os dois íons de manganês da figura estão em sítios 1 de “fitas” coplanares adjacentes. Dois máximos simétricos e idênticos de densidade, provavelmente devidos à superposição de dois orbitais moleculares  $t_{2g}^*$ , podem ser vistos em torno do ponto central da figura. Estes máximos sugerem interação ferromagnética. Novamente observa-se a simetria de inversão relativa ao centro da figura (intervalos de  $8.0 \text{ el./\AA}^3$  entre linhas de contorno desenhadas de 0.0 a  $56 \text{ el./\AA}^3$ ). . . . . p. 50
- 5.8 Isoterma da magnetização do composto  $Mn_2B_2O_5$  em função do campo à temperatura  $T = 2 K$ . As retas azul, preta e vermelha auxiliam na visualização das mudanças da magnetização. . . . . p. 52
- 5.9 Isotermas das derivadas da magnetização em relação ao campo magnético aplicado em função do campo para o composto  $Mn_2B_2O_5$ . . . . . p. 53

- 5.10 Suscetibilidades paralela e perpendicular ao eixo  $a$  da célula unitária do composto  $Mn_2B_2O_5$  em função da temperatura (estas suscetibilidades correspondem às suscetibilidades perpendicular e paralela ao eixo de fácil magnetização, respectivamente). . . . . p. 54
- 5.11 Duas configurações de spin possíveis para o estado ordenado do piroborato  $Mn_2B_2O_5$  assumindo-se que o pico correspondente ao menor campo magnético aplicado, mostrado na figura 5.9, é causado pelo “spin-flop” do par 1-1(A). Entretanto, a situação em (b) não é compatível com a interação antiferromagnética entre sítios 2-2 inter-fita, mostrada pelo mapa de densidade eletrônica da figura 5.4. Desta forma, a célula magnética proposta é a mostrada em (a). . . . . p. 58
- 5.12 Densidade eletrônica da célula unitária do composto  $Fe_3O_2BO_3$  (projeção no plano  $ab$  e eixo  $b$  vertical). . . . . p. 67
- 5.13 Mapa de densidade eletrônica projetada no plano (010) (plano  $ac$ ) para duas células unitárias (projeção de  $z = 0.00$  a  $z = 0.25$ ,  $\rho_{mín.} = 17.0 \text{ el./\AA}^3$ ,  $\rho_{máx.} = 250 \text{ el./\AA}^3$ , intervalo de  $2.00 \text{ el./\AA}^3$  e eixo  $c$  vertical). Os picos de densidade eletrônica situados nos centros das células representam os íons  $Fe_2$  e os picos à esquerda representam os íons  $Fe_4$ . Os picos situados no meio das arestas das células representam os íons  $Fe_3$  e os situados nos vértices representam íons  $Fe_1$ . O íon  $Fe_3$  está afastado de  $0.23b \text{ \AA}$ , ao longo do eixo  $b$ , em relação ao íon  $Fe_2$ . As linhas de contorno centrais que conectam íons  $Fe_2$  e  $Fe_3$  ao longo do eixo  $c$  indicam o “hopping” eletrônico entre as tríades  $Fe_4$ - $Fe_2$ - $Fe_4$ . . . . . p. 69
- 5.14 Densidade eletrônica dos íons  $Fe_4$  (pico esquerdo) e  $Fe_2$  projetada no plano (010) (plano  $ac$ ). A projeção foi feita de  $z = 0.00$  a  $z = 0.20$ ,  $\rho_{mín.} = 101.5 \text{ el./\AA}^3$ ,  $\rho_{máx.} = 1000 \text{ el./\AA}^3$  e o intervalo é de  $35.00 \text{ el./\AA}^3$ . . . . . p. 69
- 5.15 Densidade eletrônica do íon  $Fe_2$  projetada no plano (100) (plano  $bc$ ). A projeção foi feita de  $z = 0.40$  a  $z = 0.60$ ,  $\rho_{mín.} = 83.00 \text{ el./\AA}^3$ ,  $\rho_{máx.} = 1000 \text{ el./\AA}^3$  e o intervalo é de  $100.0 \text{ el./\AA}^3$ . . . . . p. 70
- 5.16 Densidade eletrônica do íon  $Fe_4$  projetada no plano (100) (plano  $bc$ ). A projeção foi feita de  $z = 0.15$  a  $z = 0.35$ ,  $\rho_{mín.} = 83.00 \text{ el./\AA}^3$ ,  $\rho_{máx.} = 1000 \text{ el./\AA}^3$  e o intervalo é de  $100.0 \text{ el./\AA}^3$ . . . . . p. 70

5.17	Densidade eletrônica dos íons Fe <sup>4+</sup> (pico esquerdo) e Fe <sup>2+</sup> projetada no plano (001) (plano <i>ab</i> ). A projeção foi feita de $z = 0.00$ a $z = 1.00$ , $\rho_{\text{mín.}} = 85.00 \text{ el./\AA}^3$ , $\rho_{\text{máx.}} = 1000 \text{ el./\AA}^3$ e o intervalo é de $100.0 \text{ el./\AA}^3$ . . . . .	p. 70
A.1	Diagrama de Argand para o fator de estrutura no caso geral. . . . .	p. 77
A.2	Diagrama de Argand para o fator de estrutura no caso centrosimétrico. . . . .	p. 78
C.1	Sistema de eixos cartesianos para o íon central coordenado octaetricamente com 6 ânions ligantes. . . . .	p. 87
C.2	Esquema ilustrando combinação de orbitais em ligação $\sigma$ . Em (a) os lóbulos superpostos originam acúmulo de densidade na região de superposição e em (b) geram decréscimo de densidade na mesma região. . . . .	p. 87

## *Lista de Tabelas*

2.1	Resultados da solução da estrutura e parâmetros do experimento de difração de raios-x referentes ao composto $Mn_2B_2O_5$ . . . . .	p. 6
2.2	Resultados da solução da estrutura e parâmetros do experimento de difração de raios-x referentes ao composto $Fe_3O_2BO_3$ . . . . .	p. 7
2.3	Parâmetros cristalográficos do composto $Mn_2B_2O_5$ . . . . .	p. 9
2.4	Coordenadas fracionárias dos átomos da unidade assimétrica do composto $Mn_2B_2O_5$ . Os erros das coordenadas, entre parênteses, estão expressos em unidades de $10^4$ . . . . .	p. 9
2.5	Parâmetros cristalográficos do composto $Fe_3O_2BO_3$ . . . . .	p. 11
2.6	Coordenadas fracionárias dos átomos da unidade assimétrica do composto $Fe_3O_2BO_3$ . Os erros das coordenadas, entre parênteses, estão expressos em unidades de $10^4$ . . . . .	p. 12
5.1	O programa MEED aplicado ao composto $Mn_2B_2O_5$ : parâmetros empregados e alguns resultados numéricos. . . . .	p. 43
5.2	Alguns fatores de estrutura. . . . .	p. 44
5.3	Coordenadas fracionárias dos átomos da unidade assimétrica do composto $Mn_2B_2O_5$ obtidas pelo MEED. . . . .	p. 45
5.4	Hierarquia de interações, sítios dos pares, número de vizinhos mais próximos com a mesma ligação, distâncias entre íons do par, figura ilustrando o máximo de densidade eletrônica correspondente à interação, tipo de acoplamento e valor do campo crítico de “spin-flop” para interações de troca interfitas no composto $Mn_2B_2O_5$ . Os símbolos (A) e (B) significam sítios adjacentes em linhas paralelas ao eixo $b$ e em “fitas” coplanares adjacentes, respectivamente. . . . .	p. 57

5.5	Alguns parâmetros de campo molecular dos compostos MnO e Mn <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . .	p. 63
5.6	O programa MEED aplicado ao composto Fe <sub>3</sub> O <sub>2</sub> BO <sub>3</sub> : parâmetros empregados e alguns resultados numéricos. . . . .	p. 65
5.7	Alguns fatores de estrutura. . . . .	p. 65
5.8	Coordenadas fracionárias dos átomos de Fe da unidade assimétrica do composto Fe <sub>3</sub> O <sub>2</sub> BO <sub>3</sub> obtidas pelo MEED. A comparação das coordenadas desta tabela com as coordenadas da tabela 2.6 pode ser feita após aplicação das operações de simetria da quinta coluna às coordenadas dos átomos. As coordenadas transformadas são mostradas na tabela 5.9. . . . .	p. 66
5.9	Coordenadas fracionárias transformadas dos átomos de Fe da unidade assimétrica do composto Fe <sub>3</sub> O <sub>2</sub> BO <sub>3</sub> obtidas pelo MEED. . . . .	p. 66
A.1	Fator de simetria $S_g(\mathbf{k})$ para o grupo P-1 . . . . .	p. 78
A.2	Fator de simetria $S_g(\mathbf{k})$ para o grupo Pbam . . . . .	p. 78
C.1	Funções de simetria adaptada (simetria octaédrica). Os números indexados aos símbolos dos orbitais referem-se à numeração do esquema da figura C.1. .	p. 86

## *Agradecimentos*

Agradeço a Deus pela força e persistência necessárias para a conclusão deste trabalho, diante dos percalços familiares e obstáculos que surgiram no caminho.

Agradeço à minha mãe, a meus dois irmãos e à minha cunhada, pelo apoio e compreensão necessários à esta empreitada.

Agradeço especialmente ao meu orientador, prof. Renato, e ao prof. João Carlos, cujas orientações e discussões foram fundamentais para a própria existência desta tese.

Agradeço ao prof. Múcio pelas sugestões valiosas para o artigo e a pesquisa.

Agradeço aos funcionários da biblioteca, sempre solícitos e dedicados ao auxílio à minha pesquisa.

Agradeço aos meus colegas de turma e professores da Pós-Graduação, que forneceram com dedicação e competência os conhecimentos necessários para meu trabalho de pesquisa e crescimento profissional.

Agradeço ao Grupo de Cristalografia do Laboratório de Difração de Raios-X do Instituto de Física da Universidade de São Paulo em São Carlos, nas pessoas dos professores doutores Y. P. Mascarenhas, J. Ellena, E. E. Castellano e A. C. Doriguetto, pelos dados experimentais necessários para a efetuação dos cálculos.

Agradeço à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES e à Fundação Carlos Chagas Filho de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro - FAPERJ, cujos suportes financeiro e de pesquisa tornaram este trabalho possível.

## *Resumo*

Nesta tese é proposta uma nova ferramenta para a análise de propriedades físicas de materiais, baseada no emprego conjunto da Teoria do Campo dos Ligantes, da Teoria do Antiferromagnetismo e de um método alternativo de obtenção de densidades eletrônicas de cristais, conhecido como o Método da Entropia Máxima. Esta ferramenta é exposta através de um estudo que visa o esclarecimento da origem do ordenamento antiferromagnético tridimensional do composto piroborato  $Mn_2B_2O_5$  e, para este fim, o Método da Entropia Máxima foi empregado com o objetivo de obter o perfil de densidades eletrônicas da célula unitária do composto livre de qualquer *bias*. A análise conjunta dos mapas de densidade eletrônica e das medidas da derivada da magnetização em relação ao campo magnético aplicado em função deste campo, permitiu a identificação da célula unitária magnética do material e a determinação de uma hierarquia de interações de troca que são responsáveis pela ordem magnética de longo alcance observada, juntamente com os valores destas interações de troca e com os orbitais magnéticos superpostos correspondentes. O Método da Entropia Máxima também foi empregado na verificação da validade da interpretação de propriedades de transporte do composto ludwigita  $Fe_3O_2BO_3$ , fornecida em um estudo prévio de espectroscopia Mössbauer feito no material.

## *Abstract*

In this thesis is proposed a new tool for the analysis of physical properties of materials, based on the conjoint use of the Ligand Field Theory, of the Theory of Antiferromagnetism and of an alternative method for obtaining electron densities of crystals, known as the Maximum-Entropy Method. This tool is shown by a study which aims the explanation of the origin of the three-dimensional antiferromagnetic ordering of the pyroborate  $\text{Mn}_2\text{B}_2\text{O}_5$  and, for this purpose, the Maximum-Entropy Method has been employed in order to obtain the *bias-free* electron density configuration of the unit cell. The conjoint analysis of the electron density maps and the magnetic measurements of the magnetization derivatives as a function of the applied magnetic field has led to the identification of the magnetic unit cell and the determination of a hierarchy of exchange interactions responsible for the observed long-range magnetic order, together with the values of these exchange interactions and the corresponding overlapped magnetic orbitals. The Maximum-Entropy Method also has been employed for the examination of the validity of the interpretation of transport properties of the ludwigite  $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ , given in a previous Mössbauer spectroscopy study made on this material.

# 1 *Introdução*

Nesta tese é proposta uma nova ferramenta de análise de propriedades físicas de materiais com base no emprego conjunto da Teoria do Campo dos Ligantes, da Teoria do Antiferromagnetismo dos materiais e de um método alternativo de obtenção da densidade eletrônica de cristais, proveniente da Cristalografia, que é conhecido como o Método da Entropia Máxima (MEM). O MEM constitui-se em uma ferramenta poderosa em estudos cristalográficos devido à sua simplicidade, ao fato de dispensar qualquer modelo *a priori* acerca da densidade eletrônica que possa influenciar de alguma forma seus resultados e, ainda, ao fato de exigir de forma explícita em sua formulação a observância dos dados experimentais de Difração de Raios-x disponíveis para o material estudado. Esta exigência manifesta-se através da comparação estatística destes dados experimentais com sua representação teórica como uma função do conjunto de densidades eletrônicas da célula unitária do cristal investigado.

O Método da Entropia Máxima é uma opção valiosa para a determinação da distribuição de densidade eletrônica de compostos cristalinos para os quais dados experimentais de Difractometria de Raios-X estão disponíveis(2). O emprego deste método constitui uma alternativa aos métodos teóricos existentes de cálculo *ab initio* de densidades eletrônicas, que são de difícil aplicação e não estão sujeitos à exigência de concordância de seus resultados com os dados experimentais disponíveis. Comparativamente, o MEM é um método cuja formulação e aplicação são simples e possui a vantagem de ser livre do *bias* que é inerente a qualquer modelo teórico pois tais modelos são dispensáveis durante a sua aplicação. Particularmente, dois aspectos do Método da Entropia Máxima o tornam uma escolha atraente e confiável para a solução do problema proposto nesta tese. O primeiro aspecto consiste no fato de que este método gera densidades eletrônicas para o cálculo das grandezas teóricas da Cristalografia conhecidas como fatores de estrutura de forma tal que a concordância entre estas grandezas e os fatores de estrutura experimentais, obtidos pela técnica de difratometria de raios-x, deve ser obedecida durante a sua aplicação. O segundo ponto é o fato de que esta técnica experimental é necessária e de uso rotineiro na caracterização das estruturas dos materiais sintetizados no Instituto de Física

da Universidade Federal Fluminense.

Em um estudo pioneiro das propriedades magnéticas do composto piroborato  $\text{Mn}_2\text{B}_2\text{O}_5$ (3) constatou-se que ele apresenta um antiferromagnetismo genuíno, possuindo uma temperatura de ordenamento antiferromagnético de  $23.3\text{ K}$  e pequena anisotropia magnética, quando comparado com outros materiais contendo os mesmos íons magnéticos. Adicionalmente, a análise de medidas da derivada da magnetização em relação ao campo magnético aplicado em função deste campo, feita no material em conjunto com a análise da estrutura cristalina do mesmo, sugeriu a presença de uma hierarquia de “giros” ou “spin-flops” sucessivos de pares de spins de subestruturas de baixa dimensionalidade distintas, presentes na sua estrutura cristalina. A necessidade de cálculos de densidade eletrônica do material foi evidenciada através de uma análise prévia da estrutura cristalina com o auxílio da Teoria do Campo dos Ligantes, feita em um trabalho anterior(4). Neste trabalho, foi proposto um esquema teórico com a finalidade de explicar a origem do acoplamento dos spins de alguns íons magnéticos localizados nas subestruturas de baixa dimensionalidade. Por meio deste esquema procurou-se compreender como o acoplamento dos spins era possível diante das grandes distâncias entre íons magnéticos envolvidas e da ausência de contato entre estas subestruturas através de íons diamagnéticos compartilhados. A idéia principal do trabalho era a de que o acoplamento antiparalelo dos spins dos íons magnéticos das subestruturas distintas seria o resultado da superposição de dois orbitais moleculares magnéticos idênticos tipo  $e_g^*$ , identificados pela aplicação da Teoria do Campo dos Ligantes. Como consequência desta superposição, deveria existir uma concentração de densidade eletrônica na região específica da estrutura cristalina localizada entre as subestruturas. Apesar da Teoria empregada para a construção do esquema ser reconhecida e apoiada por vários resultados experimentais anteriores de outros estudos ainda assim havia a necessidade de confirmação experimental da validade do esquema proposto e, adicionalmente, uma visualização geral mais detalhada do magnetismo do material era uma meta a ser atingida. Portanto, para efetuar-se a identificação dos pares de spins “girados”, para obter-se uma visualização geral do magnetismo do material e para confirmar a validade do esquema proposto, era necessária a obtenção do perfil de densidade eletrônica da célula unitária do composto, livre de qualquer *bias*, isto é, livre de quaisquer considerações *a priori* acerca da densidade eletrônica que pudessem influenciar de alguma forma os resultados. Ao mesmo tempo, o método de obtenção das densidades deveria exigir a concordância de seus resultados com os dados experimentais de difração de raios-x disponíveis para o material e estes resultados deveriam concordar, ainda, com a análise das medidas de propriedades magnéticas do material, também disponíveis.

Esta tese, de fato, contém um estudo complementar sobre a origem do magnetismo do composto  $Mn_2B_2O_5$ , constituindo-se em uma continuação do estudo pioneiro de Fernandes *et al.*(3) acerca das propriedades estruturais e magnéticas do mesmo. A análise de alguns dos resultados apresentados nesta tese, bem como dos mapas de densidade eletrônica, foi reportada em artigo científico publicado em periódico de circulação internacional(5) e este artigo constitui-se no segundo estudo existente até o momento acerca das propriedades magnéticas do piroborato  $Mn_2B_2O_5$ .

O Método da Entropia Máxima também foi empregado na obtenção de mapas de densidade eletrônica da célula unitária do composto ludwigita  $Fe_3O_2BO_3$ . As propriedades magnéticas e de transporte deste material foram exaustivamente estudadas e são bem conhecidas(6),(7),(8). O foco de interesse da aplicação do Método consistiu em verificar a interpretação fornecida para suas propriedades de transporte em um estudo prévio de espectroscopia Mössbauer feito no material(9). Ao mesmo tempo, a confiabilidade do Método poderia ser confirmada ao aplicá-lo a um problema de natureza distinta do problema do magnetismo.

O capítulo 2 contém os resultados da solução das estruturas e os parâmetros empregados no experimento de difração de raios-x, efetuado com os monocristais de  $Mn_2B_2O_5$  e  $Fe_3O_2BO_3$  pelo Grupo de Cristalografia do Laboratório de Difração de Raios-X do Instituto de Física da Universidade de São Paulo em São Carlos. Este grupo também foi o responsável pela solução das estruturas. Adicionalmente, neste capítulo, são descritas as estruturas cristalinas dos materiais.

O capítulo 3 é um resumo da teoria que fundamenta o Método da Entropia Máxima bem como da formulação do Método que foi utilizada nos cálculos. As origens históricas do Método são expostas juntamente com a sua fundamentação probabilística e com as suas características peculiares que o tornaram uma opção a ser considerada para a pesquisa científica em diferentes ramos do conhecimento.

O capítulo 4 contém um resumo da Teoria Geral do Antiferromagnetismo e da Anisotropia Magnética, abrangendo os estudos fundamentais mais significativos destas teorias, efetuados por L. Néel e J. H. van Vleck (Teoria de Campo Médio aplicada ao Antiferromagnetismo) e por T. Nagamiya e K. Yosida (Teoria Fenomenológica da Anisotropia Magnética Uniaxial).

No capítulo 5 são expostos os resultados da análise dos mapas de densidade eletrônica do piroborato  $Mn_2B_2O_5$  com o auxílio da Teoria do Campo dos Ligantes em conjunto com a análise das medidas da magnetização em função do campo magnético aplicado e das medi-

das das derivadas da magnetização em relação ao campo magnético aplicado em função deste campo, análise esta baseada na Teoria do Antiferromagnetismo e Anisotropia Magnética. Neste capítulo também é mostrada uma pequena análise dos mapas de densidade eletrônica do composto ludwigita  $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$  com o objetivo de verificar a interpretação fornecida para seu mecanismo de transporte em um estudo de espectroscopia Mössbauer feito no material.

O capítulo 6 contém as conclusões acerca dos resultados obtidos com o uso do Método em conjunto com a caracterização do magnetismo do composto  $\text{Mn}_2\text{B}_2\text{O}_5$  através da análise das medidas de propriedades magnéticas feitas no material.

## 2 *Procedimento experimental*

### 2.1 Coleta de dados experimentais de difração de raios-x

A síntese do composto piroborato  $\text{Mn}_2\text{B}_2\text{O}_5$ , realizada no Laboratório Experimental de Física do Estado Sólido do Instituto de Física da Universidade Federal Fluminense, é descrita na referência (3) enquanto que a síntese do composto ludwigita  $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ , realizada no mesmo laboratório, é descrita na referência (10). O experimento de difração de raios-x e a solução das estruturas cristalinas dos materiais foram realizados no Laboratório de Difração de Raios-X do Instituto de Física da Universidade de São Paulo em São Carlos pelo Prof. Dr. A. C. Doriguetto. A amostra do material piroborato  $\text{Mn}_2\text{B}_2\text{O}_5$  consistiu em um monocristal de dimensões  $0.03 \times 0.05 \times 0.08 \text{ mm}^3$ , apresentando-se na forma de uma agulha de cor rosa escura, enquanto que a amostra de ludwigita  $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$  consistiu em um monocristal preto na forma cilíndrica, de dimensões  $0.04 \times 0.04 \times 0.60 \text{ mm}^3$ . As medidas foram efetuadas em um difratômetro de 4 círculos Enraf-Nonius Kappa CCD utilizando radiação  $K\alpha$  de Molibdênio (comprimento de onda  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) e monocromador de grafite. Os dados foram coletados até um ângulo  $2\theta = 60^\circ$ . Os parâmetros do experimento e os resultados da solução das estruturas são resumidos nas tabelas 2.1 e 2.2.

O experimento de difração de raios-x fornece as intensidades  $E$  das reflexões de Bragg coletadas. Estas intensidades estão diretamente relacionadas com o quadrado de uma grandeza fundamental para os cálculos de densidade eletrônica efetuados: o fator de estrutura  $F$ . A teoria acerca do experimento de difração de raios-x bem como a relação entre as intensidades  $E$  medidas e os valores dos  $|F|^2$  são explicadas no Apêndice E.

A solução da estrutura consiste na determinação das espécies químicas e posições dos átomos da célula unitária do cristal por meio do refinamento dos parâmetros: eixos cristalográficos  $a$ ,  $b$ ,  $c$  e ângulos diretores  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  da célula unitária, coordenadas dos átomos da unidade assimétrica, ocupações dos sítios cristalográficos dos átomos, dentre outros parâmetros. Para este

fim utiliza-se o método de mínimos quadrados, que é empregado em um programa específico para a solução de estruturas cristalinas. Este refinamento é feito de forma que estes parâmetros forneçam valores de  $|F|^2$  e  $|F|$  que estejam em boa concordância com os valores experimentais das mesmas grandezas e esta concordância é avaliada por meio dos índices “Goodness of fit”  $GOF$ , de confiabilidade  $R$  e de confiabilidade ponderado  $R_p$ , definidos por:

$$R = \frac{\sum_{j=1}^h ||F_j|_o - |F_j|_c|}{\sum_{j=1}^h |F_j|_o}, \quad (2.1)$$

$$R_p = \frac{\sum_{j=1}^h (1/\sigma_j) ||F_j|_o - |F_j|_c|}{\sum_{j=1}^h (1/\sigma_j) |F_j|_o} \text{ e} \quad (2.2)$$

$$GOF = \sqrt{\frac{1}{h-i} \sum_{j=1}^h \frac{(|F_j|_o^2 - |F_j|_c^2)^2}{\sigma_j^2}}. \quad (2.3)$$

A quantidade  $h$  é o número de reflexões coletadas que foram usadas na solução da estrutura,  $i$  é o número de parâmetros ajustados e  $\sigma_j$  é o erro do módulo do fator de estrutura observado  $|F_j|_o$ . Os índices estatísticos  $R$  e  $R_p$  são usados na Cristalografia como indicadores da qualidade dos modelos de parâmetros propostos para as estruturas cristalinas(11). Para os compostos estudados os índices  $GOF$ ,  $R$  e  $R_p$  são mostrados nas tabelas 2.1 e 2.2. Considera-se que uma estrutura cristalina foi satisfatoriamente resolvida quando o valor final do índice  $R$  é próximo de 0.05(12) e o valor final de  $GOF$  é próximo de 1(11).

Tabela 2.1: Resultados da solução da estrutura e parâmetros do experimento de difração de raios-x referentes ao composto  $Mn_2B_2O_5$ .

<b>Parâmetros do experimento e resultados da solução da estrutura</b>	
Material	$Mn_2B_2O_5$
Temperatura	100 K
Coefficiente de absorção	$6.552 \text{ mm}^{-1}$
Coefficiente de extinção	0.155(12)
Número de reflexões independentes	1117
$N^\circ$ de dados/ $N^\circ$ de parâmetros	1117/83
“Goodness of fit” em $F^2$	1.145
Índices residuais $R$	$R = 0.0460$
	$R_p = 0.1118$

Tabela 2.2: Resultados da solução da estrutura e parâmetros do experimento de difração de raios-x referentes ao composto  $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ .

<b>Parâmetros do experimento e resultados da solução da estrutura</b>	
Material	$\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$
Temperatura	294 K
Coefficiente de absorção	$11.884 \text{ mm}^{-1}$
Coefficiente de extinção	0.070(5)
Número de reflexões independentes	615
$N^\circ$ de dados/ $N^\circ$ de parâmetros	615/58
“Goodness of fit” em $F^2$	1.233
Índices residuais $R$	$R = 0.0335$
	$R_p = 0.0948$

## 2.2 Estrutura cristalina

### 2.2.1 Piroborato $\text{Mn}_2\text{B}_2\text{O}_5$

A estrutura cristalina do composto piroborato  $\text{Mn}_2\text{B}_2\text{O}_5$  pertence ao sistema cristalino triclinico e é descrita pelo grupo espacial  $P - 1$ . A tabela 2.3 reproduz os parâmetros cristalográficos do composto e as coordenadas fracionárias dos átomos de sua unidade assimétrica são reproduzidas na tabela 2.4. Estas coordenadas fracionárias e os parâmetros cristalográficos do composto foram obtidos após a resolução da estrutura cristalina do mesmo, que é descrita na referência (3).

A estrutura cristalina do piroborato  $\text{Mn}_2\text{B}_2\text{O}_5$ , mostrada na figura 2.1 em projeção sobre o plano  $bc$ , é formada por subestruturas chamadas “fitas”. As “fitas” são grupos de 4 colunas, formadas por unidades octaédricas distorcidas contendo íons do metal de transição manganês  $\text{Mn}^{2+}$  em seus centros e íons de oxigênio  $\text{O}^{2-}$  em seus vértices. Unidades octaédricas adjacentes das mesmas colunas estão unidas entre si por uma aresta em comum de suas bases piramidais e estas colunas estendem-se ao longo do eixo  $a$  da célula unitária (figura 2.2).

As “fitas” são mantidas unidas na estrutura através dos íons boro do grupo piroborato  $\text{B}_2\text{O}_5^{4-}$ , de forma que cada íon de oxigênio é compartilhado por um grupo piroborato e por uma unidade octaédrica. Os íons  $\text{Mn}^{2+}$  estão igualmente distribuídos entre dois sítios cristalográficos distintos, sítio 1 e sítio 2, localizados nas colunas dos extremos e do centro das “fitas”, respectivamente. Cada unidade octaédrica das 2 colunas centrais compartilha 4 arestas com 4 unidades vizinhas das duas colunas adjacentes. Os sítios metálicos em colunas adjacentes da mesma fita estão deslocados entre si e ao longo do eixo  $a$  de uma distância igual à metade deste eixo. Este deslocamento é indicado pelos octaedros claros e escuros da figura 2.1.

Tabela 2.3: Parâmetros cristalográficos do composto  $\text{Mn}_2\text{B}_2\text{O}_5$ .

<b>Parâmetros Cristalográficos</b>	
Fórmula química	$\text{Mn}_2\text{B}_2\text{O}_5$
Peso molecular	211.50
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P-1
Dimensões da célula unitária	a=3.2692(1) Å b=6.2717(2) Å c=9.5796(4) Å $\alpha=104.840(2)^\circ$ $\beta=90.406(2)^\circ$ $\gamma=91.949(2)^\circ$
Número $q$ de elétrons da célula unitária	200
Volume $V$ da célula unitária	189.728(12) Å <sup>3</sup>
Número de fórmulas químicas na cél. unitária	2

Tabela 2.4: Coordenadas fracionárias dos átomos da unidade assimétrica do composto  $\text{Mn}_2\text{B}_2\text{O}_5$ . Os erros das coordenadas, entre parênteses, estão expressos em unidades de  $10^4$ .

<b>Coordenadas fracionárias</b>			
Átomo	x	y	z
Mn1	0.7441(2)	0.2150(1)	0.3658(1)
Mn2	0.2289(2)	0.3598(1)	0.0982(1)
B1	0.6843(14)	0.6785(8)	0.3511(5)
B2	0.3296(14)	0.8778(8)	0.1745(5)
O1	0.2702(9)	0.7002(5)	0.0585(3)
O2	0.2092(9)	0.0850(5)	0.1876(3)
O3	0.7335(9)	0.4761(5)	0.2562(3)
O4	0.5419(9)	0.8559(5)	0.3004(3)
O5	0.7567(9)	0.7195(5)	0.4945(3)

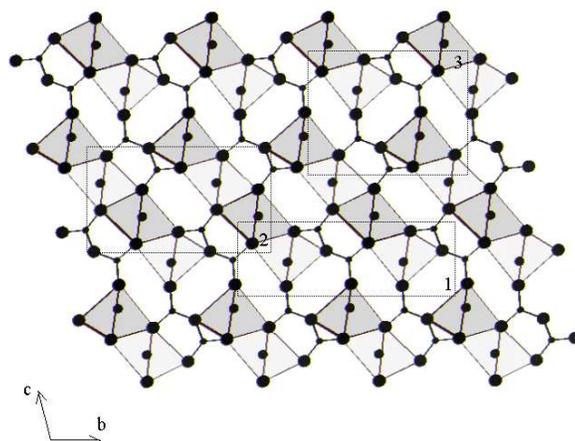


Figura 2.1: Estrutura cristalina do composto  $\text{Mn}_2\text{B}_2\text{O}_5$  projetada no plano  $bc$ . Os círculos maiores representam íons de oxigênio, os de tamanho intermediário e os menores representam íons de manganês e boro respectivamente. Os três retângulos pontilhados, numerados 1, 2 e 3, referem-se às regiões da estrutura cristalina cuja distribuição de densidade eletrônica é mostrada nas figuras 5.1, 5.4 e 5.7 da subseção 5.1.1, respectivamente. Esta figura foi desenhada com o programa VENUS(1).

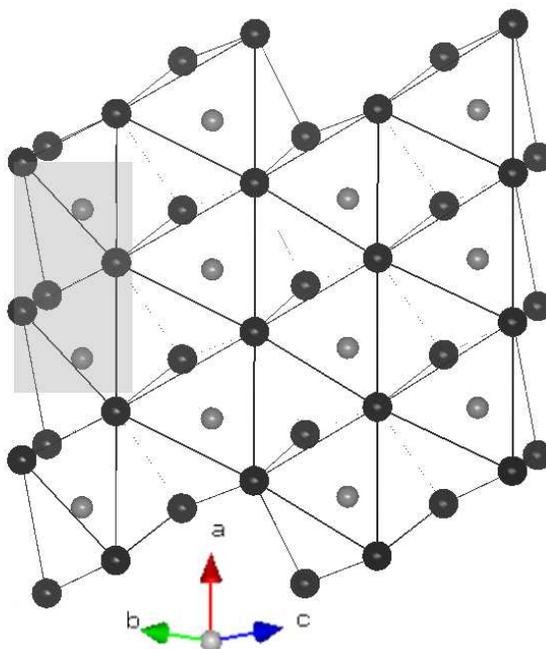


Figura 2.2: Fita da estrutura do piroborato  $\text{Mn}_2\text{B}_2\text{O}_5$ . Os círculos de cor cinza representam os íons de manganês dos centros das unidades octaédricas e os círculos de cor preta representam os íons de oxigênio dos seus vértices.

### 2.2.2 Ludwigita $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$

A estrutura cristalina do composto ludwigita  $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$  pertence ao sistema cristalino ortorrômbico e é descrita pelo grupo espacial *Pbam*. Seus parâmetros cristalográficos e as coordenadas fracionárias dos átomos de sua unidade assimétrica são reproduzidos nas tabelas 2.5 e 2.6, respectivamente. As coordenadas fracionárias e os parâmetros cristalográficos do composto foram obtidos após a resolução da estrutura cristalina do mesmo, que é descrita na referência (6).

As subestruturas que compõem a estrutura cristalina da ludwigita  $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$  são denominadas “paredes”. Estas paredes são compostas por unidades octaédricas contendo íons de Fe com valência mista  $3+/2+$  em seus centros e íons  $\text{O}^{2-}$  em seus vértices. Estas unidades octaédricas estendem-se ao longo do eixo *c* da célula unitária (figura 2.3), são conectadas por uma aresta em comum de suas bases piramidais, ao longo deste eixo, e cada unidade compartilha 4 arestas de 2 faces triangulares com 4 unidades de colunas vizinhas (2 unidades adjacentes ao longo de *c* situam-se em cada coluna vizinha). A parede estende-se em “zigue-zague” ao longo do eixo *a* e íons de Fe em uma seqüência de sítios 4-1-4-3-2 (figura 2.4) estão alternadamente deslocados entre si de metade do eixo *c* ao longo deste eixo. As “paredes” são mantidas unidas através do radical  $\text{BO}_3^{4-}$ . As “tríades de 3 pernas” são subestruturas importantes da ludwigita  $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$  e são formadas por 3 cadeias lineares de íons Fe4-Fe2-Fe4, que estendem-se ao longo do eixo *c*.

Tabela 2.5: Parâmetros cristalográficos do composto  $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ .

Parâmetros Cristalográficos	
Fórmula química	$\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$
Peso molecular	258.36
Sistema cristalino	Ortorrômbico
Grupo espacial	<i>Pbam</i>
Dimensões da célula unitária	a=9.462(2) Å b=12.308(2) Å c=3.075(1) Å $\alpha=90^\circ$ $\beta=90^\circ$ $\gamma=90^\circ$
Número <i>q</i> de elétrons da célula unitária	492
Volume <i>V</i> da célula unitária	358.11(15) Å <sup>3</sup>
Número de fórmulas químicas na cél. unitária	4

Tabela 2.6: Coordenadas fracionárias dos átomos da unidade assimétrica do composto  $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ . Os erros das coordenadas, entre parênteses, estão expressos em unidades de  $10^4$ .

Coordenadas fracionárias			
Átomo	x	y	z
Fe1	0.5000	0.5000	0.0000
Fe2	0.0000	0.5000	0.5000
Fe3	0.99971(6)	0.72575(5)	0.0000
Fe4	0.74448(6)	0.38753(5)	0.5000
O1	0.6566(3)	0.5425(2)	0.5000
O2	0.1126(3)	0.5789(3)	0.0000
O3	0.8771(3)	0.6385(2)	0.5000
O4	0.6125(4)	0.3590(2)	0.0000
O5	0.8408(3)	0.2358(3)	0.5000
B	0.7315(6)	0.6380(4)	0.5000

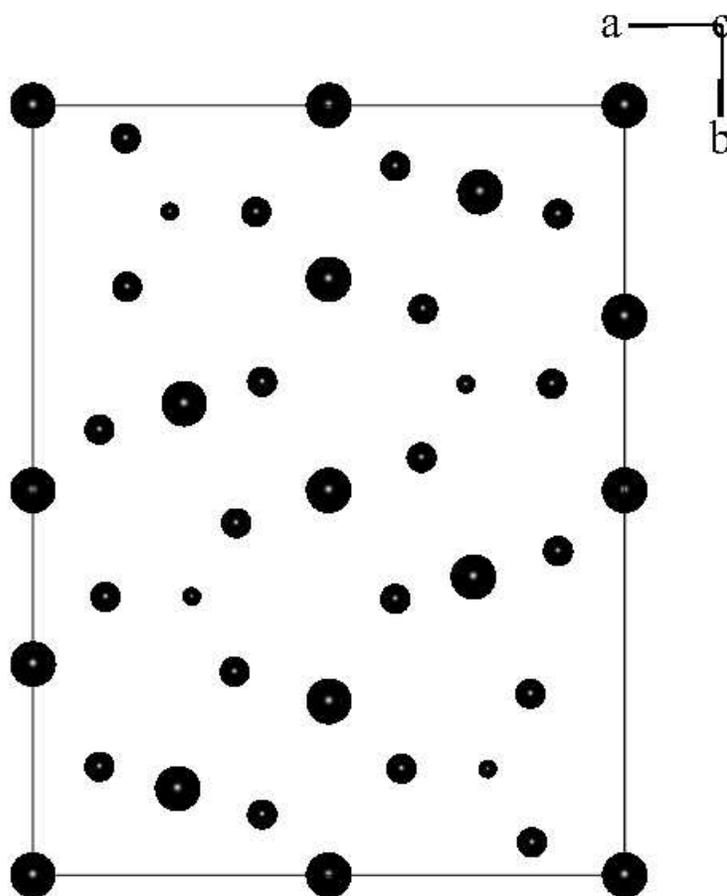


Figura 2.3: Célula unitária do composto  $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ . Os círculos maiores representam íons de Fe, os de tamanho intermediário representam íons  $\text{O}^{2-}$  e os círculos menores representam íons  $\text{B}^{3+}$ .

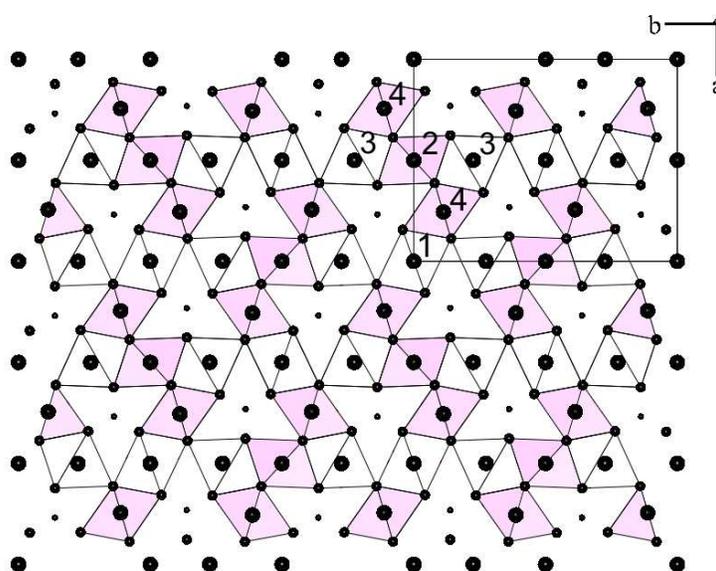


Figura 2.4: Estrutura cristalina do composto  $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ . Os números identificam os íons de Fe da tabela 2.6 e íons de Fe no interior de octaedros de mesma cor estão deslocados de  $0.5c \text{ \AA}$ , ao longo do eixo  $c$ , em relação aos íons de Fe no interior de octaedros de cor distinta. As “tríades de 3 pernas” são formadas pelos íons  $\text{Fe}_4\text{-Fe}_2\text{-Fe}_4$ , alinhados ao longo do eixo  $c$ .

## 3 *O Método da Entropia Máxima*

### 3.1 **Origens históricas do método**

O conceito de maximização da entropia é bem conhecido em diferentes ramos da Ciência e o papel desempenhado pela entropia foi objeto de discussão durante muitos anos. Em meio ao debate sugeriu-se até mesmo que este conceito deveria adquirir status de princípio fundamental da Mecânica Estatística, tal como proposto por Jaynes em seu polêmico trabalho de 1957(13). Ao defender sua proposta em um trabalho posterior(14), Jaynes chamou a atenção para o fato de que a importância da maximização da entropia já fora reconhecida por Gibbs(15) que, ao definir seu “ensemble” canônico para descrever sistemas fechados em equilíbrio térmico, provou que tal “ensemble” possuía entropia máxima como uma de suas propriedades. De fato, Jaynes demonstrou que se a Mecânica Estatística fosse considerada simplesmente como uma forma de inferência estatística, observaria-se que todas as regras de cálculo de suas grandezas a partir da determinação da função de partição seriam conseqüências imediatas do Princípio da Entropia Máxima e estas regras seriam justificadas independentemente de qualquer argumento físico ou até mesmo de verificação experimental(13). Ele demonstrou também que as distribuições com a maior entropia são especiais devido ao fato de que estas são as menos sujeitas a *bias* considerando-se a pouca informação disponível acerca das mesmas ou, em outros termos, são as menos influenciadas por qualquer informação ausente. Esta propriedade ilustraria o fato de que o Princípio da Entropia Máxima possuiria origens antigas que remontariam ao Princípio da Razão Insuficiente de Laplace, constituindo-se de fato em uma extensão do mesmo(13).

A aplicação do Princípio da Entropia Máxima em estudos científicos nos quais os dados experimentais disponíveis podem ser expressos como transformadas de Fourier de grandezas físicas de interesse teve início com o pioneiro trabalho de Gull e Daniell(16). Baseando-se neste princípio, eles desenvolveram um método de reconstrução de imagens de mapas celestes usando dados experimentais radioastronômicos incompletos e com ruído. Quatro anos mais

tarde Collins(17) estendeu o método para o ramo da Cristalografia, no qual ele assumiu o nome de Método da Entropia Máxima(18) após aplicações bem sucedidas do mesmo no estudo de densidades eletrônicas de diferentes compostos cristalinos(19),(20),(21). Dentre outras aplicações bem sucedidas podemos citar ainda o uso do método em estudos estruturais de compostos organo-metálicos através de difratometria de raios-x(22) e o cálculo da distribuição de densidades eletrônicas em óxidos metálicos(23) e metais(24).

A descrição do Método da Entropia Máxima que é exposta a seguir é baseada no formalismo de Collins(17).

## 3.2 O formalismo de Collins

A entropia  $S$  de um conjunto ou configuração  $\{\rho'(\mathbf{r}_i)\}$  de densidades eletrônicas normalizadas é definida para uma célula unitária dividida em  $N_p$  pixels de igual tamanho pela expressão:

$$S(\{\rho'(\mathbf{r}_i)\}) = - \sum_i^{N_p} \rho'(\mathbf{r}_i) \ln \left[ \frac{\rho'(\mathbf{r}_i)}{\tau'(\mathbf{r}_i)} \right], \quad (3.1)$$

onde  $\mathbf{r}_i$  é o vetor posição do pixel  $i$  em coordenadas cristalinas fracionárias  $(x,y,z)$ . Este vetor posição é dado por

$$\mathbf{r}_i = x\mathbf{a} + y\mathbf{b} + z\mathbf{c} \quad (3.2)$$

de tal forma que  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$  e  $\mathbf{c}$  são os vetores que determinam as dimensões da célula unitária. A entropia  $S(\{\rho'(\mathbf{r}_i)\})$  é definida em relação a uma configuração inicial  $\{\tau'(\mathbf{r}_i)\}$  de densidades eletrônicas normalizadas da célula unitária.

A normalização das densidades é da forma:

$$\rho'(\mathbf{r}_i) = \frac{\rho(\mathbf{r}_i)}{\sum_i^{N_p} \rho(\mathbf{r}_i)}, \quad (3.3)$$

$$\tau'(\mathbf{r}_i) = \frac{\tau(\mathbf{r}_i)}{\sum_i^{N_p} \tau(\mathbf{r}_i)} \quad (3.4)$$

e, de fato, é uma condição à qual a maximização da entropia está sujeita. Esta condição de normalização é dada de forma explícita por

$$\sum_i^{N_p} \rho'(\mathbf{r}_i) = 1. \quad (3.5)$$

A maximização da entropia é sujeita ainda a uma condição adicional que exige a concordância entre as grandezas experimentais obtidas por técnica de difratometria de raios-x e as mesmas grandezas calculadas utilizando-se a configuração de densidades  $\{\rho'(\mathbf{r}_i)\}$ . Esta condição é expressa por:

$$C = \sum_{\mathbf{k}}^N \frac{|F_{cal.}(\mathbf{k}) - F_{obs.}(\mathbf{k})|^2}{\sigma(\mathbf{k})^2} = N, \quad (3.6)$$

e é definida para  $N$  dados experimentais. As grandezas experimentais são os módulos dos fatores de estrutura  $F_{obs.}(\mathbf{k})$ , que apresentam desvios-padrão  $\sigma(\mathbf{k})$  e são observados para os

vetores recíprocos  $\mathbf{k}$ , dados por

$$\mathbf{k} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*. \quad (3.7)$$

Os vetores  $\mathbf{k}$  indicam as posições de pontos luminosos da figura de difração dos raios-x observada e estes pontos estão distribuídos em uma rede tridimensional no espaço recíproco. Esta rede no espaço recíproco, por sua vez, relaciona-se com a rede tridimensional no espaço direto que descreve a estrutura do cristal e é composta por translações da célula unitária de volume  $V$ . Esta relação é expressa por:

$$\mathbf{a}^* = \frac{\mathbf{b} \times \mathbf{c}}{V}, \quad (3.8)$$

$$\mathbf{b}^* = \frac{\mathbf{c} \times \mathbf{a}}{V} \quad (3.9)$$

$$\mathbf{c}^* = \frac{\mathbf{a} \times \mathbf{b}}{V}, \quad (3.10)$$

além de

$$\mathbf{a} \cdot \mathbf{a}^* = \mathbf{b} \cdot \mathbf{b}^* = \mathbf{c} \cdot \mathbf{c}^* = 1 \quad (3.11)$$

$$\mathbf{a} \cdot \mathbf{b}^* = \mathbf{a} \cdot \mathbf{c}^* = \mathbf{b} \cdot \mathbf{a}^* = \mathbf{b} \cdot \mathbf{c}^* = \mathbf{c} \cdot \mathbf{a}^* = \mathbf{c} \cdot \mathbf{b}^* = 0. \quad (3.12)$$

Como consequência destas relações, temos que:

$$\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i = hx + ky + lz. \quad (3.13)$$

Os pontos luminosos da figura de difração são gerados pela interferência construtiva entre feixes de raios-x difratados após espalhamento pelos elétrons dos átomos presentes na estrutura do cristal. Este fenômeno de espalhamento é interpretado como uma difração de feixes de raios-x em ângulos especiais por famílias de planos paralelos entre si e perpendiculares aos vetores  $\mathbf{k}$ . Estas famílias de planos são identificadas pela trinca de números inteiros chamados índices de Miller ( $hkl$ ), de tal forma que para cada vetor recíproco  $\mathbf{k}$  há uma família ( $hkl$ ) de planos. O ângulo especial de difração, no qual ocorre interferência construtiva entre feixes de raios-x difratados por planos paralelos de uma dada família, é o chamado ângulo de Bragg  $\theta_B$  e a difração correspondente a uma família ( $hkl$ ) de planos é chamada “reflexão de Bragg” ou, simplesmente, “reflexão”.

A intensidade luminosa dos pontos é proporcional ao módulo elevado ao quadrado da grandeza complexa  $F_{obs.}(\mathbf{k})$  e o módulo elevado ao quadrado de  $F_{obs.}(\mathbf{k})$  é a única informação que é fornecida pelo experimento de difração de raios-x (vide Apêndice E). A grandeza complexa  $F_{obs.}(\mathbf{k})$  é calculada teoricamente através de uma transformada de Fourier das densidades eletrônicas  $\rho'(\mathbf{r}_i)$  da célula unitária:

$$F_{cal.}(\mathbf{k}) = q \sum_i^{N_p} \rho'(\mathbf{r}_i) \exp(2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i), \quad (3.14)$$

onde  $q$  é o número de elétrons da célula unitária. O fator de estrutura  $F_{cal.}(\mathbf{k})$  representa a amplitude do espalhamento elástico dos raios-x por toda a densidade eletrônica da célula unitária do cristal e é definido de tal forma que, para  $\mathbf{k} = \mathbf{0}$ , tem-se que  $F_{cal.}(\mathbf{k} = \mathbf{0}) = q$ . Em sua forma geral o fator de estrutura  $F_{obs.}(\mathbf{k})$  é uma grandeza complexa e, como tal, possui um ângulo de fase ou fase característica que não é fornecida pelo experimento de difração de raios-x. O problema da determinação das fases dos fatores de estrutura é o mais importante tópico de estudos em Cristalografia e existem métodos variados para a sua solução. As fases dos  $N$  fatores de estrutura  $F_{obs.}(\mathbf{k})$  foram determinadas antes da aplicação do Método da Entropia Máxima e o método usado para obtê-las, que é o mais adequado para os compostos cristalinos de que trata esta tese, é descrito no Apêndice A.

A maximização condicionada da entropia é desenvolvida por meio do método dos multiplicadores de Lagrange. A função a ser maximizada é:

$$\begin{aligned} Q(\{\rho'(\mathbf{r}_i)\}, \lambda) &= S(\{\rho'(\mathbf{r}_i)\}) - \frac{\lambda}{2} C(\{\rho'(\mathbf{r}_i)\}) \\ &= - \sum_i^{N_p} \rho'(\mathbf{r}_i) \ln \left[ \frac{\rho'(\mathbf{r}_i)}{\tau'(\mathbf{r}_i)} \right] \\ &\quad - \frac{\lambda}{2} \sum_{\mathbf{k}}^N \frac{|F_{cal.}(\mathbf{k}) - F_{obs.}(\mathbf{k})|^2}{\sigma(\mathbf{k})^2} \end{aligned} \quad (3.15)$$

onde  $\lambda$  é o multiplicador de Lagrange adequado. De acordo com Collins a existência de um máximo da função  $Q$  para cada densidade  $\rho(\mathbf{r}_i)$  é exigida por

$$\frac{\partial Q}{\partial \rho(\mathbf{r}_i)} = 0, \quad (3.16)$$

que leva à obtenção de uma expressão para  $\rho(\mathbf{r}_i)$ , definida pixel a pixel na forma

$$\rho(\mathbf{r}_i) = \exp\left(\ln \tau(\mathbf{r}_i) - \frac{\lambda}{2} \frac{\partial C}{\partial \rho(\mathbf{r}_i)}\right). \quad (3.17)$$

A dependência da condição  $C$  em relação a  $\rho(\mathbf{r}_i)$  está contida na expressão do fator de estrutura  $F_{cal.}(\mathbf{k})$ . Collins considerou uma expansão em série de Taylor para aproximar a derivada de  $C$  em relação a  $\rho(\mathbf{r}_i)$  da forma

$$\frac{\partial C}{\partial \rho(\mathbf{r}_i)} \approx \left(\frac{\partial C}{\partial \rho(\mathbf{r}_i)}\right)_{\rho(\mathbf{r}_i)=\tau(\mathbf{r}_i)} = \frac{\partial C}{\partial \tau(\mathbf{r}_i)} \quad (3.18)$$

com o objetivo de obter uma expressão iterativa para as modificações de uma configuração inicial de densidades em direção à configuração correspondente ao máximo da função  $Q$ . Considerando que

$$|F_{cal.}(\mathbf{k}) - F_{obs.}(\mathbf{k})|^2 = [F_{cal.}(\mathbf{k}) - F_{obs.}(\mathbf{k})][F_{cal.}(\mathbf{k}) - F_{obs.}(\mathbf{k})]^* \quad (3.19)$$

e aplicando a regra de derivação de um produto, levando em conta ainda que

$$F_{cal.}(\mathbf{k})e^{-2\pi i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_i} = F_{cal.}(\mathbf{k})^* e^{2\pi i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_i} e \quad (3.20)$$

$$F_{obs.}(\mathbf{k})e^{-2\pi i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_i} = F_{obs.}(\mathbf{k})^* e^{2\pi i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_i}, \quad (3.21)$$

Collins obteve finalmente a expressão iterativa

$$\rho(\mathbf{r}_i) = \exp\left\{\ln \tau(\mathbf{r}_i) + q\lambda \sum_{\mathbf{k}} \frac{[F_{obs.}(\mathbf{k}) - F_{cal.}(\mathbf{k}, \{\tau(\mathbf{r}_i)\})]}{\sigma(\mathbf{k})^2} \exp(-2\pi i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_i)\right\} \quad (3.22)$$

para a modificação das densidades.

A aplicação do Método da Entropia Máxima é iniciada ao tomar-se uma configuração  $\{\tau(\mathbf{r}_i)\}$  de densidades eletrônicas como ponto de partida para o cálculo dos  $N$  fatores de estrutura  $F_{cal.}(\mathbf{k}, \{\tau(\mathbf{r}_i)\})$  e este cálculo, por sua vez, possibilita o cálculo de  $C(\{\tau(\mathbf{r}_i)\})$ . Em seguida, cada densidade  $\tau(\mathbf{r}_i)$  é modificada pixel a pixel de acordo com a expressão (3.22) e normalizada. O novo conjunto  $\{\rho'(\mathbf{r}_i)\}$  de densidades é usado no cálculo de novos valores dos fatores de estrutura  $F_{cal.}(\mathbf{k}, \{\rho'(\mathbf{r}_i)\})$  e de  $C(\{\rho'(\mathbf{r}_i)\})$ . Os valores de  $C$  para os dois conjuntos de densidades são comparados e caso o valor de  $C$  tenha sofrido uma redução em direção a  $N$ , devido à modificação efetuada nas densidades, incrementa-se o multiplicador de Lagrange  $\lambda$ ,

aplica-se novamente a expressão (3.22), efetua-se a normalização e compara-se o novo valor de  $C$  com o anterior. Se não houve decréscimo de  $C$ , diminui-se o valor de  $\lambda$ , recupera-se o conjunto de densidades não modificadas e repete-se o procedimento. A convergência é determinada pela satisfação da condição  $C = N$  e pela verificação dos valores do índice de confiabilidade  $R$  e do índice de confiabilidade ponderado  $R_p$ , definidos nas expressões (2.1) e (2.2).

Para o caso específico do composto  $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$  empregou-se uma outra condição, distinta de  $C = N$ , para os cálculos. Esta nova condição impõe uma restrição mais rigorosa da distribuição dos resíduos normalizados dos fatores de estrutura a uma distribuição gaussiana e isto contribui para a redução da presença de artefatos espúrios que possam surgir nos mapas de densidade eletrônica(25). A modificação do programa de cálculo original, que contém esta nova condição, é descrita no Apêndice F. Adicionalmente, o uso de configurações prévias de densidade eletrônica da célula unitária, baseadas no conhecimento parcial acerca da estrutura cristalina, também contribui para eliminar artefatos espúrios que possam ocorrer no mapa de densidade eletrônica(25). Desta forma, para o composto ludwigita  $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$  utilizou-se uma configuração inicial de densidades eletrônicas da célula unitária constituída por densidades eletrônicas esfericamente simétricas para os íons  $\text{O}^{2-}$  e  $\text{B}^{3+}$  sobre um “background” de densidade uniforme  $q/V$ . As densidades esfericamente simétricas foram definidas na forma

$$\rho(r) = \frac{A'}{(B' + C'r^2)^2} \quad (3.23)$$

onde  $A'$ ,  $B'$  e  $C'$  são constantes arbitrárias. Para os íons  $\text{O}^{2-}$ ,  $A' = 200$ ,  $B' = 2$  e  $C' = 1$ . Para os íons  $\text{B}^{3+}$ ,  $B' = 4$ .

De acordo com Gull e Daniell(16) o Método da Entropia Máxima é descrito como um procedimento de inferência estatística. Inicialmente, várias configurações são geradas de forma aleatória, sem qualquer exigência de sujeição aos dados experimentais, e agrupadas. Posteriormente, as transformadas de Fourier destas configurações são comparadas com os dados experimentais e observa-se que quase a totalidade das configurações será inconsistente com os dados experimentais, a despeito dos erros observacionais. Estas configurações são rejeitadas e as outras configurações, compatíveis com os erros e os dados experimentais, são agrupadas em grupos distintos para configurações distintas. Este processo de seleção de configurações prossegue até que cada configuração compatível com os dados experimentais e com os erros apareça muitas vezes. Então, as configurações de maior frequência são escolhidas como as que fornecem a representação mais provável da configuração real.

A correspondência entre o Método da Entropia Máxima e o Teorema de Bayes foi estabelecida por Jaynes(26). Por meio de um exemplo explicativo da bem sucedida aplicação do método, feita por Gull e Daniell, Jaynes ilustra o mecanismo de inferência estatística intrínseco ao método e sua conexão com o Teorema de Bayes. Este exemplo é descrito no Apêndice B.

### 3.3 Vantagens do método

A densidade eletrônica da célula unitária de um cristal pode ser determinada a partir da transformada inversa de Fourier dos fatores de estrutura, de acordo com a equação (3.14), e este é o método tradicional de obtenção das densidades eletrônicas a partir de dados experimentais de difratometria de raios-x. No entanto, este método é sujeito a problemas tais como a geração de densidades eletrônicas negativas e o surgimento de erros expressivos de truncamento da soma dos termos contendo os fatores de estrutura, erros estes que dependem da quantidade de dados experimentais disponíveis. De acordo com a equação (E.37) do Apêndice E o número total de reflexões de Bragg que podem ser coletadas pelo difratômetro consiste em aproximadamente 8852 reflexões independentes para o composto  $\text{Mn}_2\text{B}_2\text{O}_5$  e 4177 reflexões independentes para o composto  $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$  ( $h, k$  e  $l$  diferentes de zero para o composto  $\text{Mn}_2\text{B}_2\text{O}_5$ ). Observando-se os números de reflexões independentes efetivamente coletadas das tabelas 2.1 e 2.2 nota-se que é possível obter mapas de densidade eletrônica por síntese de Fourier com uma resolução maior que a proporcionada pelo conjunto de fatores de estrutura observados. Este fato torna o MEM uma alternativa a ser considerada na obtenção do perfil de densidade eletrônica das células unitárias dos materiais estudados devido à sua propriedade de super-resolução, que será exposta a seguir.

O Método da Entropia Máxima apresenta vantagens em relação ao método tradicional que o tornam atraente para o cálculo de densidades eletrônicas. Uma característica do Método, em particular, deve ser destacada: a super-resolução. Super-resolução significa que o Método pode fornecer funções de resolução maior que a resolução permitida pelos dados experimentais(17). Devido ao fato de que a célula unitária pode ser dividida em um número de pixels arbitrário para a obtenção de uma distribuição de densidades arbitrariamente densa observa-se que a sua representação exponencial, tal como a fornecida pelo Método, corresponde a uma função que não só é positiva e bem-comportada mas também é contínua e, portanto, possuidora de uma transformada infinita com resolução ilimitada(17).

Desta forma, podemos citar como vantagens do método:

- O Método da Entropia Máxima garante a positividade das densidades eletrônicas;
- É adequado a conjuntos de dados experimentais incompletos e com ruído(16);
- Fornece super-resolução, revelando detalhes da distribuição de densidades eletrônicas que estão além do limite dos dados experimentais disponíveis(17);

- Permite o acréscimo de novos dados experimentais para o aperfeiçoamento da configuração de densidades obtida por meio de nova aplicação do método(26);
- O *bias* sobre a configuração de densidades eletrônicas é minimizado ao máximo devido à própria natureza do método e ao fato dele dispensar o uso de qualquer configuração prévia de densidades.

## ***4 Teoria do Antiferromagnetismo***

A Teoria Fenomenológica da Anisotropia Magnética(27),(28) consiste em uma reformulação da bem conhecida Teoria do Antiferromagnetismo de Van Vleck(29). Esta teoria considera a influência da anisotropia magnética sobre a orientação dos spins de duas sub-redes de íons com spins antiparalelos.

Primeiramente, serão introduzidos em resumo os principais resultados da Teoria do Antiferromagnetismo de Van Vleck e, subsequente, serão mostrados em detalhe os cálculos e modificações conceituais apresentadas pela Teoria Fenomenológica da Anisotropia Magnética. Em seguida, será apresentada em resumo a formulação original de Néel(30) para a sua teoria mais abrangente do Antiferromagnetismo.

## 4.1 Teoria do Antiferromagnetismo de Van Vleck

Em sua teoria, Van Vleck considerou uma rede cristalina de íons magnéticos que é dividida em duas sub-redes  $i$  e  $j$ , compostas por íons  $i$  e  $j$ . Ele considerou também que as interações de troca entre os íons magnéticos são equivalentes a um potencial interatômico do tipo

$$V_{ij} = -\frac{1}{2}J(1 + 4\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j), \quad (4.1)$$

onde  $\mathbf{S}_i$  e  $\mathbf{S}_j$  são, respectivamente, os vetores dos momentos angulares de spin dos átomos  $i$  e  $j$ , medidos em múltiplos da unidade quântica  $\hbar/2\pi$  e  $J$  é a integral de troca ( $J < 0$  para acoplamento antiparalelo dos spins dos átomos). Somente são considerados os acoplamentos de troca entre íons vizinhos mais próximos e assume-se, ainda, que os elétrons estão efetivamente em estados de número quântico de spin  $S$ , com uma integral de troca comum  $J$ . Van Vleck utilizou a aproximação de campo médio, na qual considera-se que o potencial efetivo  $V_i$  ao qual cada íon  $i$  está submetido é da forma

$$V_i = -2J\mathbf{S}_i \cdot \sum_j \mathbf{S}_j \approx -2J\mathbf{S}_i \cdot \sum_j \langle \mathbf{S}_j \rangle = -2Jn\mathbf{S}_i \cdot \langle \mathbf{S}_j \rangle \quad (4.2)$$

de modo que, quando um campo magnético  $\mathbf{H}$  é aplicado sobre o material, o Hamiltoniano de spin para o íon  $i$  é definido por

$$H_{spin} = -2Jn\mathbf{S}_i \cdot \langle \mathbf{S}_j \rangle - g\mu_B\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{H}, \quad (4.3)$$

onde  $g$  é o fator de Landé, igual a 2, e  $\mu_B$  é o magnéton de Bohr<sup>1</sup>. Para a soma em (4.2) considera-se que um íon de qualquer sub-rede possui  $n$  íons vizinhos mais próximos, pertencentes à outra sub-rede.

Ambas as sub-redes definidas por Van Vleck contêm  $N/2$  íons magnéticos por unidade de volume e assumiu-se ainda que, na ausência do campo magnético  $\mathbf{H}$ , os valores médios dos spins, de módulo  $|\langle \mathbf{S}_i \rangle| = |\langle \mathbf{S}_j \rangle| = |\pm\mathbf{S}_0|$ , possuem direções opostas. A aplicação do campo magnético  $\mathbf{H}$  causa um deslocamento  $\delta\mathbf{S}_i$  ou  $\delta\mathbf{S}_j$  do spin  $\mathbf{S}_0$  ou  $-\mathbf{S}_0$ , respectivamente, e este deslocamento é considerado como proporcional e paralelo a  $\mathbf{H}$ . Além disso, Van Vleck supôs que  $\delta\mathbf{S}_i = \delta\mathbf{S}_j = \delta\mathbf{S}$ . Desta forma, os valores médios dos spins na presença do campo

---

<sup>1</sup> $\mu_B = 9.2732 \cdot 10^{-24} \text{ Joules} \cdot (\text{Tesla})^{-1}$

magnético  $\mathbf{H}$  são expressos por

$$\langle \mathbf{S}_i \rangle = \mathbf{S}_0 + \delta\mathbf{S}, \quad (4.4)$$

$$\langle \mathbf{S}_j \rangle = -\mathbf{S}_0 + \delta\mathbf{S}. \quad (4.5)$$

A magnetização total  $\mathbf{M}$  é a soma das magnetizações  $\mathbf{M}_i$  e  $\mathbf{M}_j$  das duas sub-redes. Ela é expressa na forma

$$\mathbf{M} = \mathbf{M}_i + \mathbf{M}_j \quad (4.6)$$

$$= \frac{1}{2}Ng\mu_B(\langle \mathbf{S}_i \rangle + \langle \mathbf{S}_j \rangle) \quad (4.7)$$

$$= Ng\mu_B\delta\mathbf{S}. \quad (4.8)$$

Van Vleck postulou em sua teoria que a aplicação de um campo magnético  $\mathbf{H}$  sobre um material no qual cada íon magnético de qualquer de suas sub-redes experimenta uma interação de troca  $J$  com cada um de seus  $n$  vizinhos da outra sub-rede é equivalente à aplicação de um “campo efetivo”  $\mathbf{H}_{\text{ef}}$  na forma

$$\mathbf{H}_{\text{ef},i} = \mathbf{H} + 2Jng^{-1}\mu_B^{-1} \langle \mathbf{S}_j \rangle, \quad (4.9)$$

$$\mathbf{H}_{\text{ef},j} = \mathbf{H} + 2Jng^{-1}\mu_B^{-1} \langle \mathbf{S}_i \rangle \quad (4.10)$$

que também pode ser expresso na forma

$$\mathbf{H}_{\text{ef},i} = \mathbf{H} + (4Jng^{-2}\mu_B^{-2}/N)\mathbf{M}_j, \quad (4.11)$$

$$\mathbf{H}_{\text{ef},j} = \mathbf{H} + (4Jng^{-2}\mu_B^{-2}/N)\mathbf{M}_i. \quad (4.12)$$

A energia de troca  $|J|$  é dada por

$$|J| = \frac{k_B T_N}{2S(S+1)}, \quad (4.13)$$

onde  $k_B$  é a constante de Boltzmann<sup>2</sup>,  $T_N$  é a temperatura de ordenamento antiferromagnético e  $S$  é o número quântico de spin do íon. A suscetibilidade magnética por unidade de volume  $\chi$  foi definida pela expressão:

$$\chi = \frac{M}{H} = Ng\mu_B \frac{\delta S}{H}, \quad (4.14)$$

onde  $M = |\mathbf{M}|$  é a magnetização por unidade de volume.

---

<sup>2</sup> $k_B = 1.3805 \cdot 10^{-23} \text{ Joules} \cdot (\text{Kelvin})^{-1}$

Finalmente, a dependência da suscetibilidade em relação à temperatura é um resultado muito importante e é dada pela expressão

$$\chi = \frac{Ng^2\mu_B^2S(S+1)}{3k_B(T+\Theta)}. \quad (4.15)$$

## 4.2 Teoria Fenomenológica da Anisotropia Magnética

### 4.2.1 Campo crítico de “spin-flop”

A Teoria Fenomenológica da Anisotropia Magnética considera que o spin  $\mathbf{S}_0$  (ou  $-\mathbf{S}_0$ ) assume uma direção preferencial na ausência do campo magnético  $\mathbf{H}$  e esta direção é a chamada direção de fácil magnetização. Demonstra-se ainda que, quando o campo magnético é aplicado, o valor absoluto da energia magnética para o caso em que o spin  $\mathbf{S}_0$  é perpendicular ao campo  $\mathbf{H}$  é maior do que o valor absoluto da energia magnética para o caso em que o spin  $\mathbf{S}_0$  é paralelo a este campo. Isto se deve ao fato da componente do deslocamento do spin na direção perpendicular a  $\mathbf{S}_0$  ser maior que a componente na direção paralela. Desta forma, o vetor  $\mathbf{S}_0$ , que é paralelo ao eixo de fácil magnetização na ausência do campo  $\mathbf{H}$ , tende a assumir uma direção perpendicular a este campo quando ele é aplicado. Esta tendência, no entanto, é anulada pela força restauradora, originária da energia de anisotropia. Esta energia de anisotropia introduzida pela nova teoria corresponde a um termo de anisotropia uniaxial que é acrescido ao Hamiltoniano de spin (4.3) para o íon  $i$ , de forma que este se torna

$$H_{spin} = -2Jn\mathbf{S}_i \cdot \langle \mathbf{S}_j \rangle - g\mu_B\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{H} + D(S_{zi})^2, \quad (4.16)$$

onde  $S_{zi}$  é a componente  $z$  do spin  $\mathbf{S}_i$  e  $D$  é a constante de anisotropia, que relaciona-se com a perturbação dos orbitais do íon magnético que é provocada pelo campo cristalino dos ânions ligantes, simetricamente dispostos em torno do íon.

A principal mudança introduzida pela Teoria Fenomenológica da Anisotropia Magnética relaciona-se com os conceitos mesmos de perpendicular e paralelo: enquanto que na teoria de Van Vleck eles implicam a direção das magnetizações espontâneas das sub-redes em relação ao campo magnético aplicado, na nova teoria eles referem-se ao eixo de fácil magnetização.

Yosida(27) considerou um ângulo  $\theta$  entre a direção  $z$  de fácil magnetização e o campo magnético aplicado  $\mathbf{H}$  e um segundo ângulo  $\psi$  entre a direção  $\Delta$  das magnetizações antiparalelas entre si e o campo  $\mathbf{H}$  (figura 4.1). Adicionalmente, ele considerou que o deslocamento  $\delta\mathbf{S}$ , sob ângulo  $\psi$  constante, é dado pela expressão (4.14). Como  $H_{perp.} = Hsen\psi$  e  $H_{par.} = Hcos\psi$ , cada componente de  $\delta\mathbf{S}$  é dada por

$$\delta S_{perp.} = \frac{\chi_{perp.}}{Ng\mu_B} Hsen\psi \quad (\text{perpendicular a } \Delta), \quad (4.17)$$

$$\delta S_{par.} = \frac{\chi_{par.}}{Ng\mu_B} Hcos\psi \quad (\text{paralela a } \Delta) \quad (4.18)$$

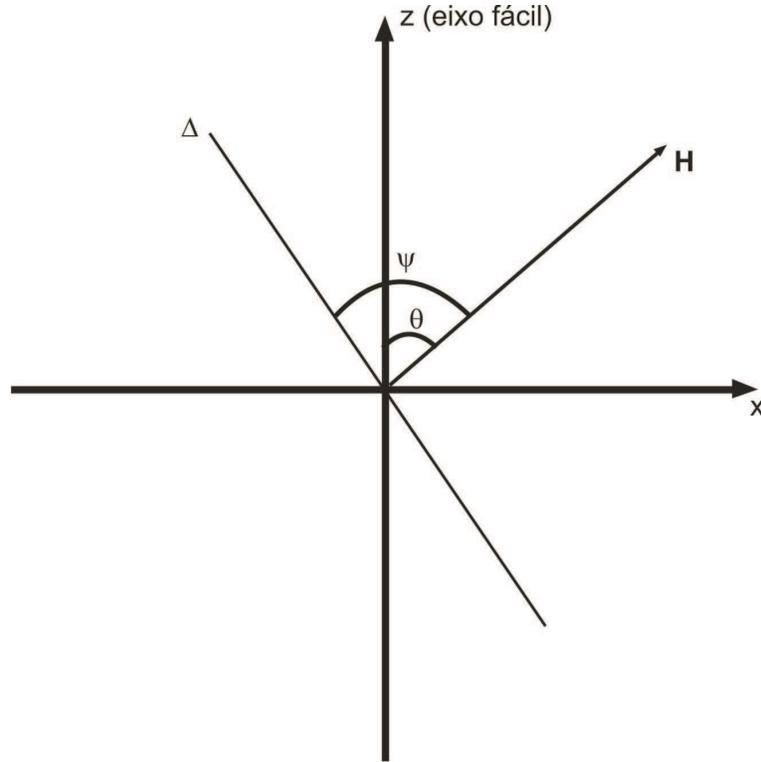


Figura 4.1: Definição dos ângulos para o fenômeno de “spin-flop”.

e a mudança do momento magnético de um spin é dada por  $g\mu_B\delta\mathbf{S}$  a energia magnética produzida pelo campo aplicado  $\mathbf{H}$  é:

$$E_{\mathbf{H}} = -\frac{1}{2}g\mu_B\delta\mathbf{S} \cdot \mathbf{H} \quad (4.19)$$

$$= -\frac{1}{2}g\mu_B[\delta S_{perp}.H\text{sen } \psi + \delta S_{par}.H\text{cos } \psi]. \quad (4.20)$$

Utilizando-se as expressões (4.17) e (4.18) a energia magnética  $E_{\mathbf{H}}$  pode ser escrita como:

$$E_{\mathbf{H}} = -\frac{1}{2N}[\chi_{perp}.\text{sen}^2 \psi + \chi_{par}.\text{cos}^2 \psi]H^2. \quad (4.21)$$

Por outro lado, a energia de anisotropia de um íon magnético é dada por

$$E_A = K'(T)\text{sen}^2(\psi - \theta) = K'\text{sen}^2(\psi - \theta) \quad (4.22)$$

e a suscetibilidade é igual a

$$\chi = \chi_{perp}.\text{sen}^2 \psi + \chi_{par}.\text{cos}^2 \psi = \chi_{par} + (\chi_{perp} - \chi_{par})\text{sen}^2 \psi. \quad (4.23)$$

Para a obtenção dos resultados considera-se a validade da hipótese das suscetibilidades não dependerem da direção das magnetizações antiparalelas nem da intensidade do campo magnético aplicado  $\mathbf{H}$ . Esta hipótese é válida somente se o segundo termo do segundo membro de (4.11) e (4.12) for muito maior que o campo magnético aplicado  $\mathbf{H}$  e que o “campo de anisotropia”, que será introduzido de forma explícita na subsecção (4.2.2).

Desprezando a mudança da energia de interação de troca, que é da ordem de  $\delta S^2$ , o ângulo  $\psi$  é determinado a partir da minimização da energia total  $E_{\mathbf{H}} + E_A$ , que fornece

$$K' \text{sen} 2(\psi - \theta) - \frac{1}{2N} (\chi_{\text{perp.}} - \chi_{\text{par.}}) H^2 \text{sen} 2\psi = 0, \quad (4.24)$$

após o uso da relação trigonométrica  $\text{sen} 2\gamma = 2 \text{sen} \gamma \cos \gamma$  e posterior diferenciação da energia total em relação a  $\psi$ . Lembrando-se que

$$\text{sen} 2(\psi - \theta) = \text{sen} 2\psi \cos 2\theta - \text{sen} 2\theta \cos 2\psi \quad (4.25)$$

e dividindo-se (4.24) por  $\cos 2\psi$  obtém-se:

$$\tan 2\psi = \frac{\text{sen} 2\theta}{\cos 2\theta - \lambda} \quad (4.26)$$

onde

$$\lambda = \frac{H^2}{H_c^2} \quad (4.27)$$

e

$$H_c = \left[ \frac{2NK'}{\chi_{\text{perp.}} - \chi_{\text{par.}}} \right]^{1/2}. \quad (4.28)$$

A expressão para a suscetibilidade é obtida eliminando-se  $\psi$  de (4.23) por meio do uso da expressão (4.26) e da relação trigonométrica  $\text{sen}^2 \psi = 1/2(1 - \cos 2\psi)$ . A expressão da suscetibilidade é dada por

$$\chi = \chi_{\text{par.}} + \frac{1}{2} (\chi_{\text{perp.}} - \chi_{\text{par.}}) \left[ 1 - \frac{\cos 2\theta - \lambda}{(1 - 2\lambda \cos 2\theta + \lambda^2)^{1/2}} \right]. \quad (4.29)$$

Para o caso em que o campo aplicado  $\mathbf{H}$  é paralelo à direção de fácil magnetização ( $\theta = 0$ ) a expressão acima fornece como resultados:

$$\chi = \chi_{\text{par.}}, \quad \text{quando } H < H_c \text{ e} \quad (4.30)$$

$$\chi = \chi_{\text{perp.}}, \quad \text{quando } H > H_c. \quad (4.31)$$

Quando o campo aplicado  $\mathbf{H}$  é paralelo à direção de fácil magnetização e ultrapassa um certo valor crítico, o vetor  $\mathbf{S}_0$  muda abruptamente sua direção paralela ao eixo fácil para uma direção perpendicular a este eixo. Este fenômeno é conhecido como “spin-flop” e o valor crítico  $H_c$  do campo aplicado para o qual ele ocorre é dado por (4.28).

## 4.2.2 Suscetibilidade à temperatura do zero absoluto e campos efetivos

A suscetibilidade à temperatura do zero absoluto é obtida a partir da dedução do campo efetivo que atua sobre os spins das duas sub-redes, tal como demonstrado por Nagamiya(28). Neste cálculo, o campo efetivo definido por Van Vleck é acrescido de um termo correspondente ao “campo de anisotropia”.

De acordo com Van Vleck e em conformidade com a expressão (4.7) as magnetizações das sub-redes  $i$  e  $j$  são dadas por

$$\mathbf{M}_{i,j} = \frac{1}{2}Ng\mu_B \langle \mathbf{S}_{i,j} \rangle, \quad (4.32)$$

onde o símbolo  $\mathbf{i}, \mathbf{j}$  representa atuação sobre o íon da sub-rede  $i$  ou  $j$  ou uma grandeza característica do íon da sub-rede ou da sub-rede. Estas magnetizações também são expressas em função de seus cossenos diretores  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ , relativos aos eixos cristalinos ortogonais nas direções  $(x, y, z)$ :

$$\mathbf{M}_{i,j} = M_0(\alpha_{i,j}, \beta_{i,j}, \gamma_{i,j}) \quad (M_0 = |\mathbf{M}_{i,j}|). \quad (4.33)$$

Neste caso, a magnetização total  $\mathbf{M}$  é dada por

$$\mathbf{M} = M_0[(\alpha_i, \beta_i, \gamma_i) + (\alpha_j, \beta_j, \gamma_j)]. \quad (4.34)$$

A notação usada é definida por

$$(\alpha_{i,j}, \beta_{i,j}, \gamma_{i,j}) = \alpha_{i,j}\mathbf{u}_1 + \beta_{i,j}\mathbf{u}_2 + \gamma_{i,j}\mathbf{u}_3 \quad (4.35)$$

onde  $\mathbf{u}_1$ ,  $\mathbf{u}_2$  e  $\mathbf{u}_3$  são vetores unitários nas direções  $x$ ,  $y$  e  $z$  dos eixos cristalinos, respectivamente.

Assume-se ainda que há somente um eixo de fácil magnetização ou que existem vários deles, os quais são mutuamente equivalentes, e que a energia de anisotropia possui simetria rotacional em torno de qualquer destes eixos para ângulos de desvio pequenos de  $\mathbf{M}_i$  ou  $\mathbf{M}_j$  em relação a eles. Como os vetores de magnetização não podem desviar-se significativamente de um certo eixo de fácil magnetização para um dado domínio magnético, o eixo fácil é definido como o eixo  $z$  e os eixos  $x$  e  $y$  são fixados na direção perpendicular a  $z$ . Desta forma, a energia de anisotropia é expressa por

$$E_A = \frac{1}{2}K_0[(\alpha_i^2 + \beta_i^2) + (\alpha_j^2 + \beta_j^2)]. \quad (4.36)$$

É importante observar que esta energia é a mesma energia proposta por Yosida e expressa em (4.22), pois

$$K' \text{sen}^2(\psi - \theta) = K'[1 - \text{cos}^2(\psi - \theta)] \quad (4.37)$$

$$= K'(1 - \text{cos}^2 C) \quad (4.38)$$

$$= K'(1 - \gamma^2) \quad (4.39)$$

$$= P[(\alpha_i^2 + \beta_i^2) + (\alpha_j^2 + \beta_j^2)], \quad (4.40)$$

onde  $C$  é o ângulo diretor entre a magnetização  $\mathbf{M}_i$  e o eixo  $z$  e  $K' = K'(T = 0) = 2P = K_0$  ( $P$  é uma constante). Para esta observação considerou-se a relação entre cossenos diretores  $\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2 = 1$  e a validade das igualdades  $\alpha_i^2 = \alpha_j^2$  e  $\beta_i^2 = \beta_j^2$ . O “campo de anisotropia”, atuante sobre  $\mathbf{M}_{i,j}$  e que corresponde a esta energia, é dado por

$$\mathbf{H}_{\mathbf{A}i,j} = -\frac{K_0}{M_0}(\alpha_{i,j}, \beta_{i,j}, 0), \quad (4.41)$$

pois

$$\frac{1}{2}K_0[(\alpha_i^2 + \beta_i^2) + (\alpha_j^2 + \beta_j^2)] = -\frac{1}{2}(\mathbf{M}_i \cdot \mathbf{H}_{\mathbf{A}i} + \mathbf{M}_j \cdot \mathbf{H}_{\mathbf{A}j}) \quad (4.42)$$

$$= -\frac{1}{2}M_0[(\alpha_i, \beta_i, \gamma_i) \cdot \mathbf{H}_{\mathbf{A}i} + (\alpha_j, \beta_j, \gamma_j) \cdot \mathbf{H}_{\mathbf{A}j}]. \quad (4.43)$$

Nagamiya adicionou o “campo de anisotropia”  $\mathbf{H}_{\mathbf{A}i,j}$  ao campo efetivo original, definido por Van Vleck e expresso em (4.11) e (4.12). Em conformidade com o campo original, este novo campo efetivo também deve ser paralelo a  $\mathbf{M}_{i,j}$ . Logo, obtém-se:

$$\mathbf{H}_{\text{ef.}i,j} = \mathbf{H} - A\mathbf{M}_{j,i} - \frac{K_0}{M_0}(\alpha_{i,j}, \beta_{i,j}, 0) = \frac{\mathbf{M}_{i,j}}{\chi_{i,j}}, \quad (4.44)$$

onde  $A = -4Jng^{-2}\mu_B^{-2}/N$ . Esta expressão para o campo efetivo contém o campo magnético aplicado  $\mathbf{H}$ , o “campo de troca”  $\mathbf{H}_{\mathbf{E}i,j} = -A\mathbf{M}_{j,i}$ , correspondente à interação de troca  $J$  do íon  $i$  ou  $j$  com cada um de seus  $n$  vizinhos  $j$  ou  $i$ , e o “campo de anisotropia”  $\mathbf{H}_{\mathbf{A}i,j}$ . Assumindo que o campo magnético  $\mathbf{H}$  está no plano  $yz$  e denotando seus cossenos diretores por  $0, \beta_H$  e  $\gamma_H$ , de tal forma que  $\mathbf{H} = H(0, \beta_H, \gamma_H)$ , resolve-se (4.44) por meio da eliminação de  $\chi_{i,j}$ . Logo

$$\frac{H\beta_H - AM_0\beta_{j,i} - (K_0/M_0)\beta_{i,j}}{H\gamma_H - AM_0\gamma_{j,i}} = \frac{\beta_{i,j}}{\gamma_{i,j}}. \quad (4.45)$$

Como o ângulo de desvio das magnetizações foi considerado pequeno, faz-se  $\gamma_{i,j} = \pm 1$  e obtém-se que

$$\beta_{i,j} = \beta^{\pm} = \frac{\mp H\gamma_H + K_0/M_0}{2AK_0 - (H\gamma_H)^2 + (K_0/M_0)^2} H\beta_H, \quad (4.46)$$

onde foi introduzida a notação  $p_{i,j} = p^{\pm}$ ,  $p_{j,i} = p^{\mp}$ .

Em geral, pode-se considerar que o campo magnético molecular é muito maior que o campo magnético aplicado  $\mathbf{H}$  e que o campo de anisotropia  $\mathbf{H}_A$ , de forma que o segundo e o terceiro termos do denominador de (4.46) podem ser desprezados em comparação com o primeiro termo. Tem-se então que

$$\beta_{i,j} = \frac{H\beta_H}{2AM_0} \mp \frac{H^2\gamma_H\beta_H}{2AK_0}. \quad (4.47)$$

Portanto, a magnetização total  $\mathbf{M}$  é dada por

$$\mathbf{M} = M_0[(0, \beta_i, 0) + (0, \beta_j, 0)] \quad (4.48)$$

$$= \left(0, \frac{H\beta_H}{2A}, 0\right) - \left(0, \frac{M_0H^2\gamma_H\beta_H}{2AK_0}, 0\right) + \left(0, \frac{H\beta_H}{2A}, 0\right) + \left(0, \frac{M_0H^2\gamma_H\beta_H}{2AK_0}, 0\right) \quad (4.49)$$

$$= \left(0, \frac{H\beta_H}{A}, 0\right) \quad (4.50)$$

e é paralela ao eixo  $y$ .

Finalmente, as suscetibilidades paralela e perpendicular ao eixo de fácil magnetização (eixo  $z$ ) são dadas por

$$\chi_{par.} = \frac{M}{H_{par.}} = 0 \text{ e} \quad (4.51)$$

$$\chi_{perp.} = \frac{M}{H_{perp.}} = \frac{M}{H\beta_H} = \frac{1}{A}. \quad (4.52)$$

Desta forma, todos os campos efetivos e a energia de anisotropia podem ser estimados pois são funções de grandezas que podem ser determinadas experimentalmente. Em particular, o uso de grandezas como a magnetização e a suscetibilidade por íon permitem uma estimativa razoável dos campos. A energia de anisotropia pode ser estimada através da expressão (4.28) para o campo crítico  $H_c$  pois o valor deste campo crítico pode ser obtido experimentalmente. As estimativas para os campos efetivos em função da suscetibilidade perpendicular ao eixo de fácil magnetização ou em função da magnitude do momento magnético  $m_0 = g\mu_B S$  de um íon,

além da estimativa para a energia de anisotropia, são dadas por

$$k_0 = NK_0 = \frac{1}{2}H_c^2(\chi_{perp./ion} - \chi_{par./ion}), \quad (4.53)$$

$$H_A = \frac{k_0}{m_0} e \quad (4.54)$$

$$H_E = \frac{m_0}{\chi_{perp./ion}}. \quad (4.55)$$

A equação (4.53), em particular, é válida para qualquer temperatura de forma que  $k_0$  pode ser substituída por  $k'(T)$  (esta observação aplica-se também à energia de anisotropia, dada pela expressão (4.36)).

Para o estado de “spin-flop”, no instante em que  $H = H_c$ , a energia magnética por íon é dada na forma  $E_M = -(1/2)\chi_{perp.}H_c^2$  e neste estado esta energia iguala-se à energia de anisotropia. A energia de anisotropia para um spin é da forma (4.36):

$$\frac{1}{2}k_0(\alpha^2 + \beta^2) = \frac{1}{2}k_0\text{sen}^2(\psi - \theta). \quad (4.56)$$

Para este estado em que as magnetizações são perpendiculares ao eixo fácil e ao campo magnético aplicado  $\mathbf{H}$  tem-se que  $(\psi - \theta) = \psi = \pi/2$ . Adicionalmente, a constante  $k_0$  é definida em função da constante de anisotropia  $D$  da equação (4.16). A constante  $k_0$  é dada em função de  $D$  por(27)

$$k_0 = ND \left( S^2 - \frac{S}{2} \right) \quad (\text{para } S > 1/2). \quad (4.57)$$

Logo, igualando as energias:

$$-\frac{1}{2}\chi_{perp.}H_c^2 = \frac{N}{2}D \left( S^2 - \frac{S}{2} \right) \quad (4.58)$$

e lembrando-se que  $\chi_{perp.}^{-1} = -4Jng^{-2}\mu_B^{-2}/N$  tem-se a expressão

$$H_c = \frac{(S^2 - \frac{S}{2})^{1/2}}{g\mu_B} \sqrt{4nD|J|} \quad (4.59)$$

e a correspondente expressão, válida para qualquer temperatura,

$$H_c = \frac{1}{g\mu_B} \sqrt{4nk'(T)|J|}. \quad (4.60)$$

Entretanto, cálculos mais elaborados utilizando a Teoria de Ondas de Spin fornecem uma

expressão ligeiramente diferente da expressão (4.59) para o campo crítico. Estes cálculos fornecem um valor igual a  $S(31)$  para o numerador da fração do primeiro termo do produto mostrado em (4.59). Portanto, para fins de cálculo, utilizamos  $S$  como o numerador da fração da expressão (4.59).

A expressão (4.57) é válida para  $T = 0$ . Porém, na situação em que  $T/|\Theta| \ll 1$  ( $\Theta$  é a temperatura assintótica de Curie da equação (4.15)), a aproximação  $k'(T) \approx k_0$  é possível (27). Desta forma, calculando-se a estimativa de  $|J|$  utilizando a expressão (4.13) e substituindo  $H_c$  e  $D$  (obtida de (4.57) usando-se (4.53)) em (4.59) é possível estimar o número  $n$  de vizinhos mais próximos do íon magnético.

### 4.2.3 Balanço energético do mecanismo de “spin-flop” à temperatura do zero absoluto

O balanço energético do mecanismo de “spin-flop” foi analisado por Bernstein(32) através de uma analogia com um modelo mecânico. À temperatura do zero absoluto tem-se que a energia de troca  $E_E$ , a energia de anisotropia  $E_A$  e a energia de interação das magnetizações com o campo magnético aplicado  $E_H$  são expressas por:

$$E_E = \frac{H_E}{M_0} \mathbf{M}_i \cdot \mathbf{M}_j \quad (4.61)$$

$$E_A = \frac{1}{2} M_0 H_A [\cos^2 \phi_i + \cos^2 \phi_j] \quad (4.62)$$

$$E_H = -(\mathbf{M}_i + \mathbf{M}_j) \cdot \mathbf{H} \quad (4.63)$$

onde  $H_E$  e  $H_A$  são as magnitudes dos campos de troca e de anisotropia, respectivamente. Os ângulos entre as magnetizações  $\mathbf{M}_i$  e  $\mathbf{M}_j$  e o eixo fácil são  $\phi_i$  e  $\phi_j$ , respectivamente. O campo  $\mathbf{H}_E$  que atua sobre a magnetização  $\mathbf{M}_i$  é paralelo a  $\mathbf{M}_j$  e este campo força as magnetizações a permanecerem antiparalelas entre si. O campo  $\mathbf{H}_A$ , por sua vez, atua sobre as magnetizações no sentido de forçá-las a alinhar-se com o eixo fácil enquanto que o campo magnético  $\mathbf{H}$  atua no sentido de alinhar as magnetizações paralelamente à sua direção. A situação de “spin-flop” ocorre quando o campo  $\mathbf{H}$  é aplicado paralelamente ao eixo fácil e sua magnitude atinge o valor  $H_c$ . Para que as magnetizações girem de  $90^\circ$  deve-se realizar trabalho por meio do campo aplicado  $\mathbf{H}$  mas este trabalho é resistido pelo trabalho realizado por meio do campo de anisotropia. Se as magnetizações não girassem as energias de troca e de interação com o campo  $\mathbf{H}$  não sofreriam qualquer variação e o “spin-flop” não ocorreria. Quando as magnetizações giram a energia  $E_H$  decresce e a energia de troca  $E_E$  aumenta em uma magnitude igual à metade deste decréscimo de forma que a energia total decresce. Esta redução energética aumenta com o aumento do campo magnético e quando ela ultrapassa a energia de anisotropia a transição para o estado de “spin-flop” ocorre.

Se considerarmos as energias totais na ausência do campo  $\mathbf{H}$ , no estado em que as magnetizações estão inclinadas de ângulos  $\phi_i$  e  $\phi_j$  devido a aplicação deste campo e no estado de “spin-flop”, em que ambas estão perpendiculares ao campo, teremos:

$$E_{H=0} = M_0 H_A - M_0 H_E, \quad (4.64)$$

$$E_{incl.} = \frac{1}{2} M_0 H_A [\cos^2 \phi_i + \cos^2 \phi_j] + M_0 H_E \cos(\phi_i + \phi_j) - M_0 H (\cos \phi_i + \cos \phi_j) \quad (4.65)$$

$$E_{spin-flop} = -M_0 H_E. \quad (4.66)$$

Observando-se estas energias nota-se que a diferença de energia entre o estado em que o campo  $\mathbf{H}$  está ausente e o estado de “spin-flop” é igual a  $M_0 H_A$  e, portanto, é causada somente pela interação anisotrópica. Desta forma, para que as magnetizações na ausência do campo magnético sejam giradas de  $90^\circ$ , o trabalho a ser realizado por meio do campo  $\mathbf{H}$  necessário deve reduzir a energia total de uma quantidade igual a  $M_0 H_A$ . Sabendo-se ainda que

$$\cos \phi_{i,j} = \frac{H}{2H_E - H_A}, \quad (4.67)$$

como pode ser visto pela figura 4.2, conclui-se que a diferença de energia entre o estado de “spin-flop” e o estado em que as magnetizações estão inclinadas é dada por  $-M_0 H^2 / (2H_E - H_A)$ . Esta redução energética aumenta em magnitude com o aumento do campo magnético  $\mathbf{H}$  até a situação em que o estado de “spin-flop” é favorecido energeticamente: nesta situação a magnitude do campo  $\mathbf{H}$  é superior a um valor crítico, dado por

$$H_c = H_A \sqrt{2H_E - H_A}. \quad (4.68)$$

A expressão (4.68) é uma alternativa à expressão (4.28) para o campo crítico de “spin-flop”.

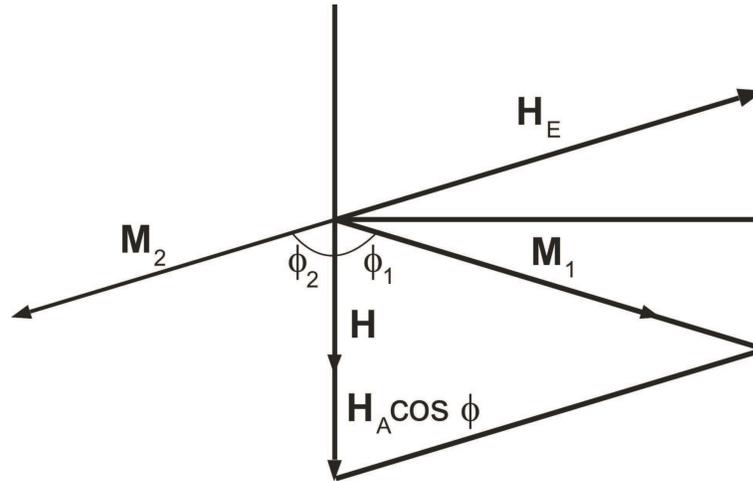


Figura 4.2: Definição dos ângulos e vetores magnetização para o balanço de energia do fenômeno de “spin-flop”.

#### 4.2.4 Teoria do Antiferromagnetismo de Néel

A teoria do Antiferromagnetismo formulada por Néel(30) é mais abrangente que a teoria proposta por Van Vleck pois descreve o comportamento magnético dos materiais com base em considerações acerca de estruturas cristalinas mais genéricas, além de incluir a influência de segundos íons vizinhos mais próximos sobre os íons magnéticos.

Na teoria de Néel, a magnetização é definida para duas sub-redes  $A$  e  $B$  de íons magnéticos situados em dois tipos de sítios cristalinos  $A$  e  $B$ . Estes sítios estão ocupados, respectivamente, em frações  $\lambda$  e  $\mu$ , de tal forma que  $\lambda + \mu = 1$  e a magnetização total é dada por

$$\mathbf{M} = \lambda \mathbf{M}_A + \mu \mathbf{M}_B. \quad (4.69)$$

Cada íon em um determinado sítio é submetido a um campo molecular que atua em conjunto com o campo magnético externo  $\mathbf{H}$  e este campo molecular resulta da ação dos íons vizinhos, situados tanto em sítios  $A$  como em sítios  $B$ . A parcela do campo molecular correspondente à influência dos íons vizinhos em sítios  $A$  é proporcional à magnetização total da sub-rede de íons em sítios  $A$  e a parcela correspondente à influência dos íons vizinhos em sítios  $B$  é proporcional à magnetização total da sub-rede de íons em sítios  $B$ . Portanto, as definições dos campos moleculares atuantes sobre íons em sítios  $A$  e  $B$  são dadas por

$$\mathbf{H}_{\text{ef.a}} = w(\alpha \lambda \mathbf{M}_A + \varepsilon \mu \mathbf{M}_B), \quad (4.70)$$

$$\mathbf{H}_{\text{ef.b}} = w(\varepsilon \lambda \mathbf{M}_A + \beta \mu \mathbf{M}_B), \quad (4.71)$$

onde  $w$  é positivo,  $\varepsilon = \pm 1$  e  $\alpha$  e  $\beta$  são coeficientes característicos dos campos moleculares, proporcionais a integrais de troca correspondentes a interações ferromagnéticas entre íons  $A$  e  $B$  da mesma sub-rede. A primeira parcela de (4.70) e a segunda parcela de (4.71) representam o campo molecular gerado pelos segundos íons vizinhos mais próximos enquanto que as outras parcelas representam o campo molecular gerado pelos íons vizinhos mais próximos. Néel considerou a conhecida aproximação da função de Brillouin  $B(Z)$  para  $Z \ll 1$  na forma

$$B(Z) \approx \frac{S+1}{3S} Z \quad (\mathbf{M}_{\mathbf{A},\mathbf{B}} = N_0 g \mu_B S B(Z)), \quad (4.72)$$

onde  $Z = g \mu_B S (H + H_{\text{ef.a,b}}) / k_B T$  e  $N_0$  é o número de Avogadro<sup>3</sup>, para obter as magnetizações

---

<sup>3</sup> $N_0 = 6.023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

em função da temperatura:

$$\mathbf{M}_A = \frac{C}{T}(\mathbf{H} + \mathbf{H}_{\text{ef.a}}), \quad (4.73)$$

$$\mathbf{M}_B = \frac{C}{T}(\mathbf{H} + \mathbf{H}_{\text{ef.b}}). \quad (4.74)$$

A constante  $C$  é igual a  $(S + 1/3S)(N_0 g^2 \mu_B^2 S^2 / k_B)$ . Ao considerar interações antiferromagnéticas entre íons  $A$  e  $B$  de sub-redes distintas ( $\varepsilon = -1$ ) Néel obteve a magnetização total em função da temperatura na forma

$$\mathbf{M} = \frac{T^2 - wC(\lambda\alpha + \mu\beta)T + w^2C^2\lambda\mu(\alpha\beta - 1)}{T - wC\lambda\mu(\alpha + \beta + 2)}\mathbf{H} \quad (4.75)$$

e a suscetibilidade foi obtida na forma

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T}{C} + \frac{1}{\chi_0} - \frac{\sigma}{T - \theta}, \quad (4.76)$$

considerando-se as notações:

$$\frac{1}{\chi_0} = w(2\lambda\mu - \lambda^2\alpha - \mu^2\beta), \quad (4.77)$$

$$\sigma = w^2C\lambda\mu[\lambda(1 + \alpha) - \mu(1 + \beta)]^2 \text{ e} \quad (4.78)$$

$$\theta = wC\lambda\mu(\alpha + \beta + 2). \quad (4.79)$$

A curva do recíproco da suscetibilidade em função da temperatura é caracterizada por dois parâmetros: a temperatura assintótica de Curie  $\Theta$  e a temperatura de transição de Néel  $T_N$ . A temperatura  $\Theta$  é a abscissa do intercepto da reta à qual a hipérbole (4.76) é assintótica com o eixo das temperaturas e a temperatura  $T_N$  é a abscissa do intercepto da hipérbole (4.76) com o eixo das temperaturas. Esta temperatura  $T_N$  é identificada com a temperatura de ordenamento antiferromagnético e os dois parâmetros  $\Theta$  e  $T_N$  são dados por:

$$\Theta = -\frac{C}{\chi_0} \text{ e} \quad (4.80)$$

$$T_N = \frac{wC}{2}[\lambda\alpha + \mu\beta + \sqrt{(\lambda\alpha - \mu\beta)^2 + 4\lambda\mu}]. \quad (4.81)$$

A curva do recíproco da suscetibilidade em função da temperatura para os materiais antiferromagnéticos cujas estruturas cristalinas permitem a divisão em sub-redes descrita por Néel constitui o caso particular de (4.76) em que  $\lambda = \mu = 1/2$  e  $\alpha = \beta$ . Portanto, neste caso, a

equação (4.76) torna-se:

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T}{C} + \frac{w}{2}(1 - \alpha) \quad (4.82)$$

e os parâmetros  $\Theta$  e  $T_N$  são definidos por:

$$\Theta = -\frac{wC}{2}(1 - \alpha) \quad (4.83)$$

$$T_N = \frac{wC}{2}(1 + \alpha). \quad (4.84)$$

As equações (4.83) e (4.84) são muito úteis pois as temperaturas  $\Theta$  e  $T_N$  são obtidas experimentalmente, o que possibilita o cálculo dos coeficientes  $w$  e  $\alpha$ . Estes coeficientes são dados por:

$$w = \frac{T_N - \Theta}{C} \quad (4.85)$$

$$\alpha = \frac{T_N + \Theta}{T_N - \Theta}. \quad (4.86)$$

É importante salientar que a anisotropia magnética foi mencionada por Néel em seu trabalho, anos antes do desenvolvimento da Teoria da Anisotropia Magnética. Em sua teoria ele supôs que, se a energia magneto-cristalina de acoplamento das magnetizações com as sub-redes cristalinas fosse nula, a direção de alinhamento antiparalelo das magnetizações em relação aos eixos do cristal, na ausência do campo magnético externo, seria indefinida (esta energia magneto-cristalina é a própria energia de anisotropia). Ao aplicar-se um campo magnético externo as magnetizações antiparalelas girariam para a direção perpendicular ao campo externo aplicado, tal como demonstrado na Teoria de Anisotropia Magnética, de forma a gerar uma componente das magnetizações paralela ao campo. Um resultado importante obtido consistiu no fato de que a suscetibilidade neste caso torna-se  $\chi = \chi(T_N) = \chi_{perp.}(T_N) = w^{-1}$ , na faixa de temperaturas abaixo de  $T_N$ . Este resultado mostra claramente a conexão existente entre o parâmetro de acoplamento antiparalelo dos spins  $w$  e a temperatura de transição  $T_N$ .

Néel considerou ainda que o campo molecular total atuante sobre os íons  $A$  e  $B$  pode ser expresso em função da integral de troca  $J$  do potencial interatômico de Van Vleck (4.1). Para este fim ele definiu os parâmetros  $u_{aa}$ ,  $u_{bb}$  e  $u_{ab}$  na forma

$$u_{aa} = \frac{2J_{aa}}{N_0 g^2 \mu_B^2}, \quad (4.87)$$

$$u_{bb} = \frac{2J_{bb}}{N_0 g^2 \mu_B^2} \quad (4.88)$$

$$u_{ab} = \frac{2J_{ab}}{N_0 g^2 \mu_B^2} \quad (4.89)$$

e utilizou a notação  $n_{ab}$  para definir o número de íons vizinhos  $B$  do íon  $A$ , de modo que os campos moleculares  $\mathbf{H}_{\text{ef.a}}$  e  $\mathbf{H}_{\text{ef.b}}$  foram expressos na forma:

$$\mathbf{H}_{\text{ef.a}} = n_{aa}u_{aa}\mathbf{M}_A + n_{ab}u_{ab}\mathbf{M}_B, \quad (4.90)$$

$$\mathbf{H}_{\text{ef.b}} = n_{ba}u_{ab}\mathbf{M}_A + n_{bb}u_{bb}\mathbf{M}_B. \quad (4.91)$$

Comparando as expressões (4.90) e (4.91) com as expressões (4.70) e (4.71) e considerando o caso  $\lambda = \mu = 1/2$  e  $\alpha = \beta$ , no qual o valor de  $w$  é dado por (4.85), teremos:

$$-\frac{w}{2} = -\frac{T_N - \Theta}{2C} = \frac{2k_B}{N_0 g^2 \mu_B^2} n_{ab} j_{ab}, \quad (4.92)$$

onde  $j_{ab} = J_{ab}/k_B$ .

## 5 Resultados

### 5.1 Piroborato $\text{Mn}_2\text{B}_2\text{O}_5$

#### 5.1.1 Densidade eletrônica

O Método da Entropia Máxima foi aplicado por meio do emprego do programa MEED(33), (34). Utilizou-se uma configuração prévia uniforme de densidades eletrônicas, iguais a  $q/V$ , como ponto de partida para os cálculos. Os parâmetros empregados e alguns resultados numéricos obtidos são mostrados nas tabelas 5.1, 5.2 e 5.3.

Tabela 5.1: O programa MEED aplicado ao composto  $\text{Mn}_2\text{B}_2\text{O}_5$ : parâmetros empregados e alguns resultados numéricos.

<b>Resultados numéricos</b>	
Número $N$ de fatores de estrutura empregados	1081
Número $N_p$ de pixels da cél. unitária	$30 \times 60 \times 90$
Número de ciclos	3500
Entropia final $S$	-2.051
Valor de $C/N$ atingido	2.51
Índices residuais	$R = 0.050$ ; $R_p = 0.047$
Multiplicadores de Lagrange	$\lambda_{inicial} = 1.0 \times 10^{-7}$ ; $\lambda_{final} = 0.026$

Os valores dos índices residuais mostrados na tabela 5.1 demonstram que a configuração de densidade eletrônica obtida através do Método da Entropia Máxima corresponde à estrutura previamente resolvida, que é descrita na referência (3), pois estes valores são considerados satisfatórios para a solução de estruturas(12). As coordenadas fracionárias mostradas na tabela 5.3 foram obtidas a partir da análise da topologia da configuração de densidade eletrônica obtida pelo Método. Nesta análise considera-se que, em geral, as posições atômicas coincidem com os máximos pronunciados de densidade eletrônica(35). A proximidade observada entre as coordenadas fracionárias dos átomos obtidas pelo Método (tabela 5.3) e as coordenadas fracionárias

Tabela 5.2: Alguns fatores de estrutura.

<b>Fatores de estrutura</b>			
<i>hkl</i>	$F_{obs.}(\mathbf{k})$	$F_{cal.}(\mathbf{k})$	$\sigma(\mathbf{k})$
(310)	4.8052	4.3947	0.2341
(410)	4.3209	4.1448	0.3460
(030)	5.5381	5.4534	0.1508
(260)	-5.5839	-5.7606	0.3143
(430)	6.5437	6.4478	0.5234
(210)	10.7847	10.6944	0.1780
(-170)	-10.5399	-10.5008	0.7415
(-3-61)	11.6833	11.5681	0.9051
(1-21)	-12.3089	-12.4456	0.1986
(0-81)	-13.1947	-13.1226	0.5646
(-1-15)	50.6022	48.8634	1.8278
(-211)	57.2303	57.1289	0.8309
(109)	41.1180	41.1223	0.9484
(007)	-41.3018	-41.2698	0.6128
(-2-27)	-43.4212	-43.7281	1.4696
(1-34)	-67.9062	-69.3093	1.2810

obtidas após a resolução da estrutura (tabela 2.4) demonstra que as fases dos fatores de estrutura usados pelo MEM foram corretamente determinadas pelo método empregado (descrito no Apêndice A) e que a correspondência entre a estrutura cristalina resolvida e a configuração de densidade eletrônica obtida pelo Método foi confirmada. Esta correspondência é evidenciada pela observação dos mapas de densidade eletrônica das regiões 1, 2 e 3 da figura 2.1, mostrados nas figuras 5.1, 5.4 e 5.7, respectivamente. Estes mapas mostram projeções da densidade eletrônica sobre o plano cristalográfico (100), obtidas por meio da soma das densidades  $\rho(x_i, y, z)$  em cada ponto  $(y, z)$ , feita de  $x_i = 0$  a  $x_i = 1$ . As linhas de contorno conectam os pontos  $(y, z)$  de mesma densidade total sobre a face *bc* da célula unitária e uma graduação de cores quentes (maior densidade) e cores frias (menor densidade) foi utilizada para mostrar as variações da magnitude da densidade eletrônica. Observando-se os mapas, nota-se que uma característica comum à maioria é a presença do centro de inversão. Este elemento de simetria é dominante porque o grupo espacial  $P - 1$ , que descreve a estrutura do composto, possui o centro de inversão como única operação de simetria além da operação identidade(36).

Os máximos de densidade observados nos mapas podem ser analisados com base na Teoria do Campo dos Ligantes(37),(38) (resumida no Apêndice C) e, de fato, existem trabalhos que apóiam o emprego desta teoria na análise de mapas de densidade eletrônica obtidos através do

Tabela 5.3: Coordenadas fracionárias dos átomos da unidade assimétrica do composto  $Mn_2B_2O_5$  obtidas pelo MEED.

Coordenadas fracionárias			
Átomo	x	y	z
Mn1	0.73	0.22	0.37
Mn2	0.23	0.35	0.09
B1	0.67	0.65	0.36
B2	0.30	0.88	0.18
O1	0.30	0.70	0.06
O2	0.20	0.10	0.19
O3	0.70	0.47	0.26
O4	0.50	0.83	0.30
O5	0.77	0.73	0.49

Método da Entropia Máxima(39),(40),(23). De acordo com a Teoria o nível de energia  $3d$  dos metais de transição perde sua degenerescência original do estado fundamental quando o íon metálico é submetido a um campo cristalino gerado pelos ânions ligantes, dispostos simetricamente ao seu redor. Este campo cristalino origina-se das interações repulsiva, observada entre os elétrons de valência do metal e os elétrons dos ânions, e atrativa, observada entre os elétrons de valência do metal e as cargas nucleares dos ânions ligantes. Adicionalmente, a Teoria do Campo dos Ligantes considera que os elétrons de valência do metal ocupam orbitais *moleculares*, definidos para a unidade poliédrica formada pelo metal e pelos ânions dispostos ao seu redor. Estes orbitais moleculares estendem-se por toda a região da unidade e de sua periferia de forma a reduzir a repulsão mútua original entre os elétrons  $3d$  do metal. Tal redução, expressa através da queda dos valores dos parâmetros de Racah do íon isolado, é bem conhecida(41),(37). Considerando-se que os íons  $Mn^{2+}$  presentes na estrutura cristalina do piroborato  $Mn_2B_2O_5$  possuem configuração high-spin  $S = 5/2(3)$  então, de acordo com a Teoria, conclui-se que os orbitais moleculares  $e_g^*$  e  $t_{2g}^*$  estão ocupados de forma que cada um dos 5 elétrons de valência do metal, originalmente em orbitais  $3d$ , ocupa um orbital molecular  $e_g^*$  e  $t_{2g}^*$ . Portanto, o máximo de densidade eletrônica mostrado na figura 5.1 pode ser atribuído a uma superposição de orbitais moleculares  $e_g^*$ , tal como previsto por Sarrat(4), e esta superposição está relacionada a um acoplamento de troca antiparalelo dos spins dos íons metálicos (este acoplamento é uma consequência do emparelhamento dos elétrons de valência  $3d$  de metais de “fitas” distintas, que pode ser justificado pela aproximação de Heitler-London). A figura 5.2 ilustra em perspectiva as unidades octaédricas contendo os sítios metálicos 1 correspondentes ao mapa de densidade

eletrônica da figura 5.1 e a figura 5.3 mostra o esquema teórico proposto para a superposição de orbitais moleculares  $e_g^*$ . A coincidência de sinais dos lóbulos superpostos das funções de onda da figura 5.3 indica interferência construtiva entre as funções de onda e, portanto, acúmulo de densidade eletrônica na região de superposição. O acoplamento antiparalelo dos spins é energeticamente favorável pois permite uma redução adicional da repulsão mútua entre os elétrons de valência dos íons metálicos através do deslocamento da densidade eletrônica para a região externa à unidade octaédrica. A origem deste acoplamento é exposta através da aproximação de Heitler-London para a molécula de hidrogênio, descrita no Apêndice D e, de fato, o uso do modelo de Heitler-London (com suas modificações apropriadas) no estudo do acoplamento de spins de íons magnéticos de metais de transição é conhecido(42),(43). Dentro do contexto da aproximação de Heitler-London as concentrações individuais de densidade eletrônica, identificadas por máximos de densidade eletrônica nos mapas e que são observadas entre íons magnéticos contendo elétrons desemparelhados em orbitais magnéticos indicam acoplamento antiparalelo dos spins dos íons. Em particular, Amoretti e Varacca(44) demonstraram a aplicabilidade da aproximação de Heitler-London para a descrição do acoplamento de spins de íons magnéticos em unidades octaédricas utilizando funções de simetria adaptada, similares às funções  $e_g^*$  e  $t_{2g}^*$ .

Observando-se a figura 5.1 nota-se, ainda, que os contornos de densidade em torno do máximo seguem uma trajetória “encurvada”. Este efeito pode ser atribuído à repulsão mútua entre os elétrons de valência dos metais nos orbitais  $e_g^*$  e os elétrons das ligações do grupo  $B_2O_5^{4-}$ .

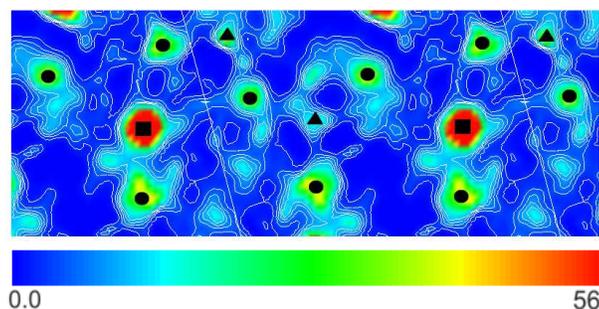


Figura 5.1: Distribuição da densidade eletrônica na região 1 da figura 2.1 projetada no plano (100) da estrutura do piroborato  $Mn_2B_2O_5$ . Quadrados, círculos e triângulos indicam posições de íons de manganês, oxigênio e boro respectivamente. Um máximo de densidade eletrônica, provavelmente devido à superposição de dois orbitais moleculares  $e_g^*$ , pode ser observado logo acima do íon de boro no centro da figura. Os dois íons de manganês da figura estão em sítios 1 em uma linha paralela ao eixo  $b$ . Este mapa foi obtido usando-se o programa VENUS(1) para visualização de distribuições de densidade eletrônica (intervalo de  $8.0 \text{ el./\AA}^3$  entre linhas de contorno desenhadas de  $0.0$  a  $56 \text{ el./\AA}^3$ ).

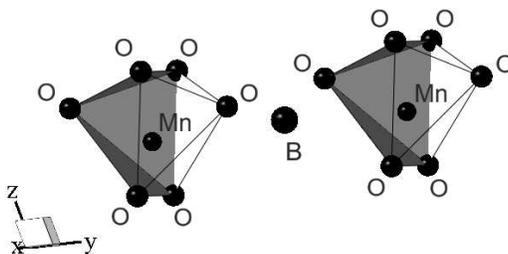


Figura 5.2: Unidades octaédricas contendo os íons  $\text{Mn}^{2+}$  em sítios 1 da região 1 da figura 2.1. A distância entre os ânions dos vértices apicais das unidades é de 2.415 Å. O esquema teórico da superposição de orbitais moleculares  $e_g^*$  representando unidades octaédricas regulares na posição das unidades reais desta figura é mostrado na figura 5.3.

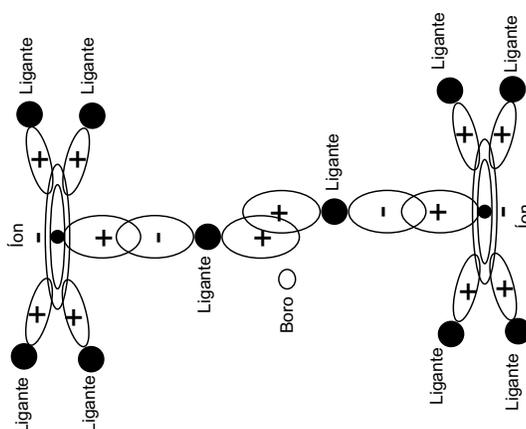


Figura 5.3: Esquema teórico de superposição dos orbitais  $e_g^*$  proposto para os íons  $\text{Mn}^{2+}$  em sítios 1 da região 1 da figura 2.1. São mostrados somente alguns lóbulos das funções de onda do íon central e de alguns ânions ligantes que compõem as funções de simetria adaptada  $e_g^*$  das duas unidades octaédricas. A superposição de lóbulos de orbitais com mesmo sinal indica acúmulo de densidade eletrônica na região de superposição.

O mesmo raciocínio empregado para justificar a existência do máximo da figura 5.1 também pode ser usado para justificar um acoplamento antiparalelo de spins de íons metálicos localizados em sítios 2 de “fitas” distintas e situados em unidades octaédricas relacionadas por inversão: este acoplamento corresponde ao máximo de densidade eletrônica observado na figura 5.4. Neste caso, o máximo pode ser atribuído a uma superposição de orbitais  $t_{2g}^*$ . A figura 5.5 ilustra em perspectiva as unidades octaédricas contendo os sítios metálicos 2 correspondentes ao mapa de densidade eletrônica da figura 5.4 e o esquema teórico de superposição das funções de simetria adaptada  $t_{2g}^*$  é mostrado na figura 5.6. Neste esquema observa-se novamente a coincidência dos sinais dos lóbulos das funções de onda superpostas, indicando acúmulo de densidade eletrônica na região de superposição.

Os máximos idênticos da figura 5.7, dispostos em torno de um centro de inversão que relaciona unidades octaédricas idênticas contendo sítios 1, podem ser atribuídos a um acoplamento paralelo dos spins, resultante de uma superposição de orbitais  $t_{2g}^*$ . Nesta situação, a repulsão mútua dos elétrons de valência dos metais dos dois sítios relaciona-se com um deslocamento de densidade eletrônica que origina-se do centro de inversão e segue em direções opostas.

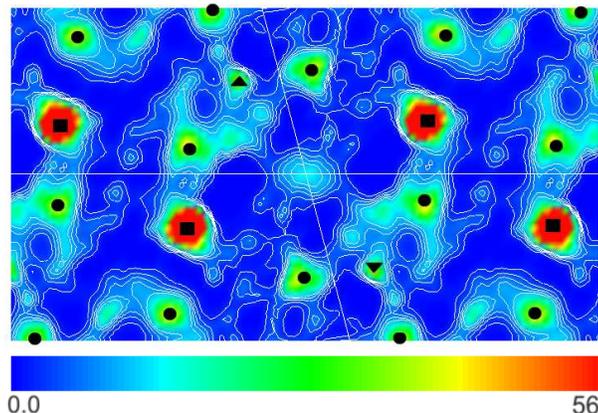


Figura 5.4: Distribuição da densidade eletrônica na região 2 da figura 2.1 projetada no plano (100) da estrutura do piroborato  $Mn_2B_2O_5$ . Um máximo de densidade eletrônica pode ser visto no centro da figura, provavelmente devido à superposição de dois orbitais moleculares  $t_{2g}^*$ . Os quatro íons de manganês da figura estão em sítios 2. A simetria de inversão relativa ao ponto central da figura é claramente vista (intervalo de  $8.0 \text{ el./\AA}^3$  entre linhas de contorno desenhadas de  $0.0$  a  $56 \text{ el./\AA}^3$ ).

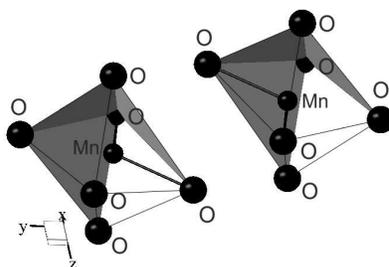


Figura 5.5: Unidades octaédricas contendo os íons  $Mn^{2+}$  em sítios 2 da região 2 da figura 2.1. As linhas mais grossas conectam íons que formam planos reais, constituídos pelo íon central, pelo ânion do vértice apical da unidade e por um ânion da base piramidal, cuja representação teórica aproximada é mostrada no esquema da figura 5.6. A distância entre um ânion do vértice apical de uma unidade e o outro ânion da base piramidal da outra é de  $2.429 \text{ \AA}$ . O máximo de densidade eletrônica da figura 5.4 situa-se entre os dois triângulos tracejados.

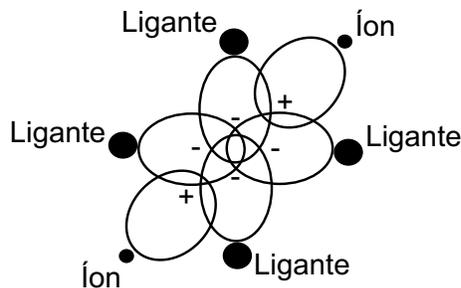


Figura 5.6: Esquema teórico de superposição dos orbitais  $t_{2g}^*$  proposto para os íons  $Mn^{2+}$  em sítios 2 da região 2 da figura 2.1. São mostrados somente alguns lóbulos das funções de onda do íon central e de alguns ânions ligantes que compõem as funções de simetria adaptada  $t_{2g}^*$  das duas unidades octaédricas. Os planos formados pelo íon central e pelos dois ânions ligantes de cada unidade mostrada no esquema teórico não são necessariamente paralelos. Novamente nota-se a superposição de lóbulos de orbitais com mesmo sinal, que indica acúmulo de densidade eletrônica na região de superposição.

Neste ponto, duas observações importantes são pertinentes no que concerne aos máximos encontrados:

- Os máximos de densidade eletrônica foram observados somente entre íons  $Mn^{2+}$  localizados nos mesmos sítios cristalográficos. Este fato assegura que os elétrons de valência de ambos os íons metálicos do par estão submetidos ao mesmo campo cristalino e, portanto, suas funções de onda possuem *mesma simetria*.
- Os máximos localizados em centros de inversão que relacionam unidades octaédricas idênticas mostram que *os orbitais moleculares superpostos são os mesmos*. Esta igualdade de orbitais é observada até mesmo para o máximo da figura 5.1, apesar deste máximo não situar-se em um centro de inversão. Isto se deve ao fato das unidades octaédricas que contêm os íons metálicos estarem relacionadas por translação neste caso. De fato, a igualdade de orbitais preenche um dos requisitos fundamentais para a formação de orbitais moleculares que é a exigência de que as energias dos orbitais superpostos devem ter magnitude comparável(37).

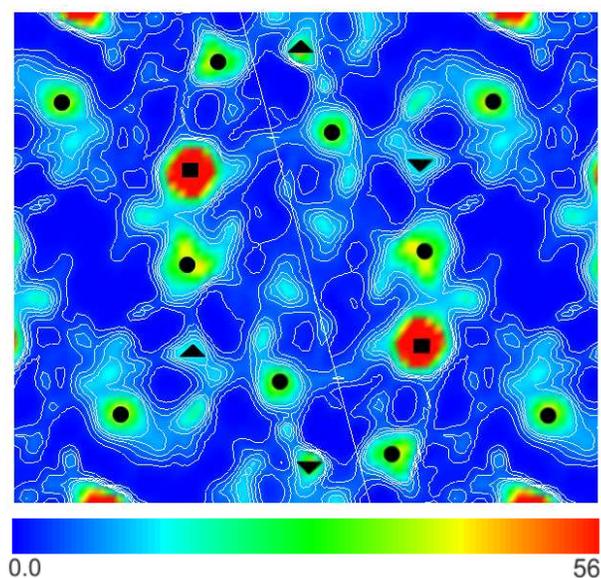


Figura 5.7: Distribuição da densidade eletrônica na região 3 da figura 2.1 projetada no plano (100) da estrutura do piroborato  $\text{Mn}_2\text{B}_2\text{O}_5$ . Os dois íons de manganês da figura estão em sítios 1 de “fitas” coplanares adjacentes. Dois máximos simétricos e idênticos de densidade, provavelmente devidos à superposição de dois orbitais moleculares  $t_{2g}^*$ , podem ser vistos em torno do ponto central da figura. Estes máximos sugerem interação ferromagnética. Novamente observa-se a simetria de inversão relativa ao centro da figura (intervalos de  $8.0 \text{ el./\AA}^3$  entre linhas de contorno desenhadas de  $0.0$  a  $56 \text{ el./\AA}^3$ ).

### 5.1.2 Curvas de derivadas da magnetização em relação ao campo magnético aplicado e isoterma da magnetização à temperatura de 2 K

As propriedades magnéticas do composto piroborato  $\text{Mn}_2\text{B}_2\text{O}_5$  foram determinadas no pioneiro trabalho de Fernandes *et al.*(3). Neste trabalho reportou-se que ele é um material antiferromagnético tridimensional genuíno, com uma temperatura de Néel  $T_N \approx 23.3\text{ K}$  e seu eixo de fácil magnetização é perpendicular ao eixo da agulha do monocristal do material, que coincide com o eixo cristalográfico  $a$ . A isoterma da magnetização do composto em função do campo a  $T = 2\text{ K}$ , reproduzida na figura 5.8, apresenta degraus indicativos de mudanças bruscas da magnetização. Estas mudanças bruscas da magnetização também são mostradas de forma clara no gráfico das isothermas das derivadas da magnetização em relação ao campo magnético aplicado em função do campo, reproduzidas na figura 5.9. Os valores dos campos magnéticos correspondentes aos picos das derivadas marcam as mudanças bruscas da magnetização do material. A figura 5.10 reproduz as suscetibilidades paralela e perpendicular ao eixo cristalográfico  $a$  em função da temperatura. Nela observa-se claramente a obediência típica da suscetibilidade em função da temperatura à lei de Curie-Weiss, expressa pela equação (4.15) (o valor da temperatura assintótica de Curie  $\Theta$ , determinado experimentalmente, foi de  $-48.1\text{ K}$ ).

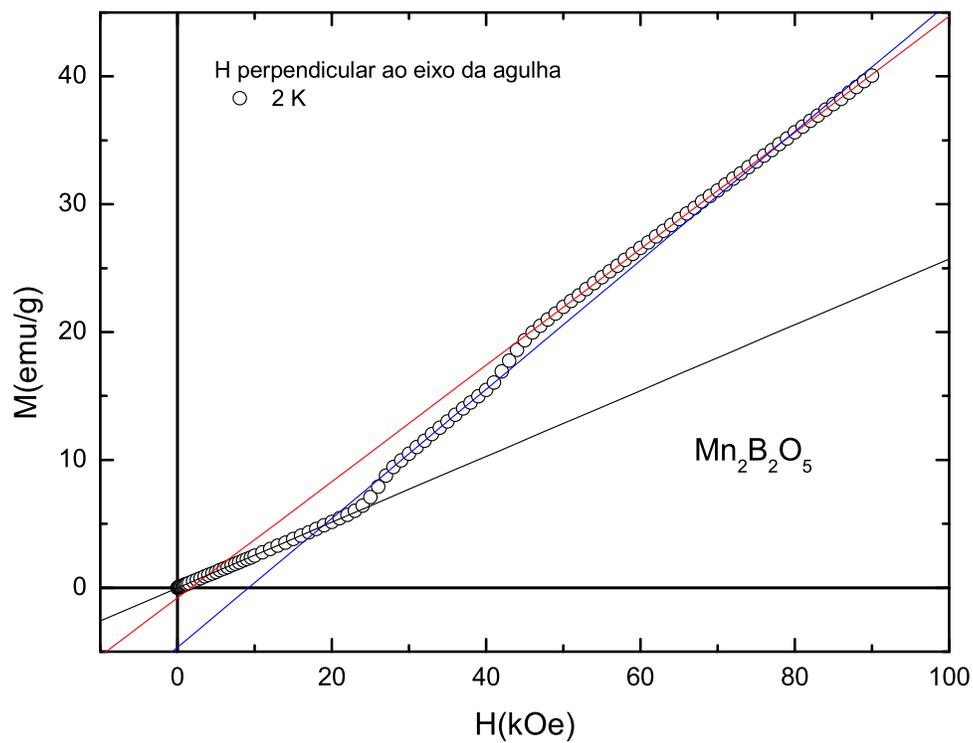


Figura 5.8: Isotherma da magnetização do composto  $Mn_2B_2O_5$  em função do campo à temperatura  $T = 2\text{ K}$ . As retas azul, preta e vermelha auxiliam na visualização das mudanças da magnetização.

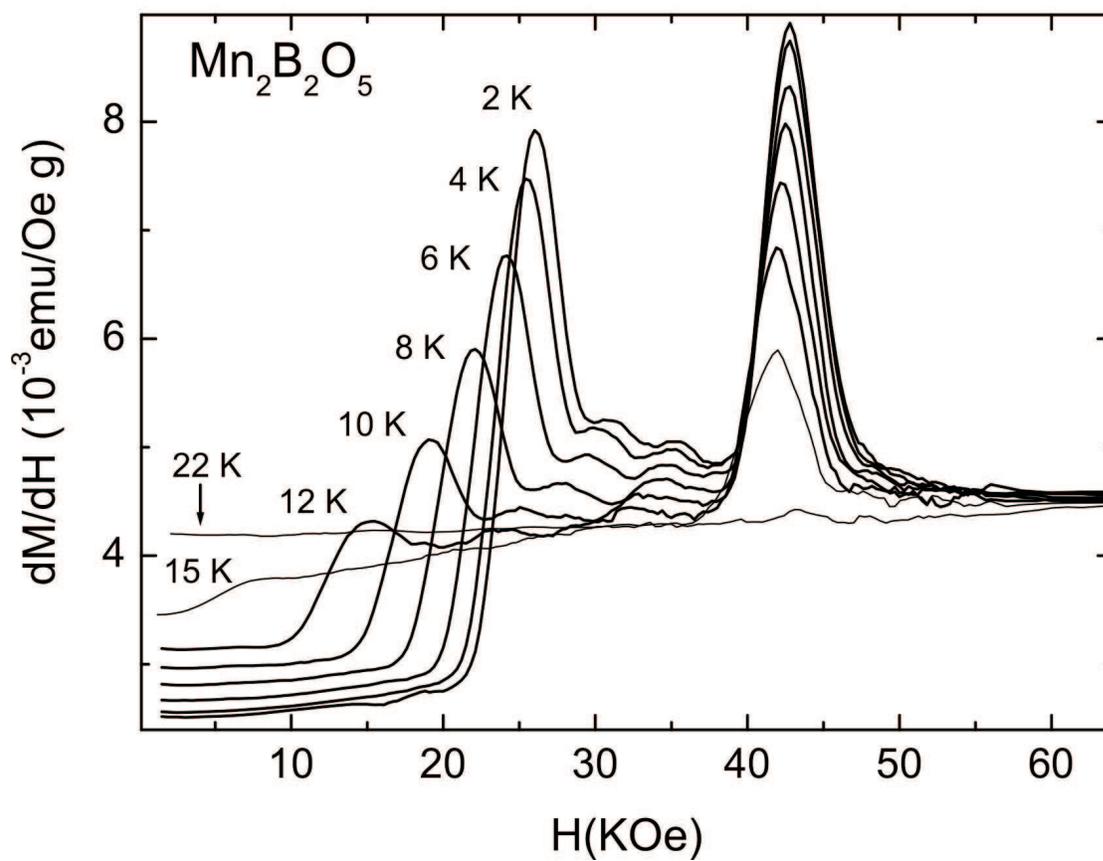


Figura 5.9: Isotermas das derivadas da magnetização em relação ao campo magnético aplicado em função do campo para o composto  $\text{Mn}_2\text{B}_2\text{O}_5$ .

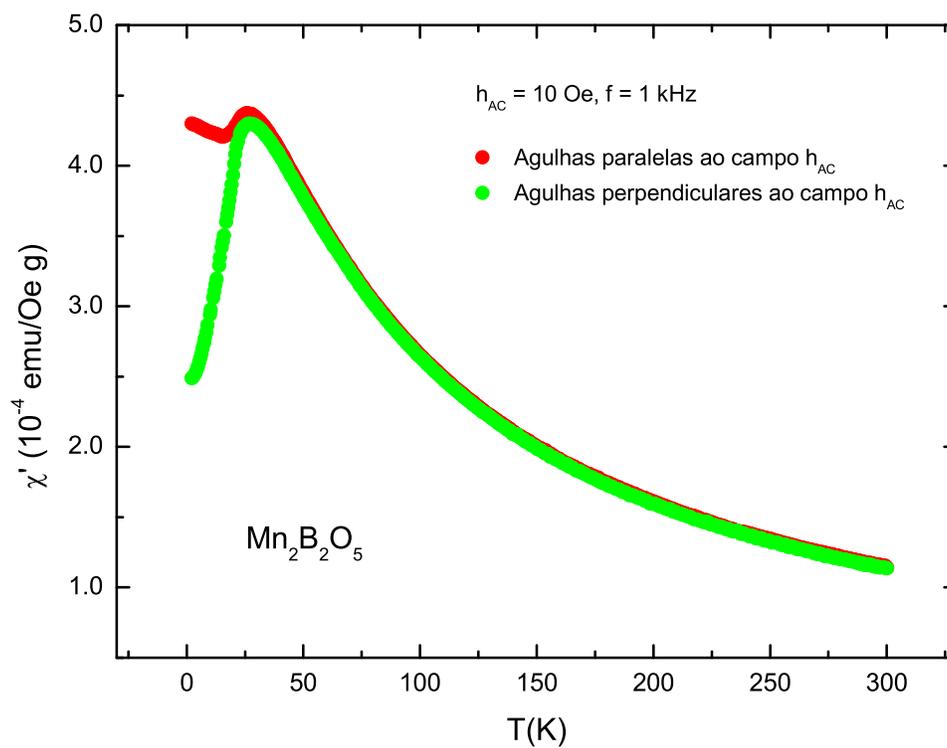


Figura 5.10: Suscetibilidades paralela e perpendicular ao eixo  $a$  da célula unitária do composto  $Mn_2B_2O_5$  em função da temperatura (estas suscetibilidades correspondem às suscetibilidades perpendicular e paralela ao eixo de fácil magnetização, respectivamente).

### 5.1.3 Célula unitária magnética proposta

A estrutura cristalina do piroborato  $Mn_2B_2O_5$ , composta por “fitas” paralelas entre si, mostra que as interações de troca inter-fita somente podem ocorrer através do mecanismo de super-supertroca, que é um mecanismo especial de supertroca(45) onde a mediação é feita por *dois ou mais* ânions intermediários. Este mecanismo mais complexo é necessário porque as “fitas” não estão em contato mútuo através de qualquer vértice, aresta ou face de qualquer de suas unidades octaédricas componentes e os íons metálicos de “fitas” distintas estão muito distantes entre si. Tal como exposto por Sarrat(4), o mecanismo de super-supertroca pode ser entendido de forma mais simples como uma interação de troca envolvendo pares de orbitais *moleculares*. A ocorrência deste acoplamento de spins inter-fita é necessária para o próprio ordenamento magnético tridimensional do composto e as variações bruscas da magnetização, observadas nas figuras 5.8 e 5.9, indicam “spin-flops” sucessivos de pares distintos destes spins. De fato, um fenômeno similar já foi observado em outros materiais nos quais subestruturas de baixa dimensionalidade estão presentes(46). A análise dos mapas de densidade eletrônica em conjunto com a análise dos gráficos permite a observação de um desacoplamento sucessivo de pares de spins que segue uma hierarquia de interações de troca definida.

A tabela 5.4 mostra a hierarquia de interações de troca inter-fita, ordenadas em intensidades crescentes. Esta hierarquia é baseada nas distâncias entre íons metálicos observadas pois as interações de troca decaem com o aumento destas distâncias(30). As interações de troca intra-fita entre íons vizinhos mais próximos são consideradas mais intensas que qualquer interação inter-fita pois as distâncias intra-fita são menores que as distâncias inter-fita(4). Os tipos de acoplamento entre spins e os números  $n$  de primeiros vizinhos cujos spins estão acoplados por meio da interação de troca correspondente são mostrados na tabela 5.4. Estes resultados foram obtidos através da análise dos mapas de densidade eletrônica da subseção (5.1.1).

Durante a fase antiferromagnética os spins estão paralelos ao plano  $bc$ , como mostrado pelas medidas de magnetização do monocristal da referência (3). Neste ponto, analisaremos a curva da derivada da magnetização em relação ao campo magnético aplicado em função do campo a  $T = 2K$  por meio da identificação dos pares de spins responsáveis pelos picos mostrados na figura 5.9. Seguindo a hierarquia de interações de troca podemos considerar que o pico correspondente ao menor campo magnético aplicado ( $H_{c1} = 25kOe$ )(3) é causado pelo “spin-flop” do par de spins inter-fita 1-1(A). Este fato decorre da relação de proporcionalidade observada entre o campo crítico e as interações de troca e anisotrópica do par de spins correspondente, que será justificada na subseção (5.1.4).

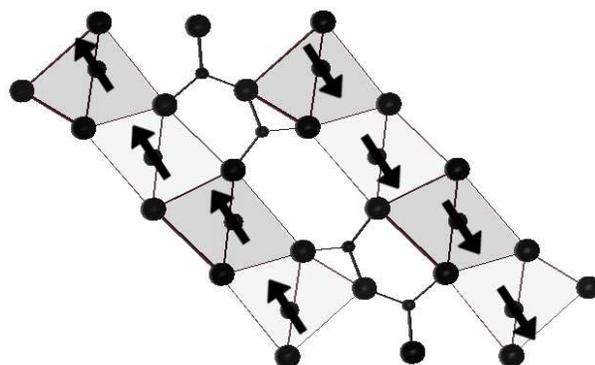
Se estimarmos a interação de troca  $|J|$  correspondente ao par 1-1(A), usando a equação (4.13), obtemos o valor  $1.85 \times 10^{-23} \text{ Joules/ion}$ . Substituindo este valor, o valor de  $H_{c1}$  e o valor da constante de anisotropia  $D$  a  $T = 2 \text{ K}$ , igual a  $2.15 \times 10^{-24} \text{ Joules/ion}$ (3), na equação (4.59) (usando o número quântico de spin  $S$  no numerador da fração desta equação) obtemos um número  $n \approx 2$  de vizinhos mais próximos com a mesma interação de troca (para o composto piroborato a aproximação  $k'(T) \approx k_0$  usada em (4.57) é válida pois  $|\Theta| = 48.1 \text{ K}$  e, portanto,  $T/|\Theta| \ll 1$ ). Este fato confirma o par de spins 1-1(A) como o primeiro a ser “girado” pelo campo magnético aplicado.

O deslocamento da posição do pico correspondente ao menor campo crítico  $H_{c1}$  com a variação da temperatura, observado na figura 5.9, reflete o fato do desacoplamento dos spins inter-fita 1-1(A) ser responsável pela destruição da ordem magnética tridimensional. A relação desta dependência do campo crítico em relação à temperatura com uma transição de fase do material será explicada na subseção (5.1.4).

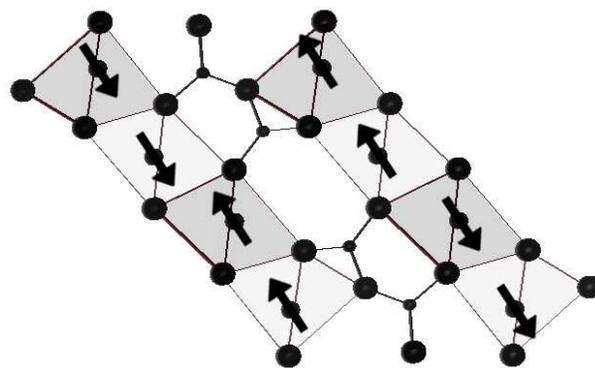
Devido ao fato de que a interação intra-fita 1-2 é mais forte que a interação do par 1-1(A), conclui-se que a interação intra-fita 1-2 é ferromagnética pois do contrário o par 1-1(A) não poderia ser “girado”. O mesmo raciocínio nos leva à conclusão de que o acoplamento dos spins ao longo das colunas das “fitas” é ferromagnético. Se assumíssemos que a interação intra-fita 2-2 é antiferromagnética a interação inter-fita 2-2 não poderia ser antiferromagnética tal como mostrado pelo mapa de densidade eletrônica da figura 5.4. Então, podemos concluir que, exceto por pequenos desvios, cada fita é ferromagnética em média. Como a interação inter-fita 1-1(B) é ferromagnética concluimos ainda que todas as “fitas” coplanares são ferromagnéticas, de forma que a célula unitária magnética é a mostrada na figura 5.11(a). Os dois picos menores na figura 5.9 podem ser atribuídos ao alinhamento de spins ligeiramente desviados dentro da mesma fita. Finalmente, o pico intenso a  $H_{c2} = 42.7 \text{ kOe}$  é causado pelo “spin-flop” do par de spins inter-fita 2-2.

Tabela 5.4: Hierarquia de interações, sítios dos pares, número de vizinhos mais próximos com a mesma ligação, distâncias entre íons do par, figura ilustrando o máximo de densidade eletrônica correspondente à interação, tipo de acoplamento e valor do campo crítico de “spin-flop” para interações de troca inter-fita no composto  $\text{Mn}_2\text{B}_2\text{O}_5$ . Os símbolos (A) e (B) significam sítios adjacentes em linhas paralelas ao eixo  $b$  e em “fitas” coplanares adjacentes, respectivamente.

<b>Interações inter-fita</b>						
Hierarquia	Sítios do par	$n$	Distância(Å)	Figura	Acoplamento	$H_c(kOe)$
1	1-1(A)	2	6.272	5.1	AF	25
2	2-2	1	4.615	5.4	AF	42.7
3	1-1(B)	1	4.526	5.7	F	...



(a)



(b)

Figura 5.11: Duas configurações de spin possíveis para o estado ordenado do piroborato  $\text{Mn}_2\text{B}_2\text{O}_5$  assumindo-se que o pico correspondente ao menor campo magnético aplicado, mostrado na figura 5.9, é causado pelo “spin-flop” do par 1-1(A). Entretanto, a situação em (b) não é compatível com a interação antiferromagnética entre sítios 2-2 inter-fita, mostrada pelo mapa de densidade eletrônica da figura 5.4. Desta forma, a célula magnética proposta é a mostrada em (a).

### 5.1.4 Balanço energético das interações dos spins da unidade assimétrica

O balanço energético das interações dos spins dos íons da unidade assimétrica do composto  $\text{Mn}_2\text{B}_2\text{O}_5$  pode ser feito com base no Hamiltoniano de spin (4.16), construído a partir da identificação das interações de troca e da análise da estrutura cristalina efetuadas, e com o auxílio das considerações sobre o mecanismo de “spin-flop” contidas na subseção (4.2.3).

A consideração das intensidades relativas das interações de troca identificadas é fundamental para o balanço energético. Estas intensidades obedecem à hierarquia

$$|J_{1-1(A)}| < |J_{2-2}| < J_{1-1(B)} < J_F, \quad (5.1)$$

onde  $J_F$  representa as interações de troca intra-fita ferromagnéticas que, para a realização do balanço energético, podemos supor idênticas para todos os pares de íons magnéticos dentro das “fitas”. As outras interações referem-se aos pares de spins mostrados na tabela 5.4.

Ao considerarmos um material com uma estrutura cristalina de baixa simetria como a do composto  $\text{Mn}_2\text{B}_2\text{O}_5$ , onde os íons magnéticos estão sujeitos à influência do campo cristalino gerado por ânions dispostos de forma não exatamente simétrica ao seu redor, a constante de anisotropia  $D$  pode ser particularizada para um determinado sítio cristalográfico. A anisotropia magnética geralmente origina-se da assimetria do campo cristalino(47),(48) provocada pela distorção octaédrica, que exige a adição de uma componente de menor simetria ao potencial de campo cristalino original, de simetria cúbica. Este fato justifica a consideração de constantes de anisotropia  $D_1$  e  $D_2$ , específicas para os diferentes sítios dos metais (a diferença de deformação estrutural em relação ao octaedro regular das unidades octaédricas contendo os sítios 1 e 2 é um fato adicional que justifica a particularização das energias de anisotropia).

Baseando-se nos números  $n$  de primeiros vizinhos dos íons magnéticos, obtidos através da análise da figura 2.2 e da tabela 5.4, o Hamiltoniano de spin para os dois íons  $\text{Mn}^{2+}$  da unidade assimétrica (tabela 2.4) pode ser escrito como

$$\begin{aligned} H_{spin(u.a.)} &= H_{intra-fita} + H_{inter-fita} + H_{\mathbf{H}} + H_{anis.} & (5.2) \\ &= [-2J_F \mathbf{S}_1 \cdot (2\mathbf{S}_1 + 2\mathbf{S}_2) - 2J_F \mathbf{S}_2 \cdot (2\mathbf{S}_1 + 4\mathbf{S}_2)] + \\ &\quad [+2J_{1-1(A)} \mathbf{S}_1 \cdot (2\mathbf{S}_1) + 2J_{2-2} \mathbf{S}_2 \cdot \mathbf{S}_2 - 2J_{1-1(B)} \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_1] + \\ &\quad [-g\mu_B (\mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2) \cdot \mathbf{H}] + [D_1 S_{1z}^2 + D_2 S_{2z}^2], & (5.3) \end{aligned}$$

onde as parcelas do segundo termo de (5.2) estão entre colchetes em (5.3) e os números 1 e 2

referem-se aos sítios cristalográficos dos íons  $\text{Mn}^{2+}$ . Observando-se a expressão (5.3) e considerando a hierarquia de interações de troca mostrada em (5.1) nota-se claramente que um eventual deslocamento dos spins na direção do alinhamento paralelo mútuo no interior das “fitas” é extremamente favorável do ponto de vista energético. A aplicação do campo magnético  $\mathbf{H}$  (paralelo ao eixo fácil e de magnitude  $H < H_{c1}$ ) provoca o deslocamento dos spins na direção do alinhamento perpendicular destes em relação ao campo e este deslocamento não é contrário ao forte acoplamento paralelo entre os spins no interior das “fitas”. No entanto, este deslocamento é contrário ao fraco acoplamento antiparalelo entre spins de “fitas” distintas e, desta forma, a energia de interação mútua dos spins inter-fita acoplados antiparalelamente aumenta com o aumento da magnitude do campo. Este aumento é contrabalançado pela redução superior da soma da energia de interação entre os spins e o campo com a energia de interação mútua dos spins dentro das “fitas” (a redução desta última energia é causada por eventuais deslocamentos dos spins dentro das “fitas” em direção ao alinhamento paralelo mútuo). Portanto, esta compensação energética causa uma redução da energia total de forma que, quando esta redução supera a energia de anisotropia relativa ao sítio 1 por meio do aumento da magnitude  $H$  do campo magnético, observa-se o “spin-flop” do par 1-1(A) ( $H_{c1} < H < H_{c2}$ ). Um subsequente aumento da magnitude  $H$  do campo, de forma que a redução da energia total agora ultrapasse a energia de anisotropia relativa ao sítio 2, provoca o “spin-flop” do par 2-2 ( $H > H_{c2}$ ). Conclui-se, portanto, que a magnitude do campo necessário para que ocorra o “spin-flop” de um par de spins inter-fita, acoplados antiparalelamente, é proporcional à interação de troca do par e à energia de anisotropia relativa ao sítio do par. Este fato justifica a determinação da hierarquia de interações de troca associada aos picos da figura 5.9.

Como a expressão (4.28) para o campo crítico foi obtida a partir da minimização da soma da energia magnética com a energia de anisotropia de um íon magnético individual podemos considerar a validade desta expressão para cada íon magnético em um sítio individual da estrutura cristalina do composto  $\text{Mn}_2\text{B}_2\text{O}_5$ . De acordo com a expressão (4.53) a constante de anisotropia  $k'$ , que relaciona-se com  $D$  por meio da equação (4.57) na faixa de temperaturas  $\Delta T/\Theta \ll 1$ , depende da diferença entre as suscetibilidades perpendicular e paralela ao eixo de fácil magnetização e a dependência desta diferença em relação à temperatura modifica-se quando ocorre a transição da fase antiferromagnética para a fase paramagnética, como pode ser visto no gráfico da figura 5.10. Examinando-se a expressão (4.59) concluímos, portanto, que a observação da dependência do campo crítico em relação à temperatura caracteriza a transição de fase do material, provocada pelo “spin-flop” do par de spins correspondente a este campo. Desta forma, o menor campo crítico  $H_{c1}$  da figura 5.9, cujo pico correspondente varia de posição com

a temperatura, é responsável pela destruição do ordenamento antiferromagnético do material.

### 5.1.5 Estimativas das integrais de troca antiferromagnéticas

A integral de troca antiferromagnética  $J_{2-2}$  pode ser determinada através da generalização da expressão (4.92), obtida por Néel. Para isto, considera-se uma divisão adicional de cada sub-rede definida por Néel em redes menores, formadas por íons de um mesmo sítio cristalográfico (e com seus spins acoplados paralelamente). No caso específico do composto  $\text{Mn}_2\text{B}_2\text{O}_5$  a célula unitária magnética da figura 5.11(a) sugere uma divisão de cada sub-rede  $A$  e  $B$  em sub-redes 1 e 2, formadas pelos íons  $\text{Mn}^{2+}$  nos sítios cristalográficos 1 e 2. Desta forma, os campos moleculares (4.70) e (4.71) são subdivididos em parcelas

$$\mathbf{H}_{\text{ef.a1}} = \frac{w_1}{2}(\alpha_1 \mathbf{M}_A - \mathbf{M}_B), \quad (5.4)$$

$$\mathbf{H}_{\text{ef.a2}} = \frac{w_2}{2}(\alpha_2 \mathbf{M}_A - \mathbf{M}_B), \quad (5.5)$$

$$\mathbf{H}_{\text{ef.b1}} = \frac{w_1}{2}(-\mathbf{M}_A + \beta_1 \mathbf{M}_B), \quad (5.6)$$

$$\mathbf{H}_{\text{ef.b2}} = \frac{w_2}{2}(-\mathbf{M}_A + \beta_2 \mathbf{M}_B), \quad (5.7)$$

e passam a ser expressos por

$$\mathbf{H}_{\text{ef.a}} = \mathbf{H}_{\text{ef.a1}} + \mathbf{H}_{\text{ef.a2}} \quad (5.8)$$

$$\mathbf{H}_{\text{ef.b}} = \mathbf{H}_{\text{ef.b1}} + \mathbf{H}_{\text{ef.b2}}. \quad (5.9)$$

Os parâmetros  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $w$  são individualizados para cada sítio cristalográfico devido aos diferentes perfis de íons vizinhos de cada sítio. Portanto, obtém-se a expressão (4.92) na forma

$$-\frac{w_1 + w_2}{2} = -\frac{T_N - \Theta}{2C} = \frac{2k_B}{N_0 g^2 \mu_B^2} \sum_{\text{sítios } i} n_{ab,i} j_{ab,i}, \quad (5.10)$$

onde  $j_{ab,i} = J_{ab,i}/k_B$ . Após substituição do valor  $j_{1-1(A)} = -1.33 \text{ K}$ , das temperaturas  $T_N = 23.3 \text{ K}$  e  $\Theta = -48.1 \text{ K}$ , de  $C = 43.8 \text{ Joules} \cdot \text{Kelvin} \cdot (\text{mol})^{-1} \cdot (\text{Tesla})^{-2}$  e dos números  $n$  de primeiros vizinhos da tabela 5.4 em (5.10) obtém-se

$$-\frac{23.3 - (-48.1)}{2 \cdot 43.8} = \frac{2k_B}{N_0 g^2 \mu_B^2} (2j_{1-1(A)} + j_{2-2}), \quad (5.11)$$

que fornece o valor  $j_{2-2} = -3.45 \text{ K}$  para a magnitude da interação de troca inter-fita envolvendo íons magnéticos em sítios 2. Este valor de  $j_{2-2}$  é muito próximo ao valor da integral de troca  $j = -3.5 \text{ K}$  (49), relativa à interação de segundos íons vizinhos mais próximos dos íons

$Mn^{2+}$  ( $S = 5/2$ ) da estrutura tipo-NaCl do composto antiferromagnético MnO. Este valor de  $j$  reportado em alguns trabalhos foi obtido por meio do ajuste de parâmetros da aproximação de campo molecular de Van Vleck e Néel a dados experimentais da suscetibilidade do material em função da temperatura. Neste ponto é importante ressaltar que a distância observada entre os íons  $Mn^{2+}$  e seus segundos íons vizinhos mais próximos da estrutura do composto MnO é de 4.445 Å e é compatível com a distância inter-fita entre íons magnéticos 2-2 da estrutura do composto  $Mn_2B_2O_5$ , mostrada na tabela 5.4 e igual a 4.615 Å. A tabela 5.5 contém as distâncias interiônicas e alguns parâmetros de campo molecular importantes para a comparação dos dois materiais.

Tabela 5.5: Alguns parâmetros de campo molecular dos compostos MnO e  $Mn_2B_2O_5$ .

Material	$T_N(K)$	$\Theta(K)$	Distância Mn-Mn(Å)	$n$	$j(K)$
MnO(49)	116	-610	3.143	12	-5.3
			4.445	6	-3.5
$Mn_2B_2O_5$	23.3	-48.1	4.615	1	-3.45
			6.272	2	-1.33

A tabela 5.5 reflete o fato de que o composto MnO possui um número maior de vizinhos dos íons magnéticos com spins mais fortemente acoplados antiparalelamente aos spins destes quando comparado com o composto  $Mn_2B_2O_5$ . Esta tabela também ilustra a consistência da magnitude das interações de troca do composto  $Mn_2B_2O_5$  com a dependência das magnitudes das interações em relação à distância para íons magnéticos idênticos e submetidos a campos cristalinos de mesma simetria, gerados pelos mesmos ânions circundantes (a distância média intra-octaédrica Mn-O para o composto MnO é de 2.222 Å enquanto que esta mesma distância para o íon Mn2 da estrutura do composto  $Mn_2B_2O_5$  é de 2.197 Å e para o íon Mn1 é de 2.215 Å).

## 5.2 Ludwigita $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$

### 5.2.1 Densidade eletrônica

Os parâmetros empregados na obtenção da densidade eletrônica da célula unitária do composto  $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$  e alguns resultados numéricos obtidos após a aplicação do Método da Entropia Máxima são mostrados nas tabelas 5.6, 5.7, 5.8 e 5.9. Comparativamente, foram empregados fatores de estrutura experimentais em menor quantidade para a ludwigita  $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$  devido ao fato de que, apesar da célula unitária da ludwigita possuir um volume maior que o da célula unitária do piroborato  $\text{Mn}_2\text{B}_2\text{O}_5$ , os elementos de simetria adicionais do grupo espacial ao qual a estrutura da ludwigita pertence eliminam muitas reflexões de Bragg (reflexões sistematicamente ausentes)(36) que estão presentes no conjunto de reflexões acessíveis do piroborato.

Na tabela 5.8 são mostradas somente as posições dos íons de Fe determinadas pela análise da topologia da densidade eletrônica pois as densidades iniciais dos outros íons foram previamente determinadas. Este fato não afeta as conclusões obtidas pois a análise é feita sobre as densidades eletrônicas dos íons metálicos. As posições dos átomos de Fe da tabela 5.8 são as posições equivalentes às dos átomos da tabela 2.6. Estas posições equivalentes estão tabeladas nas *International Tables for Crystallography*(36) e são específicas do grupo espacial do cristal. A concordância entre as posições determinadas pelo MEED e as posições determinadas pela resolução da estrutura (tabela 2.6) pode ser vista se cada coordenada da tabela 5.8 for transformada de acordo com a operação de simetria correspondente da sua quinta coluna. As novas coordenadas, obtidas após a transformação, são mostradas na tabela 5.9.

Os índices residuais da tabela 5.6 e a comparação da figura 2.3, que ilustra a célula unitária, com o mapa de densidade eletrônica da figura 5.12 confirmam a correspondência entre a estrutura previamente resolvida e a configuração de densidade eletrônica obtida.

Tabela 5.6: O programa MEED aplicado ao composto  $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ : parâmetros empregados e alguns resultados numéricos.

<b>Resultados numéricos</b>	
Número $N$ de fatores de estrutura empregados	200
Número $N_p$ de pixels da cél. unitária	$128 \times 128 \times 128$
Número de ciclos	1360
Entropia final $S$	-2.005
Valor de $C/15N$ atingido	0.162
Índices residuais	$R = 0.0030$ ; $R_p = 0.0021$
Multiplicadores de Lagrange	$\lambda_{inicial} = 1.0 \times 10^{-10}$ ; $\lambda_{final} = 0.78$

Tabela 5.7: Alguns fatores de estrutura.

<b>Fatores de estrutura</b>			
$hkl$	$F_{obs.}(\mathbf{k})$	$F_{cal.}(\mathbf{k})$	$\sigma(\mathbf{k})$
(240)	213.8293	213.1485	1.6765
(002)	193.3850	193.4547	2.2889
(640)	192.9074	192.4574	1.3539
(800)	178.6274	177.6657	2.4744
(201)	174.3882	173.8977	1.3928
(10 0 1)	96.0824	95.8613	1.3073
(771)	95.7347	95.9289	0.5965
(5 11 1)	94.0540	94.3086	0.7224
(4 10 0)	93.0915	93.2877	0.7644
(203)	91.2094	91.0481	0.7924
(931)	53.2336	53.3618	0.4258
(320)	52.7344	52.8091	0.3843
(1 12 1)	52.7095	52.8028	0.3445
(161)	-52.1842	-52.2475	0.2825
(190)	-51.8987	-51.9766	0.3903

Tabela 5.8: Coordenadas fracionárias dos átomos de Fe da unidade assimétrica do composto  $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$  obtidas pelo MEED. A comparação das coordenadas desta tabela com as coordenadas da tabela 2.6 pode ser feita após aplicação das operações de simetria da quinta coluna às coordenadas dos átomos. As coordenadas transformadas são mostradas na tabela 5.9.

<b>Coordenadas fracionárias</b>				
Átomo	x	y	z	Operação de simetria sobre (x,y,z)
Fe1	0.000	0.000	0.000	$(x+0.500,-y+0.500,z)$
Fe2	0.500	0.000	0.500	$(-x+0.500,y+0.500,z)$
Fe3	0.500	0.227	0.000	$(-x+0.500,y+0.500,z) + (1.00,0.000,0.000)$
Fe4	0.242	0.117	0.500	$(x+0.500,-y+0.500,z)$

Tabela 5.9: Coordenadas fracionárias transformadas dos átomos de Fe da unidade assimétrica do composto  $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$  obtidas pelo MEED.

<b>Coordenadas fracionárias transformadas</b>			
Átomo	x	y	z
Fe1	0.500	0.500	0.000
Fe2	0.000	0.500	0.500
Fe3	1.000	0.727	0.000
Fe4	0.742	0.383	0.500

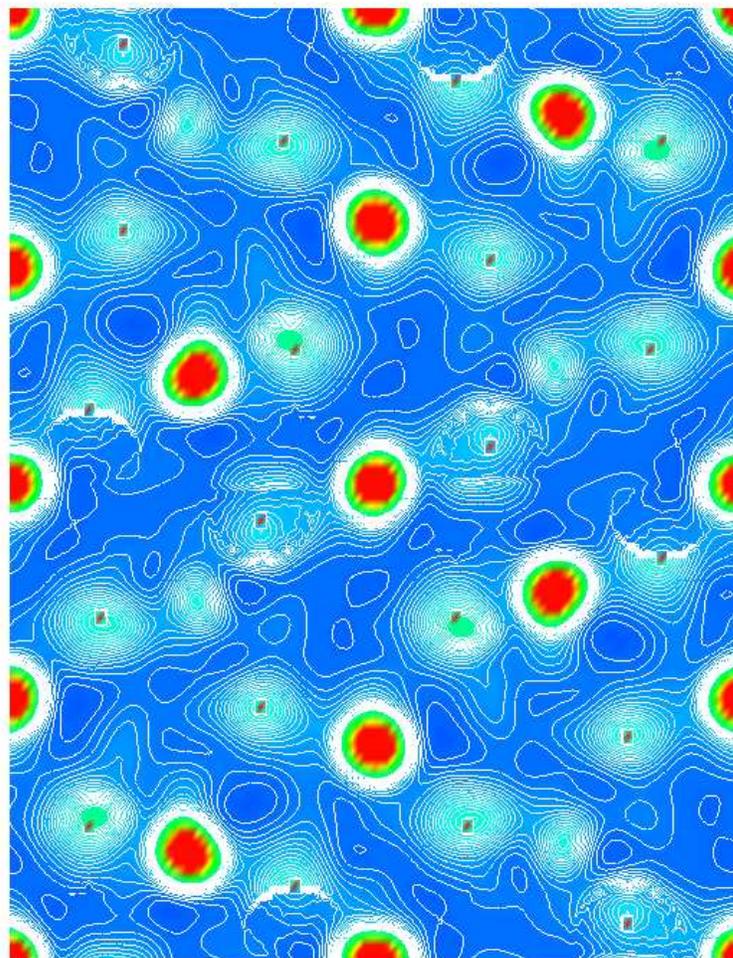


Figura 5.12: Densidade eletrônica da célula unitária do composto  $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$  (projeção no plano  $ab$  e eixo  $b$  vertical).

### 5.2.2 Ordenamento de carga e delocalização eletrônica observados através do mapa de Entropia Máxima

O composto  $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$  caracteriza-se pelo surgimento de “hopping” eletrônico entre as tríades Fe4-Fe2-Fe4 (figura 2.4), observado ao longo do eixo  $c$  da célula unitária e na faixa de temperaturas acima de 150 K. À temperatura ambiente de 300 K ocorre o ordenamento de carga para os íons de Fe situados nos sítios 2 e 4 e uma rápida delocalização eletrônica ao longo do eixo  $c$  da célula unitária é estabelecida. Estes fenômenos foram identificados em um estudo prévio de espectroscopia Mössbauer, feito no material por Larrea J. *et al.*(9). O mapa de densidade eletrônica da figura 5.13 ilustra de forma clara o estabelecimento do “hopping”, identificado por meio da observação das linhas de contorno centrais que conectam íons Fe2 e Fe3 e estendem-se ao longo do eixo  $c$  da célula unitária. É importante ressaltar que os mapas sugerem que o “hopping” é feito através do íon Fe3 pois os contornos de densidade centrais só foram observados após a extensão da projeção de  $z = 0.00$  a  $z = 0.25$  (figura 5.13) e o íon Fe3 localiza-se em  $z = 0.23$  ( $z$  refere-se à direção da projeção). Isto é confirmado pelo fato de que os contornos centrais não são vistos quando a projeção é feita de  $z = 0.00$  a  $z = 0.20$  (figura 5.14). Esta delocalização eletrônica ao longo da região entre íons Fe2, mediada pelos íons Fe3, é compatível com a ocupação preferencial dos sítios metálicos 2 e 3 por íons  $\text{Fe}^{2+}$ , verificada por Larrea J. *et al.*. Desta forma, a visualização do processo dinâmico de transporte, descrita pelo modelo do elétron extra que efetua “hopping” entre íons  $\text{Fe}^{3+}$  das tríades(6),(50), é compatível com os dados espectroscópicos e com os mapas de densidade eletrônica.

O ordenamento de carga dos íons Fe2 e Fe4 pode ser visto pelas figuras 5.14-5.17. Nestas figuras observa-se que estes íons são essencialmente diferentes com relação às suas distribuições de densidade eletrônica: o íon Fe2 aparentemente possui um grau de simetria esférica ligeiramente maior que o do íon Fe4 e a densidade eletrônica na região mais próxima do máximo do íon Fe2 é mais compacta que a densidade eletrônica na região mais próxima do máximo do íon Fe4.

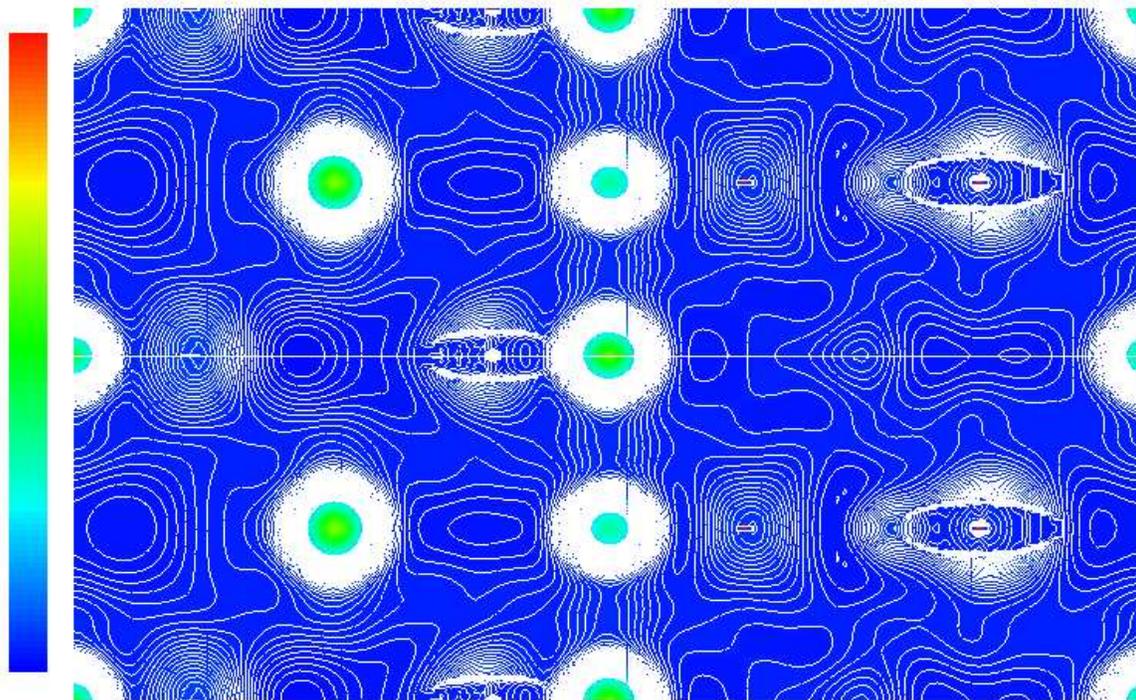


Figura 5.13: Mapa de densidade eletrônica projetada no plano (010) (plano  $ac$ ) para duas células unitárias (projeção de  $z = 0.00$  a  $z = 0.25$ ,  $\rho_{\text{mín.}} = 17.0 \text{ el./\AA}^3$ ,  $\rho_{\text{máx.}} = 250 \text{ el./\AA}^3$ , intervalo de  $2.00 \text{ el./\AA}^3$  e eixo  $c$  vertical). Os picos de densidade eletrônica situados nos centros das células representam os íons Fe2 e os picos à esquerda representam os íons Fe4. Os picos situados no meio das arestas das células representam os íons Fe3 e os situados nos vértices representam íons Fe1. O íon Fe3 está afastado de  $0.23b \text{ \AA}$ , ao longo do eixo  $b$ , em relação ao íon Fe2. As linhas de contorno centrais que conectam íons Fe2 e Fe3 ao longo do eixo  $c$  indicam o “hopping” eletrônico entre as tríades Fe4-Fe2-Fe4.



Figura 5.14: Densidade eletrônica dos íons Fe4 (pico esquerdo) e Fe2 projetada no plano (010) (plano  $ac$ ). A projeção foi feita de  $z = 0.00$  a  $z = 0.20$ ,  $\rho_{\text{mín.}} = 101.5 \text{ el./\AA}^3$ ,  $\rho_{\text{máx.}} = 1000 \text{ el./\AA}^3$  e o intervalo é de  $35.00 \text{ el./\AA}^3$ .

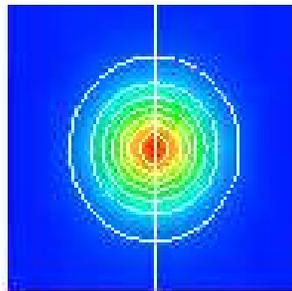


Figura 5.15: Densidade eletrônica do íon Fe2 projetada no plano (100) (plano  $bc$ ). A projeção foi feita de  $z = 0.40$  a  $z = 0.60$ ,  $\rho_{\text{mín.}} = 83.00 \text{ el./\AA}^3$ ,  $\rho_{\text{máx.}} = 1000 \text{ el./\AA}^3$  e o intervalo é de  $100.0 \text{ el./\AA}^3$ .

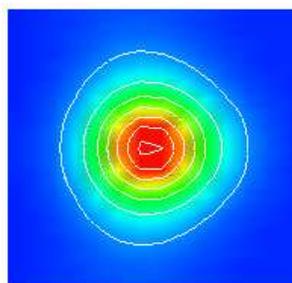


Figura 5.16: Densidade eletrônica do íon Fe4 projetada no plano (100) (plano  $bc$ ). A projeção foi feita de  $z = 0.15$  a  $z = 0.35$ ,  $\rho_{\text{mín.}} = 83.00 \text{ el./\AA}^3$ ,  $\rho_{\text{máx.}} = 1000 \text{ el./\AA}^3$  e o intervalo é de  $100.0 \text{ el./\AA}^3$ .

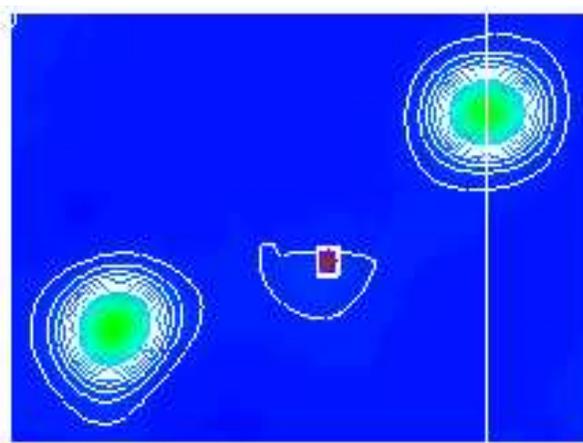


Figura 5.17: Densidade eletrônica dos íons Fe4 (pico esquerdo) e Fe2 projetada no plano (001) (plano  $ab$ ). A projeção foi feita de  $z = 0.00$  a  $z = 1.00$ ,  $\rho_{\text{mín.}} = 85.00 \text{ el./\AA}^3$ ,  $\rho_{\text{máx.}} = 1000 \text{ el./\AA}^3$  e o intervalo é de  $100.0 \text{ el./\AA}^3$ .

## 6 Conclusões

A aplicação do Método da Entropia Máxima para a obtenção da configuração de densidade eletrônica da célula unitária do piroborato  $\text{Mn}_2\text{B}_2\text{O}_5$  permitiu o esclarecimento da origem do comportamento magnético do material, que possui estruturas cristalina e magnética complexas, nas quais coexistem várias interações de troca competidoras, de diferentes naturezas e magnitudes. As subestruturas de baixa dimensionalidade, na forma de “fitas” que compõem a estrutura cristalina deste material, interagem entre si de forma que o efeito físico resultante manifesta-se através de concentrações de densidade eletrônica em determinadas regiões do cristal. Algumas destas concentrações de densidade eletrônica estão relacionadas a um acoplamento antiparalelo dos spins de íons magnéticos de diferentes “fitas” e apresentam-se em duas: uma concentração que é gerada pela superposição de orbitais moleculares  $e_g^*$  idênticos de unidades octaédricas contendo sítios metálicos 1 alinhados ao longo do eixo  $b$  e uma outra que é gerada pela superposição de orbitais moleculares  $t_{2g}^*$  idênticos de unidades octaédricas contendo sítios metálicos 2, relacionadas por inversão. A análise conjunta dos mapas de densidade eletrônica e das curvas da derivada da magnetização em relação ao campo magnético aplicado em função deste campo conduziu às seguintes conclusões: a interação de troca correspondente à primeira concentração de densidade eletrônica, de intensidade  $j_{1-1(A)} = -1.33 K$ , foi identificada com o “spin-flop” cujo campo crítico possui o valor de  $25 kOe$  e é responsável pela destruição da ordem magnética tridimensional; a interação de troca correspondente à segunda concentração, de intensidade  $j_{2-2} = -3.45 K$ , foi identificada com o “spin-flop” cujo campo crítico possui o valor de  $42.7 kOe$ . Ambas as concentrações são energeticamente favoráveis pois permitem uma redução adicional da repulsão intereletrônica  $3d$  dos íons magnéticos através de um deslocamento de densidade eletrônica para a região da estrutura cristalina localizada entre as unidades octaédricas. Uma terceira concentração de densidade eletrônica, caracterizada pela presença de dois máximos de densidade eletrônica relacionados por inversão e situados entre unidades contendo sítios 1 vizinhos de “fitas” coplanares, foi atribuída a um acoplamento paralelo dos spins. Estas concentrações foram úteis pois auxiliaram na determinação da configuração de spins da

célula unitária magnética na ausência do campo magnético, feita em conjunto com a análise das medidas disponíveis de propriedades magnéticas do material. A célula unitária magnética consiste em 8 íons magnéticos de unidades octaédricas, dentre as quais 4 unidades adjacentes pertencem a colunas vizinhas de uma mesma “fita” e constituem 2 pares de 2 unidades, de forma que uma unidade contém o sítio metálico 1 e a outra contém o sítio metálico 2 e os spins dos íons magnéticos das 4 unidades estão acoplados paralelamente. As outras 4 unidades são idênticas e pertencem a outra “fita” vizinha na direção do eixo  $b$ ; porém, os spins dos seus íons magnéticos estão acoplados antiparalelamente aos spins dos íons das outras 4 unidades.

A possibilidade mesma de descrição da estrutura cristalina do material em termos de subestruturas de baixa dimensionalidade, cujas interações mútuas determinam a ordem magnética de longo alcance observada, torna adequado o emprego da análise da configuração de densidade eletrônica do cristal com o propósito de elucidar seu magnetismo. Esta análise, por sua vez, é extremamente facilitada pelo fato das regiões da estrutura cristalina situadas entre as estruturas de baixa dimensionalidade serem regiões de baixa concentração de densidade eletrônica, quando comparadas às regiões internas às unidades poliédricas que contêm os íons magnéticos. Este fato torna possível uma clara distinção dos diferentes máximos de densidade eletrônica. A simplicidade do método empregado para a obtenção da configuração de densidade eletrônica, dispensando a necessidade de cálculos complexos de primeiros princípios da estrutura eletrônica, quando analisada em conjunto com a visão global do magnetismo do material fornecida pelos mapas de densidade eletrônica e pelas medidas magnéticas feitas rotineiramente indicam que o Método constitui uma atraente alternativa tanto à efetuação de cálculos *ab initio* da estrutura eletrônica quanto à realização de medidas de difratometria de nêutrons no material, quando esta última técnica não está disponível. Em relação à difratometria de nêutrons, o MEM possui ainda a vantagem adicional de auxiliar no estudo de propriedades de transporte dos materiais, que muitas vezes estão relacionadas com o magnetismo dos mesmos. A exigência de concordância das grandezas obtidas pelo Método com as grandezas obtidas experimentalmente por meio de técnica de difração de raios-x, associada à consistência observada entre:

- As localizações dos máximos de densidade eletrônica;
- As previsões da Teoria de Campo dos Ligantes acerca das funções de simetria adaptada dos íons magnéticos;
- A intensidade calculada da interação de troca antiferromagnética  $j_{2-2}$ , juntamente com o número de íons magnéticos interagentes dado pela configuração de densidade eletrônica

obtida;

constitui uma garantia da confiabilidade do Método. Em particular, o esquema teórico proposto em um trabalho anterior(4) conduziu à conclusão de que deveria existir uma concentração de densidade eletrônica na região entre as unidades octaédricas idênticas contendo íons magnéticos no sítio 1 do composto  $Mn_2B_2O_5$ , alinhadas ao longo do eixo  $b$ . De fato, esta concentração foi confirmada pelo mapa de densidade eletrônica da figura 5.1, obtido sem quaisquer considerações *a priori* acerca da densidade eletrônica da célula unitária.

A aplicação do Método da Entropia Máxima ao composto ludwigita  $Fe_3O_2BO_3$  permitiu a confirmação da rápida delocalização eletrônica ao longo do eixo  $c$  e do ordenamento de carga dos íons  $Fe^{2+}$  e  $Fe^{4+}$  das tríades de sua estrutura, tal como proposto por Larrea *et al.* em seu estudo de espectroscopia Mössbauer feito no material. Esta aplicação adicional do Método confirma a sua confiabilidade e versatilidade.

## *APÊNDICE A – Determinação das fases dos fatores de estrutura pelo Método dos Átomos Pesados*

O fator de estrutura  $F(\mathbf{k})$  também é expresso em uma forma alternativa à forma descrita no Capítulo 3 e esta forma é utilizada na solução das estruturas cristalinas dos materiais. A principal atividade desenvolvida em Cristalografia é a determinação das estruturas cristalinas de novos materiais por meio da identificação dos átomos e de suas posições na célula unitária. Para este fim, considera-se que os feixes de raios-x são espalhados por átomos esfericamente simétricos e isotropicamente vibrantes, que possuem poder de espalhamento próprio proporcional ao seu número atômico e decrescente com o aumento do ângulo de espalhamento. Neste caso, o fator de estrutura assume uma forma discretizada dada por(12):

$$\begin{aligned}
 F(\mathbf{k}) &= \sum_{j=1}^n f_j e^{2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j} \\
 &= \sum_{j=1}^n f_j \cos(2\pi \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j) + i \sum_{j=1}^n f_j \sin(2\pi \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j) \\
 &= A(\mathbf{k}) + iB(\mathbf{k}),
 \end{aligned} \tag{A.1}$$

onde  $F(\mathbf{k})$  é definido para uma célula unitária contendo  $n$  átomos e cada átomo  $j$  na posição dada pelo vetor  $\mathbf{r}_j$  possui um poder de espalhamento expresso pelo fator de espalhamento atômico de raios-x  $f_j$ . O fator de estrutura é uma grandeza complexa e, como tal, possui dois parâmetros que o caracterizam: seu módulo e seu ângulo de fase ou fase. A fase  $\alpha(\mathbf{k})$  é um parâmetro de suma importância em Cristalografia e é dada por:

$$\alpha(\mathbf{k}) = \tan^{-1} \frac{B(\mathbf{k})}{A(\mathbf{k})}. \tag{A.2}$$

O experimento de Difração de Raios-X ao qual os monocristais dos materiais analisados por esta técnica são submetidos fornece como informação experimental apenas a grandeza  $|F(\mathbf{k})|^2$ . Porém, para que a estrutura cristalina seja devidamente caracterizada, é fundamental que as fases dos fatores de estrutura sejam determinadas corretamente. Estas fases podem ser obtidas através de vários métodos e cada tipo de material exige um método mais adequado.

Quando o grupo espacial do cristal é centrosimétrico, ou seja, o cristal apresenta centros de inversão em posições especiais de sua célula unitária, cada átomo posicionado em  $(x_j, y_j, z_j)$  possui um par idêntico situado na posição  $(-x_j, -y_j, -z_j)$ . Neste caso, o fator de estrutura reduz-se a uma forma mais simples, dada por:

$$\begin{aligned} F(\mathbf{k}) &= \sum_{j=1}^{n/2} f_j [e^{2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j} + e^{-2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j}] \\ &= 2 \sum_{j=1}^{n/2} f_j \cos(2\pi \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j). \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

Observando-se a expressão (A.3), nota-se que o fator de estrutura pode ser representado por um número real quando o grupo espacial ao qual o cristal pertence é centrosimétrico. Portanto, este fator de estrutura possui fase 0 ou  $\pi$ , como pode ser facilmente verificado, considerando-se que sua parte imaginária é nula, no uso da equação (A.2). Então, o fator de estrutura para o caso centrosimétrico pode ser representado pelo número real  $\pm |A(\mathbf{k})|$ , de tal forma que o sinal positivo corresponde à fase 0 e o sinal negativo corresponde à fase  $\pi$ . As estruturas cristalinas dos materiais estudados nesta dissertação pertencem a grupos espaciais centrosimétricos.

O fator de estrutura também pode ser expresso em função do chamado fator de simetria  $S_g(\mathbf{k})$ . O fator de simetria consiste em uma forma especial para as parcelas componentes do fator de estrutura que é obtida após efetuação da soma de termos iguais aos definidos em (A.1) para átomos em posições equivalentes determinadas pelas operações de simetria do grupo espacial do cristal. Desta forma, o fator de estrutura torna-se

$$F(\mathbf{k}) = \sum_g f_g S_g(\mathbf{k}), \quad (\text{A.4})$$

onde  $S_g(\mathbf{k})$  é o fator de simetria, dado por:

$$S_g(\mathbf{k}) = \sum_m \cos(2\pi\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{m,g}) + i \sum_m \sin(2\pi\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{m,g}). \quad (\text{A.5})$$

A equação (A.4) é definida de tal forma que o fator de estrutura é composto por duas somas: a soma interna de (A.5), que fornece  $S_g(\mathbf{k})$  e é feita para as posições equivalentes  $m$  de átomos relacionados pelas operações de simetria do grupo espacial e a soma externa em  $g$ , feita para átomos únicos da unidade assimétrica que não relacionam-se por simetria. A aplicação das operações de simetria do grupo espacial sobre cada átomo da unidade assimétrica gera todo o conteúdo da célula unitária. Convém ressaltar que a parte imaginária de  $S_g(\mathbf{k})$  também é nula para grupos espaciais centrosimétricos. O fator de simetria  $S_g(\mathbf{k})$  é característico do grupo espacial do cristal e está tabelado nas *International Tables for Crystallography*. Este fator é definido por meio de expressões especiais cujas formas dependem da paridade de certas somas dos índices de Miller ( $hkl$ ). Os fatores de simetria para os grupos espaciais  $P-1(51)$  (piroborato  $\text{Mn}_2\text{B}_2\text{O}_5$ ) e  $Pbam(51)$  (ludwigita  $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ ) são mostrados nas tabelas (A.1) e (A.2), respectivamente.

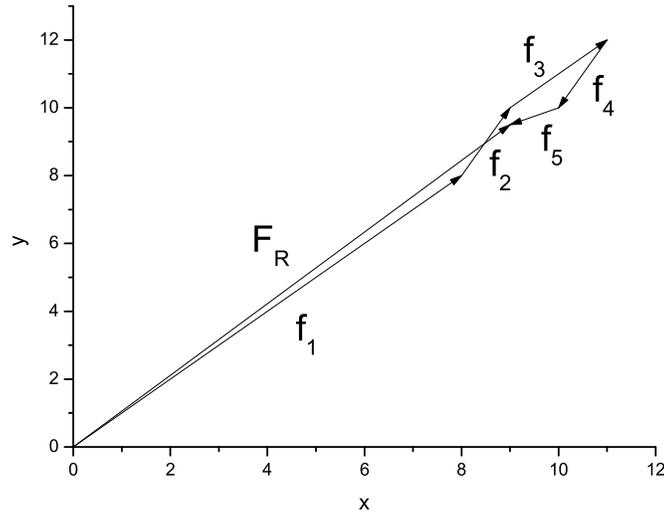
O método empregado para a determinação das fases dos fatores de estrutura dos oxi-boratos estudados foi o Método dos Átomos Pesados(52). Este método é o mais adequado devido à natureza dos oxi-boratos: estes materiais possuem alguns átomos de número atômico e poder de espalhamento bem superiores aos dos demais átomos em sua célula unitária. O Método dos Átomos Pesados faz uso justamente do fato da predominância do espalhamento dos raios-x pelos átomos de número atômico elevado em detrimento dos demais átomos. Nesta situação, as fases dos fatores de estrutura são determinadas pelas fases das contribuições dos átomos pesados para os fatores de estrutura.

O Método dos Átomos Pesados é melhor ilustrado por meio de um exemplo em que utiliza-se a representação dos fatores de estrutura em diagramas de Argand para números complexos. Considerando que os fatores de estrutura  $F_R$  podem ser decompostos em contribuições atômicas  $j$  que possuem fases  $\alpha_j$  e módulos  $f_j$  na forma:

$$\begin{aligned} F_R &= \sum_{j=1}^5 f_j e^{i\alpha_j} \\ &= f_1 e^{i\alpha_1} + f_2 e^{i\alpha_2} + f_3 e^{i\alpha_3} + f_4 e^{i\alpha_4} + f_5 e^{i\alpha_5} \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

e assumindo que o átomo 1 possui número atômico bem mais elevado que o dos demais observa-

Figura A.1: Diagrama de Argand para o fator de estrutura no caso geral.



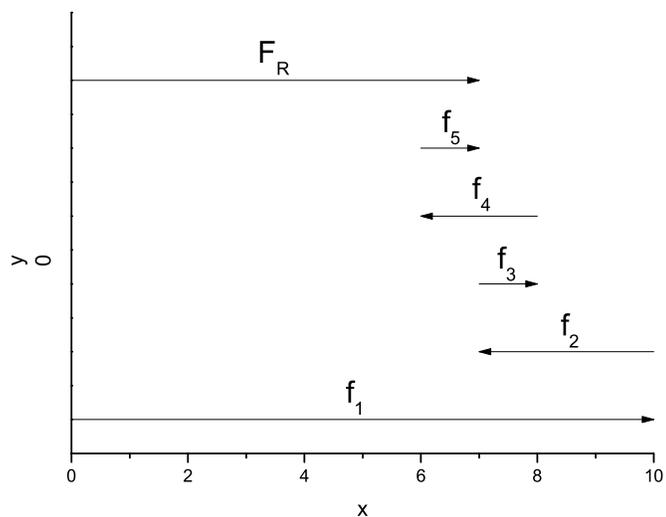
se pela figura 1 (caso geral) e pela figura 2 (caso centrosimétrico) que há uma proximidade entre o valor da fase do fator de estrutura e o valor da fase da contribuição do átomo mais pesado.

A fase de cada fator de estrutura  $F_{obs}(\mathbf{k})$  do conjunto de  $N$  fatores de estrutura experimentais foi determinada através da substituição da seguinte relação envolvendo o vetor recíproco  $\mathbf{k}$ , definido no Capítulo 3, e o vetor posição  $\mathbf{r}$  na definição alternativa (A.4):

$$\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} = hx + ky + lz. \quad (\text{A.7})$$

O uso da relação (A.7) na definição (A.4) permitiu o cálculo da contribuição dos átomos pesados da unidade assimétrica para os fatores de estrutura por meio da substituição das coordenadas cristalinas fracionárias  $(x,y,z)$  destes átomos, obtidas após a determinação das estruturas cristalinas, na expressão (A.5) do fator de simetria  $S_g(\mathbf{k})$  para o grupo espacial do cristal. Devido ao fato das estruturas dos compostos estudados pertencerem a grupos espaciais centrosimétricos a fase do fator de estrutura é determinada pelo seu sinal. Portanto, o sinal da contribuição dos átomos pesados para o fator de estrutura  $F_{obs}(\mathbf{k})$  foi considerado como o sinal do fator de estrutura  $F_{obs}(\mathbf{k})$ .

Figura A.2: Diagrama de Argand para o fator de estrutura no caso centrosimétrico.

Tabela A.1: Fator de simetria  $S_g(\mathbf{k})$  para o grupo P-1

<b>P-1</b>	
<i>Paridade</i>	$S_g(\mathbf{k})$
$h, k, l$ quaisquer	$\cos [2\pi(hx + ky + lz)]$

Tabela A.2: Fator de simetria  $S_g(\mathbf{k})$  para o grupo Pbam

<b>Pbam</b>	
<i>Paridade</i>	$S_g(\mathbf{k})$
$h + k = 2n$	$8 \cos(2\pi hx) \cos(2\pi ky) \cos(2\pi lz)$
$h + k = 2n + 1$	$-8 \sin(2\pi hx) \sin(2\pi ky) \cos(2\pi lz)$

## ***APÊNDICE B – O Método da Entropia Máxima e o Teorema de Bayes: inferência estatística***

O mecanismo de inferência estatística inerente ao Método da Entropia Máxima e sua conexão com o Teorema de Bayes foram claramente expostos por Jaynes(26). Para isto ele considerou o problema combinatório da distribuição de  $N$  elementos iguais de luminosidade por  $n$  pixels para formar o que ele chamou de “cena”  $F = \{f_1, \dots, f_n\}$ , sendo  $f_i = N_i/N$ . O número  $K$  de cenas distintas que podem ser formadas é dado por

$$K = \frac{(N + n - 1)!}{N!(n - 1)!} \quad (\text{B.1})$$

e, quando  $N$  é grande, uma dada cena de entropia  $H(f_1, \dots, f_n) = -\sum_{i=1}^n f_i \ln f_i$ , pode ser realizada de  $W(F)$  maneiras. O valor de  $W(F)$  é fornecido assintoticamente por

$$W(F) \sim e^{NH(F)}. \quad (\text{B.2})$$

O conjunto  $D = \{d_1, \dots, d_m\}$  de dados experimentais consiste na luminosidade de  $n$  pixels da imagem e é determinado por:

$$d_k = \sum_{i=1}^n A_{ki} N_i + e_k, \quad 1 \leq k \leq m < n \quad (\text{B.3})$$

onde  $N_i = N f_i$  é o número de elementos de luminosidade no pixel  $i$ .  $A_{ki}$  é uma função específica, cujo conhecimento é irrelevante para o propósito da demonstração,  $e_k$  é o “ruído gaussiano” que afeta os dados experimentais e possui, de forma independente, uma distribuição de probabilidade

$$p(e_k | \sigma) = \sigma^{-1} e^{-e_k^2/2\sigma^2} \quad 1 \leq k \leq m \quad (\text{B.4})$$

e  $\sigma$  é o nível de ruído dos dados experimentais. O Teorema de Bayes é aplicado na forma

$$p(F|D\sigma I) = p(F|I) \frac{p(D|F\sigma I)}{p(D|\sigma I)} \quad (\text{B.5})$$

onde a notação  $p(A|BC)$  significa probabilidade de  $A$  ocorrer dado que  $B$  e  $C$  ocorreram. Desta forma, o Teorema de Bayes fornece a probabilidade da cena  $F$  ocorrer dado que o conjunto de dados  $D$  foi obtido experimentalmente, que o nível de ruído observado para estes dados foi igual a  $\sigma$  e que verificou-se a existência inquestionável da informação prévia  $I$ . A probabilidade do denominador é independente de  $F$  e constitui-se em uma constante de normalização e  $p(D|F\sigma I)$  é a probabilidade do conjunto de dados  $D$  ser válido dada a cena  $F$ , o nível de ruído  $\sigma$  e a informação prévia  $I$ . Esta probabilidade é dada por

$$p(D|F\sigma I) = (2\pi\sigma^2)^{-m/2} e^{-Q/\sigma^2}, \quad (\text{B.6})$$

onde

$$Q(D, F) = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^m (d_k - \sum_{i=1}^n A_{ki} f_i)^2. \quad (\text{B.7})$$

A atribuição das probabilidades  $p(F|I)$  é arbitrária e problemática. Qualquer informação prévia que forneça um valor maior para esta probabilidade, informação esta que automaticamente elimina cenas improváveis, deve ser aproveitada e contribui para aumentar a confiabilidade da cena inferida. Porém, existe uma infinidade de informações prévias que podem ser usadas e, paradoxalmente, em algumas aplicações, o conhecimento de qualquer informação prévia confiável depende necessariamente do conhecimento da própria cena a ser inferida.

Jaynes considerou em sua demonstração a situação mais simples na qual assume-se ignorância completa de qualquer informação prévia. Neste caso tem-se que  $N$  elementos de luminosidade podem ser distribuídos, um a um, por  $n$  pixels de  $n^N$  diferentes maneiras. O estado de desconhecimento absoluto de informações prévias é representado por  $I_0$  e corresponde à atribuição de igual probabilidade  $n^{-N}$  a cada cena (esta atribuição é o próprio Princípio da Razão Insuficiente de Laplace, referido na seção 3.1 do capítulo 3). Então, tem-se que

$$p(F|I_0) = n^{-N} W(F). \quad (\text{B.8})$$

Como  $N$  é grande e fatores constantes são irrelevantes, é suficiente considerar

$$p(F|I_0) \propto e^{NH(F)}. \quad (\text{B.9})$$

Neste caso, o Teorema de Bayes reduz-se a

$$p(F|D\sigma I_0) \propto e^{N[H(F)-wQ(F)]}, \quad (\text{B.10})$$

onde

$$w = \frac{1}{N\sigma^2}. \quad (\text{B.11})$$

O fator  $e^{NH}$  representa a probabilidade condicionada à informação prévia sobre o número de maneiras das diferentes cenas ocorrerem. O fator  $e^{-NwQ}$ , com sua dependência de  $F$ , é a probabilidade que atualiza as probabilidades posteriores das cenas com base no que foi “aprendido” através dos dados experimentais, considerando-se o ruído. A cena  $F_p = \{f_{p1}, \dots, f_{pn}\}$  mais provável está situada, então, no pico da distribuição  $H - wQ$  mas é sujeita à condição  $\sum f_i = 1$ . Através dos multiplicadores de Lagrange obtém-se que

$$f_{pi} \propto e^{-w\frac{\partial Q}{\partial f_i}} \quad 1 \leq i \leq n. \quad (\text{B.12})$$

Observa-se claramente a semelhança do resultado acima com a expressão (3.17) de correção da densidade para o Método da Entropia Máxima, fato que demonstra de forma clara a origem bayesiana e o caráter de inferência estatística do método. Durante este processo de inferência estatística as configurações de densidades são selecionadas ou descartadas através da aplicação iterativa do Teorema de Bayes: as configurações selecionadas são as que levam ao decréscimo do valor de  $Q$  em direção ao seu valor ideal ( $Q/\sigma^2$  pode ser relacionado com a grandeza  $C$  da seção 3.2) pois são as que possuem maior valor de  $p(D|F\sigma I)$  (vide a equação (B.6)) e, conseqüentemente, conduzirão a um valor maior da probabilidade posterior  $p(F|D\sigma I)$ .

Um aspecto do Método da Entropia Máxima que merece destaque é o fato de que o uso de informações prévias acerca da configuração real constitui-se em um critério adicional importante para a escolha da configuração mais provável, dentre muitas configurações de entropias muito próximas(26). Este fato está relacionado à observação de que o uso de densidades eletrônicas prévias como ponto de partida para o cálculo efetuado através do Método reduz consideravelmente a presença de artefatos espúrios que possam surgir na configuração de densidade eletrônica da célula unitária do cristal(25),(24).

## ***APÊNDICE C – Teoria do Campo dos Ligantes***

A Teoria do Campo dos Ligantes(37),(38) fornece os níveis de energia e as funções de onda para íons de metais de transição cercados por ânions ligantes, simetricamente dispostos ao seu redor. As funções de onda são determinadas através de considerações acerca da simetria dos ânions ligantes em torno do metal de transição, oriundas da Teoria de Grupos, em conjunto com cálculos perturbativos sobre o Hamiltoniano para o metal isolado. Como o foco de interesse da teoria reside na descrição do comportamento dos elétrons de valência  $3d$  do metal o Hamiltoniano do metal isolado é definido para um conjunto de elétrons  $3d$ , submetidos ao potencial de interação intereletrônica mútua e a um potencial de “caroço” exercido pelos elétrons das camadas internas fechadas do metal e pelo núcleo. Desta forma, o potencial do campo cristalino, que representa a influência dos ânions ligantes em torno do metal, é tratado como uma perturbação sobre o Hamiltoniano do metal isolado. Então, o Hamiltoniano total  $H$  para um metal circundado por ânions ligantes simetricamente dispostos ao seu redor é da forma

$$H = H_0 + V \quad (\text{C.1})$$

$$= -\frac{h^2}{8\pi^2m} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \frac{Z_i e^2}{r_i} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{r_{ij}} + V \quad (\text{C.2})$$

onde  $H_0$  é o Hamiltoniano para o metal isolado,  $h$  é a constante de Planck,  $m$  é a massa do elétron,  $e$  é a sua carga elementar e  $Z_i$  é a carga nuclear efetiva, experimentada pelo elétron  $i$  e relativa à blindagem da carga nuclear provocada pelos elétrons das camadas fechadas. É importante lembrar que as somas são feitas somente para elétrons  $3d$ . O potencial  $V$  representa a influência dos ânions ligantes sobre o metal e é expresso através de uma expansão em harmônicos esféricos normalizados  $Y_l^m(\theta, \phi)$ . Esta expansão é dependente da simetria da disposição dos ânions ligantes em torno do metal e é feita considerando-se os ânions ligantes como cargas pontuais. Para o caso particular de simetria octaédrica dos ânions ligantes em torno do metal de

transição tem-se

$$V = \sum_i a_0 Y_0^0(\theta_i, \phi_i) + a_4 r_i^4 \left\{ Y_4^0(\theta_i, \phi_i) + \sqrt{\frac{5}{14}} [Y_4^4(\theta_i, \phi_i) + Y_4^{-4}(\theta_i, \phi_i)] \right\}. \quad (\text{C.3})$$

Este potencial  $V$  atua sobre cada elétron  $i$  em orbitais  $3d$  e possui um termo de grande magnitude  $Y_0^0(\theta_i, \phi_i)$  que corresponde à substituição dos 6 ânions ligantes por um campo esfericamente simétrico e termos menores, que representam os 6 ânions ligantes negativamente carregados e posicionados nos vértices do octaedro. Estes termos menores são responsáveis pela remoção da degenerescência dos orbitais  $3d$  do metal isolado pois os elétrons destes orbitais evitarão as regiões de maior concentração de elétrons dos ânions ligantes. Quando as unidades octaédricas presentes nas estruturas dos cristais apresentam uma distorção muito grande é necessário o acréscimo de uma outra combinação de harmônicos esféricos, correspondente a uma componente do campo cristalino de menor simetria, ao potencial  $V$ . Esta componente, que pode ser do tipo tetragonal, tetraédrica, trigonal ou rômbrica, é a responsável pela anisotropia magnética que é observada em muitos materiais.

As autofunções  $\Psi$  do Hamiltoniano  $H_0$  são combinações lineares de produtos antissimetrizados  $\Phi$  de funções de onda  $3d$  para um elétron na forma:

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_P (-1)^P P[\psi_{3d_{xy}}(r_1, \theta_1, \phi_1) \chi(\sigma_1) \psi_{3d_{xz}}(r_2, \theta_2, \phi_2) \chi(\sigma_2) \dots \psi_{3d_{x^2-y^2}}(r_N, \theta_N, \phi_N) \chi(\sigma_N)], \quad (\text{C.4})$$

onde  $P$  é o operador de permutação, que troca os  $N$  elétrons  $3d$  de função de onda  $\psi_{3d_j}(r_i, \theta_i, \phi_i)$   $\chi(\sigma_i)$ , e  $\chi(\sigma)$  é a função de spin que pode assumir os valores  $\alpha(\sigma)$  (número quântico magnético de spin  $m_s = +1/2$ ) ou  $\beta(\sigma)$  (número quântico magnético de spin  $m_s = -1/2$ ). O operador de permutação  $P$  atua de tal forma que a paridade da permutação é a paridade do número de pares eletrônicos permutados e permutações  $P$  pares fornecem  $(-1)^P = 1$  enquanto que permutações  $P$  ímpares fornecem  $(-1)^P = -1$ .

As autofunções  $\Psi$  linearmente independentes do Hamiltoniano  $H_0$  podem ser combinadas linearmente e estas combinações também são autofunções de  $H_0$ . Neste caso, tais combinações compõem a base  $\{\Psi\}$  e são representadas por  $\Psi_k$ ,  $k = 1, 2, \dots, \eta$ , onde  $\eta$  é o grau de degenerescência. Desta forma, as energias das perturbações provocadas por  $V$  são obtidas pelas raízes  $\Delta E_k$  do determinante secular

$$|(\Psi_r, V\Psi_s) - \delta_{r,s} \Delta E| = 0 \quad r, s = 1, 2, \dots, \eta \quad (\text{C.5})$$

onde a notação  $(A, OB)$  representa integração de  $A^*OB$  em coordenadas espaciais  $(r, \theta, \phi)$  e posterior soma das coordenadas de spin  $\sigma$  de todos os elétrons e  $\delta_{r,s}$  é o delta de Kronecker. As funções  $\Psi$  são dadas na forma

$$\Psi(L, M_L, S, M_S), \quad M_L = -L, -L + 1, \dots, L - 1, L \quad (\text{C.6})$$

$$M_S = -S, -S + 1, \dots, S - 1, S \quad (\text{C.7})$$

e correspondem aos chamados *termos*  $L^{2S+1}$  da Teoria do Espectro Atômico. Estes termos descrevem as configurações eletrônicas dos átomos com spin total  $S$  e momento angular total  $L$ .

De acordo com a Teoria do Campo dos Ligantes o cálculo perturbativo pode ser simplificado e fornecer resultados mais precisos se argumentos provenientes da Teoria de Grupos forem considerados. De acordo com esta teoria os termos do metal isolado dividem-se em *subtermos* sob a influência do campo cristalino de forma que, na linguagem da Teoria de Grupos, as funções  $\Psi$  induzem uma representação redutível do grupo de simetria do operador da perturbação do campo cristalino. Isto é uma consequência do fato de que o grupo de simetria do operador da perturbação é um subgrupo do grupo de roto-reflexão da esfera e o Hamiltoniano  $H_0$  é invariante sob operações deste último grupo. Como as operações do grupo de simetria do operador da perturbação também mantêm invariante o Hamiltoniano este operador comuta com  $H_0$  e, portanto, as autofunções do operador da perturbação também são autofunções de  $H_0$ . Logo, a representação estendida pelas 5 funções de onda  $3d$  degeneradas, que são autofunções de  $H_0$  que podem ser transformadas de acordo com as operações de simetria do grupo de roto-reflexão da esfera, é uma representação redutível, composta pelas representações irredutíveis  $e_g$ ,  $t_{2g}$ ,  $a_{1g}$  e  $t_{1u}$ , cujas funções de onda podem ser transformadas de acordo com as operações de simetria do grupo de simetria do operador da perturbação. Cada representação irredutível possui degenerescência própria e é composta por funções de onda que são autofunções do operador da perturbação e de  $H_0$ . Os elétrons de valência  $3d$  do íon do metal de transição, principal foco de interesse da Teoria, ocupam orbitais dos níveis  $e_g^*$  (duplamente degenerado) e  $t_{2g}^*$  (triplamente degenerado) quando o campo cristalino é fraco e o número quântico de spin do íon quando isolado é maior que  $3/2$ ; o campo cristalino é classificado como fraco quando a diferença de energia entre estes dois níveis, relativa à remoção da degenerescência original do nível  $3d$  do íon isolado, é pequena quando comparada com a repulsão intereletrônica  $3d$  do íon isolado. Neste caso, a regra de Hund prevalece na ocupação dos níveis  $e_g^*$  e  $t_{2g}^*$  pelos elétrons e o íon no cristal possui spin total máximo (configuração high-spin). É importante observar que a formulação “naïve” da Teoria do Campo dos Ligantes considera que o nível  $t_{2g}$  é formado essencialmente pelos orbitais

atômicos do íon do metal de transição. Neste caso, as ligações  $\pi$  são tratadas como muito fracas e, por esta razão, os orbitais de simetria  $t_{2g}$  são praticamente considerados não-ligantes e são representados pelos orbitais atômicos  $3d$  do íon. Os diferentes compostos possuem diferentes graus de covalência das ligações íon-ânions presentes na sua estrutura, de forma que o caráter não-ligante dos orbitais descreve de maneira mais ou menos precisa a estrutura eletrônica.

Os níveis  $e_g^*$  e  $t_{2g}^*$  do íon do metal de transição no cristal possuem funções de onda formadas por combinações lineares de orbitais atômicos  $3d$  do íon e de orbitais atômicos  $2p$  (com hibridização  $2s + 2p$  ou não) dos 6 ânions circundantes. Estas funções de onda são as chamadas funções de simetria adaptada (simetria octaédrica). Elas são construídas considerando-se um sistema de coordenadas cartesianas centrado no íon do metal de transição, cujo eixo  $z$  coincide com o eixo principal do octaedro regular e cujos eixos  $x$  e  $y$  apontam nas direções que unem o íon a dois ânions sobre as mesmas diagonais da base piramidal do octaedro. Assume-se, adicionalmente, a existência de outros 6 sistemas de coordenadas cartesianas, centrados nos 6 ânions dos vértices do octaedro e que possuem seus eixos  $z$  orientados na direção do íon do metal de transição de forma que o sistema siga a convenção da regra da mão direita: o polegar aponta a direção do eixo  $z$  enquanto que os outros dedos curvam-se no sentido da rotação do eixo  $y$  em direção ao eixo  $x$  (os eixos  $x$  ou os eixos  $y$  dos ânions da base piramidal estão na direção paralela à direção do eixo  $z$  do sistema de coordenadas centrado no íon do metal de transição). A figura C.1 ilustra o esquema de eixos cartesianos para a unidade octaédrica regular com o íon do metal de transição em seu centro e os ânions ligantes em seus vértices. As combinações lineares dos orbitais atômicos do íon do metal de transição e dos 6 ânions circundantes que transformam-se de acordo com a representação irredutível  $e_g$  ou  $t_{2g}$  são mostradas na tabela C.1(38). Nesta tabela a letra  $z_i$  simboliza o orbital  $2p_z$  (ou  $2s + 2p_z$ ) do ânion de número  $i$  da figura C.1 (o simbolismo das letras  $x_i$  e  $y_i$  é análogo). A numeração dos ânions obedece o seguinte posicionamento dos mesmos sobre os eixos cartesianos do sistema de coordenadas centrado no íon do metal de transição: ânion 1 sobre  $+x$ , ânion 2 sobre  $+y$ , ânion 3 sobre  $+z$ , ânion 4 sobre  $-x$ , ânion 5 sobre  $-y$  e ânion 6 sobre  $-z$ . Os orbitais dos ânions são classificados como  $\sigma$  ou  $\pi$ , de acordo com o tipo de ligação. A ligação tipo  $\sigma$  envolve dois orbitais superpostos cujos lóbulos possuem simetria axial em torno do mesmo eixo (eixo da ligação que conecta o íon e o ânion ligante) enquanto que a ligação tipo  $\pi$  envolve orbitais superpostos cujos lóbulos possuem simetria axial em torno de eixos distintos e caracteriza-se pela existência de um plano nodal de baixa densidade eletrônica que contém o eixo da ligação. Os orbitais moleculares da unidade octaédrica são formados pela soma ou subtração dos termos da segunda coluna da tabela C.1 com os termos da terceira ou quarta coluna. A subtração gera os orbitais molecu-

lares antiligantes  $e_g^*$  e  $t_{2g}^*$  do íon do metal de transição no cristal. Estes orbitais são ocupados pelos elétrons originalmente em orbitais atômicos  $3d$  do íon isolado quando o campo cristalino é fraco. Em particular, um íon de metal de transição com spin total  $S = 5/2$  possui cada um dos 5 elétrons  $3d$  em um orbital molecular  $e_g^*$  e  $t_{2g}^*$ . Tais orbitais moleculares estendem-se pelas regiões periféricas do íon do metal de transição e dos ânions. Devido ao seu caráter antiligante, simbolizado pelo asterisco, os orbitais  $e_g^*$  caracterizam-se pela baixa densidade eletrônica nas regiões internucleares do interior da unidade octaédrica e por uma densidade eletrônica maior na região externa à unidade octaédrica e nas regiões intra-octaédricas mais próximas do íon e dos ânions ligantes, em torno do eixo principal da unidade e em torno dos eixos das diagonais da sua base piramidal. Por outro lado, os orbitais moleculares  $t_{2g}^*$  possuem uma densidade eletrônica maior nas regiões intra-octaédricas mais próximas do íon e dos ânions ligantes e na região externa sobre os eixos das bissetrizes dos ângulos  $x\hat{O}y$ ,  $y\hat{O}z$  e  $x\hat{O}z$  entre os eixos do sistema de coordenadas centrado no íon do metal de transição. A soma ou subtração dos termos da segunda coluna da tabela C.1 com os termos da terceira ou quarta coluna representa a combinação linear dos orbitais atômicos, que é mostrada graficamente por meio da superposição dos lóbulos dos orbitais. Como pode ser visto na figura C.2, quando os lóbulos superpostos possuem sinais iguais há acúmulo de densidade eletrônica na região de superposição; quando os sinais são distintos há migração de densidade eletrônica da região de superposição para outras regiões.

Tabela C.1: Funções de simetria adaptada (simetria octaédrica). Os números indexados aos símbolos dos orbitais referem-se à numeração do esquema da figura C.1.

<b>Combinações para a formação de orbitais moleculares (simetria octaédrica)</b>			
Simetria	Orbital do íon central	Orbitais $\sigma$ dos ânions	Orbitais $\pi$ dos ânions
$e_g$	$d_{x^2-y^2}$	$\frac{1}{2}(z_1 - z_2 + z_4 - z_5)$	-
	$d_{z^2}$	$\frac{1}{3\sqrt{2}}(2z_3 + 2z_6 - z_1 - z_2 - z_4 - z_5)$	-
$t_{2g}$	$d_{xz}$	-	$\frac{1}{2}(x_3 + y_1 + x_4 + y_6)$
	$d_{yz}$	-	$\frac{1}{2}(x_2 + y_3 + x_6 + y_5)$
	$d_{xy}$	-	$\frac{1}{2}(x_1 + y_2 + x_5 + y_4)$

Figura C.1: Sistema de eixos cartesianos para o íon central coordenado octaédricamente com 6 ânions ligantes.

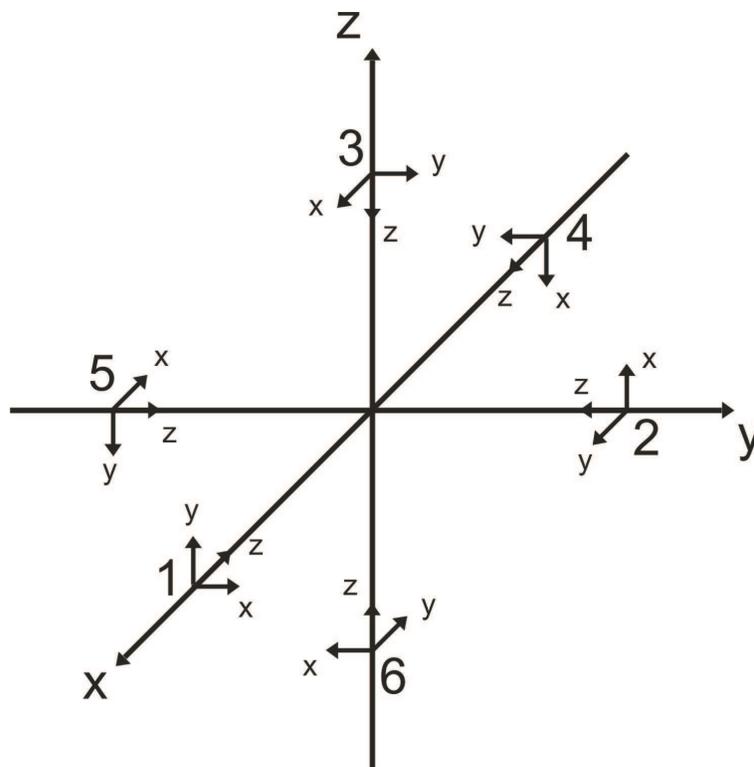
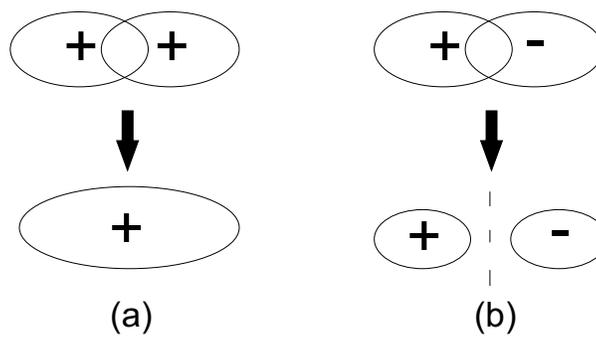


Figura C.2: Esquema ilustrando combinação de orbitais em ligação  $\sigma$ . Em (a) os lóbulos superpostos originam acúmulo de densidade na região de superposição e em (b) geram decréscimo de densidade na mesma região.



## APÊNDICE D – A aproximação de Heitler-London

A análise quanto-mecânica aproximada da molécula de hidrogênio, feita por Heitler e London em 1927(53), foi o primeiro passo na aplicação da Mecânica Quântica ao problema da ligação química. Desde então a aproximação de Heitler-London é utilizada em estudos quanto-mecânicos que ultrapassam seu escopo inicial e é empregada em estudos teóricos sobre a origem do acoplamento de troca observado entre spins de íons em materiais magnéticos(42), (43).

A equação de Schrödinger para a molécula de hidrogênio é dada por:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \sum_{i=1}^2 \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^2 \left( \frac{e^2}{r_{ia}} + \frac{e^2}{r_{ib}} \right) + \frac{e^2}{r_{12}} + \frac{e^2}{R} \right] \psi = E \psi \quad (\text{D.1})$$

onde  $r_{ia}$  e  $r_{ib}$  são, respectivamente, as distâncias do elétron  $i$  ao núcleo  $a$  e ao núcleo  $b$ ,  $R$  é a distância internuclear fixa e  $r_{12}$  é a distância entre os elétrons. Esta equação não possui solução exata e, portanto, Heitler e London a solucionaram pelo método perturbativo. Para este fim, eles consideraram uma equação de Schrödinger para um sistema não-perturbado composto por dois átomos de hidrogênio não-interagentes na forma

$$\left[ \left( -\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \nabla_1^2 - \frac{e^2}{r_{1a}} \right) + \left( -\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \nabla_2^2 - \frac{e^2}{r_{2b}} \right) \right] \psi_0 = E_0 \psi_0. \quad (\text{D.2})$$

A solução não-perturbada desta equação corresponde à solução da equação D.1 para  $R = \infty$  na forma

$$\psi_a(\mathbf{r}_1) \psi_b(\mathbf{r}_2), \quad (\text{D.3})$$

onde  $\psi_a(\mathbf{r})$  e  $\psi_b(\mathbf{r})$  são funções de onda para o átomo de hidrogênio. Porém, devido à indistinguibilidade dos elétrons uma outra solução, que corresponde ao elétron 1 sob a influência única do núcleo  $b$  e ao elétron 2 sob a influência única do núcleo  $a$ , também é válida quando  $R = \infty$ . Portanto, a combinação linear destas duas soluções é a mais apropriada para o problema e é

dada por

$$\psi_0 = \psi_a(\mathbf{r}_1)\psi_b(\mathbf{r}_2) \pm \psi_a(\mathbf{r}_2)\psi_b(\mathbf{r}_1). \quad (\text{D.4})$$

No método de Heitler-London assume-se que esta função D.4, que é solução exata da equação de Schrödinger D.1 quando  $R = \infty$ , pode ser usada como uma solução aproximada para distâncias internucleares menores, de tal forma que  $\psi \approx \psi_0$ . Portanto, a energia da perturbação  $U$ , correspondente à interação entre os átomos  $a$  e  $b$ , é expressa por

$$U = E - 2E_0 = \frac{C \pm A}{1 \pm S} \quad (\text{D.5})$$

onde  $C$ ,  $A$  e  $S$  são as integrais:

$$C = e^2 \int \left[ -\frac{1}{r_{1b}} - \frac{1}{r_{2a}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R} \right] |\psi_a(\mathbf{r}_1)|^2 |\psi_b(\mathbf{r}_2)|^2 dV_1 dV_2 \quad (\text{D.6})$$

$$A = e^2 \int \left[ -\frac{1}{r_{1b}} - \frac{1}{r_{2a}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R} \right] \psi_a(\mathbf{r}_1)\psi_b(\mathbf{r}_1)\psi_a(\mathbf{r}_2)\psi_b(\mathbf{r}_2) dV_1 dV_2 \quad (\text{D.7})$$

$$S = \int \psi_a(\mathbf{r}_1)\psi_b(\mathbf{r}_1)\psi_a(\mathbf{r}_2)\psi_b(\mathbf{r}_2) dV_1 dV_2. \quad (\text{D.8})$$

A integral  $C$  é a chamada integral de Coulomb e  $A$  é a integral de troca.  $E_0$  é a energia de um átomo de hidrogênio isolado e  $2E_0$  é a energia de dois átomos de hidrogênio não-interagentes.

O cálculo de  $C$  e  $A$  demonstrou que ambas as integrais são negativas e, para todos os valores de  $R$ , a integral  $A$  é maior que a integral  $C$  em valor absoluto. A integral  $S$  é menor que 1. As duas energias para a molécula de  $H_2$  são

$$U_+ = \frac{C + A}{1 + S} < 0 \quad (\text{D.9})$$

$$U_- = \frac{C - A}{1 - S} > 0. \quad (\text{D.10})$$

A primeira energia  $U_+$  corresponde a um estado estável da molécula e a segunda energia  $U_-$  corresponde a um estado instável. As funções de onda espaciais destes estados são:

$$\phi_+ = C_+ [\psi_a(\mathbf{r}_1)\psi_b(\mathbf{r}_2) + \psi_a(\mathbf{r}_2)\psi_b(\mathbf{r}_1)] \quad (\text{D.11})$$

$$\phi_- = C_- [\psi_a(\mathbf{r}_1)\psi_b(\mathbf{r}_2) - \psi_a(\mathbf{r}_2)\psi_b(\mathbf{r}_1)] \quad (\text{D.12})$$

onde  $C_+$  e  $C_-$  são constantes de normalização. Devido à exigência de antissimetria da função de onda total (Princípio de Pauli) a função de spin deve ser de simetria oposta à da função de onda espacial correspondente. A função de onda espacial  $\phi_+$  é simétrica e possui

uma função de spin antissimétrica; a função de onda espacial  $\phi_-$  é antissimétrica e possui uma função de spin simétrica. Desta forma, tem-se as seguintes funções de onda totais:

$$\psi_+ = [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]\phi_+ \quad (\text{D.13})$$

$$\psi_- = [\alpha(1)\alpha(2)]\phi_- \quad (\text{D.14})$$

$$\psi_- = \{2^{-1/2}[\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)]\}\phi_- \quad (\text{D.15})$$

$$\psi_- = [\beta(1)\beta(2)]\phi_- \quad (\text{D.16})$$

A função de onda total  $\psi_+$  corresponde ao estado singleto, de menor energia, e a função de onda total  $\psi_-$  corresponde ao estado tripleto. A função  $\psi_+$  possui um par eletrônico com spin total igual a zero devido ao acoplamento antiparalelo dos spins enquanto que a função  $\psi_-$  possui um par eletrônico com spin total igual a 1 pois os spins dos elétrons estão acoplados paralelamente.

A densidade de probabilidade  $|\psi|^2$  para a função de onda  $\psi_+$ , correspondente ao estado singleto de menor energia, mostra um acúmulo maior de densidade eletrônica na região internuclear quando comparada com a densidade de probabilidade para a função de onda do estado tripleto de maior energia  $\psi_-$ , em que os elétrons afastam-se da região internuclear.

A integral de troca  $A$ , definida em D.7, é responsável pela diferença de energia eletrostática entre os estados singleto e tripleto. Ela é usada na fórmula original de Van Vleck(29) para o acoplamento de spins correspondente a uma energia de interação, dependente do spin, entre dois spins associados com os elétrons em dois átomos(42). No modelo de Van Vleck a integral de troca  $A$  é representada pelo parâmetro  $J$ .

## ***APÊNDICE E – Intensidade medida no experimento de difração de raios-x***

A teoria acerca das grandezas físicas e geométricas que compõem a intensidade do espalhamento dos raios-x pelos elétrons dos átomos dos cristais é descrita em detalhes no livro de Buerger(54). Esta teoria é resumida neste apêndice.

A intensidade da radiação fornecida pelo experimento de difração de raios-x tem sua origem na interação do elétron com o feixe de raios-x. Quando um feixe de raios-x incide sobre o elétron este é forçado a oscilar sob a influência do campo eletromagnético dos raios-x, emitindo radiação eletromagnética. A intensidade da radiação espalhada pelo elétron em um certo ponto é dada por:

$$I = I_0 \left( \frac{e^2}{r m c^2} \text{sen } \phi \right)^2, \quad (\text{E.1})$$

onde  $I_0$  é a intensidade da radiação incidente,  $e$  é a carga do elétron,  $m$  é sua massa,  $c$  é a velocidade da luz no vácuo,  $r$  é a distância do ponto ao elétron e  $\phi$  é o ângulo entre o vetor  $\mathbf{r}$  e o eixo  $z$ . O elétron é uma carga acelerada ao longo do eixo  $z$  que emite radiação eletromagnética e esta radiação propaga-se na forma de ondas esféricas.

Como o feixe de raios-x encontra-se originalmente não polarizado o campo elétrico gerado pelo elétron assume várias direções azimutais no espaço à medida que o tempo passa. Após espalhamento do feixe pelo elétron por um ângulo  $2\theta$ , que é o ângulo entre o feixe espalhado e o feixe incidente (com a fonte imaginariamente posicionada no ponto de espalhamento), a amplitude efetiva do feixe consiste somente nas componentes perpendiculares e paralelas ao plano de polarização. Esta polarização reduz a intensidade  $I$  de uma quantidade  $p$ , que é o fator de polarização, dado por

$$p = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cos^2 2\theta, \quad (\text{E.2})$$

de forma que

$$I = \left[ I_0 \left( \frac{e^2}{r m c^2} \right)^2 \right] p. \quad (\text{E.3})$$

Isto decorre do fato de que as componentes da intensidade  $I = I_{perp.} + I_{par.}$  são dadas por

$$I_{perp.} = I_{0,perp.} \left( \frac{e^2}{r m c^2} \right)^2 \text{sen}^2 \phi_{perp.} \quad (\text{E.4})$$

$$= \frac{1}{2} I_0 \left( \frac{e^2}{r m c^2} \right)^2 \text{sen}^2 \phi_{perp.}, \quad (\text{E.5})$$

$$I_{par.} = I_{0,par.} \left( \frac{e^2}{r m c^2} \right)^2 \text{sen}^2 \phi_{par.} \quad (\text{E.6})$$

$$= \frac{1}{2} I_0 \left( \frac{e^2}{r m c^2} \right)^2 \text{sen}^2 \phi_{par.}, \quad (\text{E.7})$$

considerando-se que  $\phi_{perp.} = \pi/2$  e  $\phi_{par.} = \pi/2 - 2\theta$ .

A amplitude do espalhamento dos raios-x é uma grandeza importante para o tratamento teórico da intensidade da radiação espalhada pelos elétrons: em particular, a amplitude da radiação espalhada por um átomo é dada por

$$A_a = f A_e = \left( \frac{I}{I_0} \right)^{1/2} f A_0 = f A_0 \frac{e^2}{r m c^2} p^{1/2}, \quad (\text{E.8})$$

onde  $A_e$  é a amplitude do espalhamento por um elétron e  $f$  é o fator de espalhamento atômico. Se  $a$  é a densidade de átomos por unidade de área a amplitude do espalhamento de uma unidade de área de um certo plano contendo átomos é

$$A_{area} = a f A_0 \frac{e^2}{r m c^2} p^{1/2}. \quad (\text{E.9})$$

Neste ponto um resultado importante da teoria de difração de Fresnel deve ser introduzido. De acordo com esta teoria, a área da base de um cone de raios-x difratados pelo plano espalhador da base de forma a convergirem para um ponto  $P$  e dentro da qual a diferença de fase entre diferentes raios está na faixa entre 0 e  $\lambda/2$  é definida como a primeira zona de Fresnel ( $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidente). As outras zonas de Fresnel correspondem a faixas entre  $(n-1)\lambda/2$  e  $n\lambda/2$  ( $n \geq 2$  para  $n$  inteiro), de forma que a área da  $n$ -ésima zona é dada por

$$\sigma_n = \pi \lambda \frac{1}{\left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)}, \quad (\text{E.10})$$

onde  $r_1$  é a distância da fonte dos raios-x até a base do cone e  $r_2$  é a distância da base ao ponto  $P$ , oposto à fonte, onde os raios se encontram. A teoria de zonas de Fresnel considera que a matéria espalhadora dos raios-x é distribuída uniformemente no plano e esta consideração é baseada no fato de que as distâncias interatômicas sobre o plano são muito menores que  $r_1$  e  $r_2$ . Portanto, se  $S$  é a área de uma célula da rede bidimensional sobre o plano a densidade de pontos da rede ou átomos é de um átomo ou ponto da rede por área da célula, ou seja,  $a = 1/S$ . Por outro lado, se a amplitude de espalhamento pelo átomo é  $f$  a amplitude de espalhamento de uma unidade de área do plano é  $f/S$ . Se o plano da base do cone é deslocado de um ângulo  $\theta$  em relação ao eixo que conecta o vértice do cone inicial ao centro de sua base a área da nova base projetada do novo cone é:

$$\sigma_n = \pi\lambda \frac{1}{\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right)\text{sen } \theta}. \quad (\text{E.11})$$

Outro resultado importante da teoria de zonas de Fresnel é o fato de que a amplitude  $A_p$  de espalhamento de um plano é igual à metade da amplitude de espalhamento da primeira zona de Fresnel  $A_{zona1}$ , de forma que

$$A_p = \left(\frac{1}{2}\right) \left(\frac{2}{\pi}\right) A_{area} \sigma_{zona1} \quad (\text{E.12})$$

$$= A_0 f \lambda \frac{e^2}{mc^2} p^{1/2} \frac{a}{r_2 \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right) \text{sen } \theta}. \quad (\text{E.13})$$

Devido ao fato de que em experimentos de raios-x a distância do cristal à fonte dos raios-x é muito grande, pode-se desprezar  $1/r_1$ . Portanto,

$$A_p = A_0 f \frac{\lambda e^2}{mc^2} p^{1/2} \frac{a}{\text{sen } \theta}. \quad (\text{E.14})$$

Uma seqüência de planos paralelos idênticos, separados por uma distância  $d$ , difrata os raios-x de forma que todos os planos espalham a radiação em fase no ângulo de Bragg  $\theta_B$ , de acordo com a lei de Bragg

$$n\lambda = 2d \text{sen } \theta_B. \quad (\text{E.15})$$

A lei de Bragg é uma conseqüência do fato de que todos os planos paralelos refletem os raios-x de forma que estes interferem construtivamente com intensidade máxima quando a diferença de caminho percorrido pelos raios-x incidente e refletido em qualquer par de planos dentre os planos da seqüência é múltipla inteira do comprimento de onda da radiação incidente. Além

disso, a contribuição de  $s$  planos para o espalhamento é  $s$  vezes a contribuição de um plano:

$$A_L = sA_p = sA_0 f \frac{\lambda e^2}{mc^2} p^{1/2} \frac{a}{\text{sen } \theta}. \quad (\text{E.16})$$

Entretanto, as estruturas cristalinas são compostas de tal forma que cada plano da seqüência pode ser substituído por uma “pilha” de  $J$  planos, separados por distâncias muito pequenas e variáveis. A diferença de fase do espalhamento por um par de planos 1 e 2, que estão separados entre si por  $\Delta d$  e refletem os raios-x com uma diferença de caminho  $\Delta \lambda$ , obedece à proporção

$$\frac{\Delta \phi}{2\pi} = \frac{\Delta \lambda}{\lambda} = \frac{\Delta d}{d}, \quad (\text{E.17})$$

pela qual se obtém

$$\Delta \phi = \frac{\Delta d}{d} 2\pi. \quad (\text{E.18})$$

Os átomos presentes nas estruturas cristalinas situam-se em planos distintos das “pilhas” e são agrupados em uma célula unitária, totalizando  $J$  átomos. Cada átomo possui poder de espalhamento próprio  $f_i$ . O espalhamento líquido da célula pode ser encontrado por meio da composição das amplitudes de espalhamento atômico  $f_i$ , com fases próprias  $\phi_i$ , em um diagrama de Argand. Portanto, o espalhamento líquido é definido pelo *fator de estrutura*  $F$ , dado por

$$F = \sum_j f_j e^{2\pi i \phi_j} \quad (\text{E.19})$$

e a amplitude de espalhamento se torna

$$A = A_0 \left( \frac{s\lambda e^2}{mc^2} p^{1/2} \frac{a}{\text{sen } \theta} \right) F. \quad (\text{E.20})$$

É conveniente efetuar-se dois rearranjos da amplitude total do espalhamento. Primeiramente, substitui-se  $a$  por uma função dos elementos espalhadores por unidade de volume, de forma que

$$a = Nd, \quad (\text{E.21})$$

onde  $N$  é o número de elementos espalhadores (células unitárias) por unidade de volume. A segunda mudança consiste na definição da grandeza  $q_0$  para  $s = 1$ :

$$q_0 = \frac{A_{s=1}}{A_0} = \lambda \left( \frac{Nd}{\text{sen } \theta} \right) \left( \frac{e^2}{mc^2} \right) p^{1/2} F. \quad (\text{E.22})$$

Para esta definição considerou-se o espalhamento de uma pilha de planos dentre as  $s$  pilhas do cristal. De fato, a amplitude  $A$  é relativa à amplitude da radiação espalhada por um raio de amplitude  $A_0$  correspondente a uma pilha de planos que, se repetida  $s$  vezes, comporia o cristal de  $s$  “pilhas”, espaçadas entre si de uma distância  $d$ .

Como os cristais reais são compostos por unidades de volume espalhadoras não exatamente paralelas entre si é necessário integrar as amplitudes de espalhamento à medida que o cristal é girado uniformemente através da região da reflexão de Bragg. As imperfeições de forma do cristal obrigam que o mesmo seja ligeiramente deslocado para que algumas unidades de volume estejam em condição de reflexão de Bragg de intensidade máxima. Isto provoca um alargamento do pico da intensidade da reflexão, que é centrado no ponto da figura de difração onde o ângulo é  $\theta_B$ . Adicionalmente, o grau de imperfeição do cristal varia com a direção no cristal e, portanto, varia para reflexões por diferentes planos. Neste caso, se o ângulo de Bragg sofre um incremento  $\varepsilon$ , a variação de caminho resultante causa uma mudança de fase  $\delta$ , dada por

$$\delta = 2B\varepsilon, \quad (\text{E.23})$$

onde  $B = 2\pi d \cos \theta_B / \lambda$ . Agora, cada pilha do conjunto de  $s$  pilhas de planos espalha os raios-x com uma diferença de fase  $\delta$  em relação à pilha vizinha de forma que o espalhamento resultante das  $s$  pilhas, para  $\delta$  pequeno, é dado por

$$\frac{A}{A_0} = \frac{A_{s=1}}{A_0} \left( \frac{\text{sen } sB\varepsilon}{B\varepsilon} \right) = q_0 \frac{\text{sen } sB\varepsilon}{B\varepsilon} \quad (\text{E.24})$$

e a intensidade relativa é dada por

$$\frac{I}{I_0} = \left( \frac{A}{A_0} \right)^2 = q_0^2 \left[ \frac{\text{sen}^2 sB\varepsilon}{(B\varepsilon)^2} \right]. \quad (\text{E.25})$$

O modo padrão de medição do poder de reflexão dos planos cristalinos consiste na rotação do cristal a uma velocidade constante de  $\Omega$  radianos por segundo em torno de um eixo sobre o plano cristalino e perpendicular ao plano dos raios incidente e refletido. A radiação refletida incide sobre uma superfície perpendicular ao raio refletido durante o intervalo de tempo em que o plano do cristal passa pela vizinhança da posição correspondente ao ângulo de Bragg  $\theta_B$ . A energia total  $dE$  que incide numa área  $G$  da superfície de detecção da radiação é dada por

$$dE = IG \frac{d\varepsilon}{\Omega} = I_0 \frac{q_0^2}{\Omega} \left[ \frac{\text{sen}^2 sB\varepsilon}{(B\varepsilon)^2} \right] G d\varepsilon. \quad (\text{E.26})$$

De acordo com a expressão (E.22) a quantidade  $q_0$  é uma função de  $\theta$  e, portanto, também de  $\varepsilon$  pois  $\theta - \theta_B = \varepsilon$ . Para fins práticos a reflexão é completa em uma faixa muito pequena de  $\varepsilon$ , durante um intervalo de tempo em que  $\theta$  e  $q_0$  são constantes. Portanto, a energia total é dada pela integral

$$E = \frac{I_0 G q_0^2 s}{\Omega B} \int \frac{\text{sen}^2 s B \varepsilon}{(s B \varepsilon)^2} d(s B \varepsilon), \quad (\text{E.27})$$

que fornece

$$E = \left( \frac{N^2 \lambda^3 I_0 e^4}{\Omega m^2 c^4} \right) \left( \frac{G s d}{\text{sen } \theta} \right) \frac{1}{\text{sen } 2\theta} p |F|^2, \quad (\text{E.28})$$

onde a segunda parcela do produto entre parênteses, igual a  $G s d / \text{sen } \theta$ , é o volume do cristal que é atingido pelos raios-x e é considerado muito pequeno.

A intensidade dos raios-x é reduzida por um fator atribuído ao fenômeno de extinção primária. Este fenômeno consiste na interferência destrutiva observada entre feixes de raios-x que, após sofrerem reflexão de Bragg normal, refletem novamente no interior do cristal interferindo com o feixe incidente e apresentando uma diferença de fase igual a  $\pi$  em relação a este. Estas reflexões de Bragg múltiplas no interior do cristal interferem com o feixe incidente de forma que a intensidade dos raios-x é atenuada devido à interferência destrutiva entre qualquer feixe refletido  $n$  vezes e outro eventual feixe refletido  $n - 2$  vezes com o mesmo ângulo de Bragg. A correção de extinção utilizada consiste na multiplicação de (E.28) pelo fator(12)

$$C_e = \left( 1 + 2c_e \frac{1}{\text{sen } 2\theta} p |F|^2 \right)^{-1}, \quad (\text{E.29})$$

onde  $c_e$  é o coeficiente de extinção.

Um último fenômeno físico que é responsável pela redução da intensidade dos raios-x é o fenômeno da absorção dos raios-x pelo cristal, que afeta particularmente amostras de tamanho considerável. Este fenômeno exige a introdução de uma nova correção para a qual considera-se o caso mais geral de um cristal de volume maior  $V_c$ . Esta correção consiste na multiplicação de (E.28) pelo fator de absorção  $C_a$ , dado por(52)

$$C_a = \frac{1}{V_c} \int \int \int e^{-\mu L} dx dy dz, \quad (\text{E.30})$$

onde  $\mu$  é o coeficiente de absorção linear do cristal,  $L$  é o comprimento do caminho percorrido pelo feixe de raios-x dentro do cristal e a integração é feita no volume do mesmo. O coeficiente

de absorção linear  $\mu$  é calculado por meio da fórmula:

$$\mu = \tau \sum_{\text{Elementos } i} \kappa_i \left( \frac{\mu}{\rho} \right)_i, \quad (\text{E.31})$$

onde  $\tau$  é a densidade do cristal,  $\kappa_i$  é a porcentagem em massa atômica do elemento químico  $i$  no peso molecular do composto e  $(\mu/\rho)_i$  é o coeficiente tabelado de massa-absorção do elemento químico  $i$ .

Uma observação adicional importante é que o fator de polarização  $p$ , dado pela expressão (E.2), aplica-se ao feixe de raios-x não monocromatizado. Para o caso em que utiliza-se um monocromador o fator de polarização usado é (12)

$$p_m = \frac{1 + U \cos^2 2\theta}{1 + U}, \quad (\text{E.32})$$

onde  $U$  é a razão entre a intensidade paralela ao plano de reflexão e a intensidade perpendicular ao mesmo na fonte monocromatizada dos raios-x. Finalmente, a intensidade dos pontos luminosos da figura de difração formada é dada por

$$E = \left( \frac{I_0 \lambda^3 N^2 V_c}{\Omega} \right) \left( \frac{e^4}{m^2 c^4} \right) \frac{1}{\sin 2\theta} \frac{1 + U \cos^2 2\theta}{1 + U} C_a C_e |F|^2, \quad (\text{E.33})$$

considerando-se as correções:

$$C_a = \frac{1}{V_c} \int \int \int e^{-\mu L} dx dy dz \quad e \quad (\text{E.34})$$

$$C_e = \left( 1 + 2c_e \frac{1}{\sin 2\theta} \frac{1 + U \cos^2 2\theta}{1 + U} |F|^2 \right)^{-1}. \quad (\text{E.35})$$

A rede periódica tridimensional no espaço recíproco, tal como visto no Capítulo 3, é formada pelos pontos luminosos cujas posições são dadas por vetores recíprocos

$$\mathbf{k} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*. \quad (\text{E.36})$$

Para a efetuação das medidas a amostra do material é posicionada em um ponto que é tomado como a origem do sistema de coordenadas do espaço recíproco. Esta origem, por sua vez, situa-se sobre o equador da superfície de uma esfera imaginária, fixa no espaço e conhecida como a esfera de reflexão. Esta esfera possui diâmetro  $2/\lambda$  para uma certa radiação de comprimento de onda  $\lambda$  e, à medida que o cristal é girado, o detector do difratômetro capta as intensidades

máximas da figura de difração, correspondentes às reflexões de Bragg que satisfazem a equação (E.15), quando os pontos da rede recíproca que gira no espaço junto com a amostra do cristal estão sobre a superfície da esfera de reflexão.

Os difratômetros de 4 círculos são assim denominados devido ao fato de que nestes equipamentos o cristal pode ser girado em 3 ângulos distintos  $\phi$ ,  $\chi$ ,  $\omega$  e o detector pode ser girado em um ângulo  $2\theta$ . O cristal é mantido fixo na intersecção de 3 eixos mutuamente perpendiculares de forma que ele pode girar em ângulos  $\phi$  e  $\chi$  em torno de dois destes eixos no plano horizontal e em um ângulo  $\omega$  em torno do terceiro eixo vertical. O detector, por sua vez, pode girar em um ângulo  $2\theta$  em torno do eixo vertical que atravessa o cristal (o valor do ângulo  $2\theta$  é igual ao valor do ângulo entre a reta que conecta o ponto de detecção e o cristal e a direção do feixe de raios-x incidente). O modo padrão de medição consiste em ajustar os ângulos  $\phi$  e  $\chi$  de forma que o ponto da rede recíproca esteja situado sobre o plano equatorial horizontal da esfera de reflexão, plano este que é perpendicular ao eixo vertical  $\omega/2\theta$  (o ponto de saída do feixe dos raios-x na fonte, o cristal e o ponto de captação do detector são ajustados de forma a situarem-se sobre este plano equatorial horizontal). Então, o cristal é girado em  $\omega$ , com velocidade angular constante  $\Omega$ , até que o ponto da rede recíproca esteja situado sobre a superfície da esfera de reflexão, ao mesmo tempo em que o detector gira em  $2\theta$ , com velocidade angular 2 vezes maior que a do cristal (varredura  $\omega/2\theta$ ).

O número aproximado de reflexões que podem ser coletadas no experimento de difração de raios-x é dependente do comprimento de onda  $\lambda$  da radiação usada e é dado por

$$N_r = 33.5 \left( \frac{\text{volume da célula unitária}}{\lambda^3} \right). \quad (\text{E.37})$$

$N_r$  é o número aproximado de reflexões de Bragg contido no volume da esfera limitadora de raio  $2/\lambda$ , centrada na origem do espaço recíproco, e os vetores recíprocos  $\mathbf{k}$  cujos módulos são menores ou iguais ao raio desta esfera correspondem a reflexões de Bragg que podem ser coletadas. Porém, devido à presença dos elementos de simetria do grupo espacial e à validade da lei de Friedel  $I_{hkl} = I_{-h-k-l}$ , o número de reflexões independentes é menor que  $N_r$  e é específico do sistema cristalino ao qual o cristal pertence. Para os sistemas cristalinos dos materiais estudados nesta tese temos que as regras que determinam as reflexões independentes são descritas abaixo.

- Sistema triclinico

- Quando um índice de Miller  $h$ ,  $k$  ou  $l$  varia entre 0 e  $\infty$  os outros dois índices variam entre  $-\infty$  e  $\infty$ .

- Se um dos índices é zero um índice varia de 0 ao  $\infty$  e o outro de  $-\infty$  ao  $\infty$ .
- Sistema ortorrômbico
  - Todos os índices de Miller variam de 0 ao  $\infty$ .

Portanto, o número de reflexões efetivamente coletadas é determinado pelo valor máximo de  $2\theta$  definido pelo operador do difratômetro e estas reflexões devem ter índices de Miller que satisfaçam às regras acima, conforme o sistema cristalino.

## ***APÊNDICE F – Modificação do programa MEED***

A formulação do Método da Entropia Máxima usada para a obtenção dos resultados reportados segue o formalismo de Collins, diferindo deste apenas no uso da condição para  $N$  fatores de estrutura experimentais:

$$C = \sum_{\mathbf{k}}^N \frac{|F_{cal.}(\mathbf{k}) - F_{obs.}(\mathbf{k})|^6}{\sigma(\mathbf{k})^6} = 15N \quad (\text{F.1})$$

no cálculo das densidades eletrônicas da célula unitária da ludwigita  $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ . O uso desta condição reduz a presença de artefatos espúrios que possam surgir no mapa de densidade eletrônica da célula unitária por meio de uma restrição mais rigorosa da distribuição dos resíduos normalizados

$$\frac{|F_{obs.}(\mathbf{k})| - |F_{verd.}(\mathbf{k})|}{\sigma(\mathbf{k})} \quad (\text{F.2})$$

dos fatores de estrutura a uma distribuição gaussiana(25), pois assume-se na derivação do Método da Entropia Máxima que os erros dos dados experimentais são aleatórios e seguem esta distribuição. A modificação do código original(33), escrito em linguagem Fortran 77, segue abaixo. Foram acrescentados nas sub-rotinas originais que calculam o valor de  $C$  e de  $\partial C / \partial \tau(\mathbf{r}_i)$  os algoritmos para os cálculos destas expressões referentes à nova condição (F.1) (opção da variável  $\text{PROG} = 2$  no código abaixo). A variável  $\text{PROF}(\text{iref})$  é igual a 1,  $\text{FCAL}(1, \text{iref})$  é o fator de estrutura  $F_{cal.}(\mathbf{k})$ ,  $\text{CFOBS}(1, \text{iref})$  é o fator de estrutura  $F_{obs.}(\mathbf{k})$  e  $\text{CSIGF}(\text{iref})$  representa  $\sigma(\mathbf{k})^2$ .

```
C-----
C      CALCULATE FUNCTION CONSTRAINT,RFACT AND WRFACT.
C-----
C
C      SUBROUTINE CALCON(ngsw,conf,cong,wrfact,rfact,connew,
```

```

$      connewq,tnref,
$      MREF,cnrefF,nrefG,FCAL,PROF,CFOBS,CSIGF,GCAL,GOBS,SIGG )
C
  IMPLICIT none
  INTEGER*4  PROG
  integer  ngsw,MREF,cnrefF,nrefG,iref
  real*8  conf,cong,wrfact,rfact,connew,connewq,tnref
  real*8  FCAL(2,MREF),PROF(MREF),CFOBS(2,MREF),CSIGF(MREF),
$  GCAL(MREF),GOBS(MREF),SIGG(MREF)
  real*8  bs1,bb1,bs2,bb2,er,ed2,eo2,ed4,ED5
  COMMON/BL7/PROG
CENT  real*8  ei
C
  CONF=0.0
  CONG=0.0
  BS1=0.0
  BB1=0.0
  BS2=0.0
  BB2=0.0
C
C*** CALCULATE F-TYPE CONSTRAINT FUNCTION. ***
C
  DO 10 iref=1,cnrefF
    ER=FCAL(1,iref)*PROF(iref)-CFOBS(1,iref)
CENT  EI=FCAL(2,iref)*PROF(iref)-CFOBS(2,iref)
    ED2=ER*ER
CENT $      +EI*EI
C*** INTRODUZI F4-TYPE CONSTRAINT FUNCTION. ***
    IF (PROG.EQ.1) THEN
      ED4=ED2*ED2
      conf=conf+ED4/CSIGF(iref)**2
    ELSE IF (PROG.EQ.0) THEN
      CONF=CONF+ED2/CSIGF(iref)
C*** INTRODUZI F6-TYPE CONSTRAINT FUNCTION. ***

```

```

ELSE IF (PROG.EQ.2) THEN
ED5=ED2*ED2*ED2
CONF=CONF+ED5/CSIGF(iref)**3
END IF
EO2=CFOBS(1,iref)**2
CENT $      +CFOBS(2,iref)**2
BS1=BS1+ED2/CSIGF(iref)
BB1=BB1+EO2/CSIGF(iref)
BS2=BS2+DSQRT(ED2)
BB2=BB2+DSQRT(EO2)

10 CONTINUE

C
C   IF(NGSW.NE.0) GOTO 30
C
C*** CALCULATE G-TYPE CONSTRAINT FUNCTION. ***
C
DO 20 iref=1,nrefG
ED2=(GCAL(iref)-GOBS(iref))**2
EO2=GOBS(iref)**2
CONG=CONG+ED2/SIGG(iref)
BS1=BS1+ED2/SIGG(iref)
BB1=BB1+EO2/SIGG(iref)
BS2=BS2+DSQRT(ED2)
BB2=BB2+DSQRT(EO2)

20 CONTINUE

C
C*** CALCULATE R-FACTOR AND COMBINED CONSTRAINT FUNCTION ***
C
C 30
WRFACT=DSQRT(BS1/BB1)
RFACT=BS2/BB2

C*** ATUALIZEI CONNEW PARA RECEBER F4-TYPE CONSTRAINT FUNCTION ***
IF (PROG.EQ.0) THEN
CONNEW=(CONF+CONG)/tnref

```

```

ELSE IF (PROG.EQ.1) THEN
CONNEW=(0.3333*conf+CONG)/tnref
ELSE IF (PROG.EQ.2) THEN
CONNEW=(0.0667*conf+CONG)/tnref
END IF

C

RETURN

END

C-----
C   SOLVE EQUATION (10) IN REFERENCE.
C calculate the derivatives dC/drho for F- and G-constraints
C-----
C
C*   IDX(1..3,1..nref) contains the hkl-indices of ALL reflections
C*   CFOBS(1..2,1..cnrefF) contains the A and B of F-constraints (F=A+iB)
C*   CSIGF(1..cnrefF) contains the sigmas(|F|) of the F-constraints
C*   GOBS(1..nrefG) contains the mean |F| of G-constraints
C*   SIGG(1..nrefG) contains the sigma of Gobs of group j
C*   NGRP(1..nrefG) contains the number of reflections in group j
C*   PMUL(1..nrefG+..) contains the multiplicity of reflections in groups
C*   PMULS(1..nrefG) contains the sum of the multiplicities of group j
C*   cnrefF,nrefG contain the numbers of constraints: F, G
C*   nref=total number of reflections>=cnrefF+nrefG
C*   FCAL(1..2,1..nref) contains the calculated A and B of ALL constraints
C*   GCAL(1..nrefG) contains the calculated |G| of the G-constraints

C

SUBROUTINE MAXENT(ngsw,MREF,cnrefF,nrefG,MASYM,cnasyM,rtas
$ ,CFOBS,FCAL,PROF,CSIGF,NGRP,GOBS,GCAL,SIGG,CRMIC,tnref,lambd
CENT $ ,RMIS
$ ,PMUL,PMULS,RDEO,RDEN,RHELP1,RHELP2,RHELP3,RHELP4,RHELP5)

C

IMPLICIT none

```

```

integer ngsw,MREF,jref,iref,cnrefF,nrefG,igrp
integer*4 MASYM,cnasyM,ia,PROG
C   *** density arrays ***
real*8 RDEN(MASYM),RDEO(MASYM),rtas
C   *** structure factor lists ***
real*8 CFOBS(2,MREF),FCAL(2,MREF),CSIGF(MREF),PROF(MREF),
$      GOBS(MREF),GCAL(MREF),SIGG(MREF)
integer NGRP(MREF)
real*8 PMUL(MREF),PMULS(MREF)
C   *** total number of CFOBS/Gobs given
real*8 tnref
C   *** cosine and sinus-tables ***
real*4 CRMIC(MREF,MASYM)
CENT real*4 RMIS(MREF,MASYM)
C   *** auxiliary arrays ***
real*8 RHELP1(MREF),RHELP2(MREF),RHELP3(MREF),RHELP4(MREF),
$      RHELP5(MREF)
real*8 sum1,lambd,derF,derG
COMMON/BL7/PROG
C
C   *** precalculations ***
C
IF (PROG.EQ.0) THEN
do 1 iref=1,cnrefF
  RHELP1(iref)= (FCAL(1,iref)*PROF(iref)-CFOBS(1,iref))
$              /(CSIGF(iref)*rtas)
CENT  RHELP2(iref)= (FCAL(2,iref)*PROF(iref)-CFOBS(2,iref))
CENT $              /(CSIGF(iref)*rtas)
1 CONTINUE
ELSE IF (PROG.EQ.1) THEN
do 4 iref=1,cnrefF
C   *** vari vel auxiliar para F4-TYPE CONSTRAINT FUNCTION ***
  RHELP4(iref)= (FCAL(1,iref)*PROF(iref)-CFOBS(1,iref))*3
$              /((CSIGF(iref)**2)*rtas)

```

```

4   continue
      ELSE IF (PROG.EQ.2) THEN
      do 5 iref=1,cnrefF
C   *** vari vel auxiliar para F6-TYPE CONSTRAINT FUNCTION ***
      RHELP5(iref)= (FCAL(1,iref)*PROF(iref)-CFOBS(1,iref))*5
$           /((CSIGF(iref)**3)*rtas)
5   continue
      END IF
C   *** this part only, if groups of reflections given (G-constraint) ***
      IF (ngsw.EQ.0) THEN
      jref=cnrefF+1
      DO 3 iref=1,nrefG
      DO 2 igrp=1,NGRP(iref)
      RHELP1(jref)=PMUL(jref-cnrefF)*FCAL(1,jref)*PROF(jref)
CENT  RHELP2(jref)=PMUL(jref-cnrefF)*FCAL(2,jref)*PROF(jref)
      jref=jref+1
2   continue
      RHELP3(iref)= (GCAL(iref)-GOBS(iref))/
$           (GCAL(iref)*SIGG(iref)*PMULS(iref)*rtas)
3   continue
      ENDIF
C   *** end precalculations ***
C
C   *** now calculate derivatives for each point in asymmetric unit ***
C
      derF=0.0
      derG=0.0
      DO 10 ia=1,cnasyM
C   *** DERIVATIVE FOR F-TYPE, F4-TYPE AND F6-TYPE CONSTRAINTS ***
      IF (PROG.EQ.0) THEN
      derF=0.0d0
      DO 20 iref=1,cnrefF
      derF=derF + 4.0000*RHELP1(iref)*CRMIC(iref,ia)
CENT $           + RHELP2(iref)*RMIS(iref,ia)

```

```

20    CONTINUE
      if (cnrefF.gt.0) derF=derF/cnrefF
      ELSE IF (PROG.EQ.1) THEN
      derF=0.0d0
C***  F4-TYPE CONSTRAINT ***
      DO 21 iref=1,cnrefF
          derF=derF + 2.6667*RHELP4(iref)*CRMIC(iref,ia)
CENT $          + RHELP2(iref)*RMIS(iref,ia)
21    CONTINUE
      if (cnrefF.gt.0) derF=derF/cnrefF
      ELSE IF (PROG.EQ.2) THEN
      derF=0.0d0
C***  F6-TYPE CONSTRAINT ***
      DO 22 iref=1,cnrefF
          derF=derF + 0.8000*RHELP5(iref)*CRMIC(iref,ia)
CENT $          + RHELP2(iref)*RMIS(iref,ia)
22    CONTINUE
      if (cnrefF.gt.0) derF=derF/cnrefF
      END IF
C    *** DERIVATIVE FOR G-TYPE CONSTRAINT ***
      IF (ngsw.EQ.0) THEN
      derG=0.0d0
      jref=cnrefF+1
      DO 40 iref=1,nrefG
          sum1=0.0
          DO 50 igrp=1,NGRP(iref)
              sum1=sum1 + RHELP1(jref)*CRMIC(jref,ia)
CENT $          + RHELP2(jref)*RMIS(jref,ia)
              jref=jref+1
50    CONTINUE
          derG=derG+sum1*RHELP3(iref)
40    CONTINUE
      if (nrefG.gt.0) derG=derG/nrefG
      END IF

```

```
C
C*** SOLVE EQ.(10) IN REFERENCE. ***
C
      RDEN(ia)=RDEO(ia)*DEXP(-lambd*(derF+derG))
C
10 CONTINUE
C
      RETURN
      END
```

## *Bibliografia*

- 1 DILANIAN, R. A.; IZUMI, F. *VENUS System for Three-Dimensional Visualization of Crystal Structures and Electron/Nuclear Densities*.
- 2 GILMORE, C. J. Maximum Entropy and Bayesian Statistics in Crystallography: a Review of Practical Applications. *Acta Crystallographica A*, Chester, v. **52**, p. 561–589, 1996.
- 3 FERNANDES, J. C. et al. Structure and magnetism of MnMgB<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and Mn<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. *Physical Review B*, New York, v. **67**, p. 104413–1–104413–7, Março 2003.
- 4 SARRAT, F. S. *Interações de troca e caracterização das propriedades magnéticas dos piroboratos Mn<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e MnMgB<sub>2</sub>O<sub>5</sub>*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2003.
- 5 SARRAT, F. S. et al. Electron density distribution in the pyroborate Mn<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>5</sub> studied by the maximum-entropy method. *Physical Review B*, New York, v. **71**, p. 224413–1–224413–6, Junho 2005.
- 6 MIR, M. et al. Structural Transition and Pair Formation in Fe<sub>3</sub>O<sub>2</sub>BO<sub>3</sub>. *Physical Review Letters*, New York, v. **87**, n. 14, p. 147201–1–147201–4, Setembro 2001.
- 7 FERNANDES, J. C. et al. Magnetic behaviour of ludwigites. *Physica B*, Amsterdam, v. **281&282**, p. 694–695, 2000.
- 8 FERNANDES, J. C. et al. Specific heat of Fe<sub>3</sub>O<sub>2</sub>BO<sub>3</sub>: Evidence for a Wigner glass phase. *Physical Review B*, New York, v. **61**, n. 2, p. R850–R853, Janeiro 2000.
- 9 LARREAJ., J. et al. Magnetism and charge ordering in Fe<sub>3</sub>O<sub>2</sub>BO<sub>3</sub> studied by <sup>57</sup>Fe Mössbauer spectroscopy. *Physical Review B*, New York, v. **70**, p. 174452–1–174452–8, Novembro 2004.
- 10 GUIMARAES, R. B. et al. Cation-mediated interaction and weak ferromagnetism in Fe<sub>3</sub>O<sub>2</sub>BO<sub>3</sub>. *Physical Review B*, New York, v. **60**, n. 9, p. 6617–6622, Setembro 1999.
- 11 SCHWARZENBACH, D. et al. Statistical Descriptors in Crystallography: Report of the International Union of Crystallography Subcommittee on Statistical Descriptors. *Acta Crystallographica A*, Chester, v. **45**, p. 63–75, 1989.
- 12 STOUT, G. H.; JENSEN, L. H. *X-ray structure Determination - A Practical Guide*. Second Edition. [S.l.]: John Wiley & Sons, Inc., 1989.
- 13 JAYNES, E. T. Information Theory and Statistical Mechanics. *Physical Review*, New York, v. **106**, n. 4, p. 620–630, Maio 1957.

- 14 The Maximum Entropy Formalism. In: LEVINE, R. D.; TRIBUS, M. (Ed.). [S.l.]: MIT Press, 1979. p. 15–118.
- 15 GIBBS, J. W. *Elementary Principles in Statistical Mechanics*. [S.l.]: Reimpresso em Collected works and commentary, Yale University Press (1936) e por Dover Publications, Inc. (1960), 1902.
- 16 GULL, S. F.; DANIELL, G. J. Image reconstruction from incomplete and noisy data. *Nature (London)*, v. **272**, p. 686–690, Abril 1978.
- 17 COLLINS, D. M. Electron density images from imperfect data by iterative entropy maximization. *Nature (London)*, v. **298**, p. 49–51, Julho 1982.
- 18 SAKATA, M.; SATO, M. Accurate Structure Analysis by the Maximum-Entropy Method. *Acta Crystallographica A*, Chester, v. **46**, p. 263–270, 1990.
- 19 GULL, S. F.; LIVESEY, A. K.; SIVIA, D. S. Maximum Entropy Solution of a Small Centrosymmetric Crystal Structure. *Acta Crystallographica A*, Chester, v. **43**, p. 112–117, 1987.
- 20 WILKINS, S. W. Statistical Geometry. II. Numerical Solution *via* the Single Pixel Equation. *Acta Crystallographica A*, Chester, v. **39**, p. 892–896, 1983.
- 21 COLLINS, D. M.; MAHAR, M. C. Electron Density: An Exponential Model. *Acta Crystallographica A*, Chester, v. **39**, p. 252–256, 1983.
- 22 TAKATA, M. et al. Structure of Endohedral Dimetallofullerene Sc<sub>2</sub>@C<sub>84</sub>. *Physical Review Letters*, New York, v. 78, n. 17, p. 3330–3333, Abril 1997.
- 23 KINO, Y. et al. An observation of localized 3d electron density distribution of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Amsterdam, v. 177, p. 243–244, 1998.
- 24 IVERSEN, B. B. et al. Experimental Evidence for the Existence of Non-nuclear Maxima in the Electron Density Distribution of Metallic Beryllium. A Comparative Study of the Maximum Entropy Method and the Multipole Refinement Method. *Acta Crystallographica B*, Chester, v. **51**, p. 580–591, 1995.
- 25 PALATINUS, L.; SMAALEN, S. van. The generalized F constraint in the maximum-entropy method - a study on simulated data. *Acta Crystallographica A*, Chester, v. **58**, p. 559–567, 2002.
- 26 Maximum-Entropy and Bayesian Methods in Inverse Problems. In: SMITH, C. R.; GRANDY JR., W. T. (Ed.). [S.l.]: D. Reidel Publishing Company, 1985. p. 21–58.
- 27 YOSIDA, K. On the Antiferromagnetism of Single Crystals. *Progress of Theoretical Physics*, Kyoto, v. VI, n. 5, p. 691–701, Set./Out. 1951.
- 28 NAGAMIYA, T. Theory of Antiferromagnetism and Antiferromagnetic Resonance Absorption, I. *Progress of Theoretical Physics*, Kyoto, v. VI, n. 3, p. 342–355, Maio/Junho 1951.

- 29 VLECK, J. H. van. On the Theory of Antiferromagnetism. *Journal of Chemical Physics*, Melville, v. 9, p. 85–90, Janeiro 1941.
- 30 NÉEL, L. Propriétés magnétiques des ferrites: ferrimagnétisme et antiferromagnétisme. *Annales de Physique*, Paris, v. 12, n. 3, p. 137–198, Março/Abril 1948.
- 31 WHITE, R. M. *Quantum Theory of Magnetism*. 2nd. ed. [S.l.]: Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 1983.
- 32 BERNSTEIN, T. A Mechanical Model of the Spin-Flop Transition in Antiferromagnets. *American Journal of Physics*, College Park, v. 39, p. 832–834, Julho 1971.
- 33 BURGER, K.; PRANDL, W. A new type of constraint in the maximum-entropy method using ambiguous phase information from anomalous-scattering powder data. *Acta Crystallographica A*, Chester, v. 55, p. 719–728, 1999.
- 34 KUMAZAWA, S. et al. MEED: a program package for electron-density-distribution calculation by the maximum-entropy method. *Journal of Applied Crystallography*, Chester, v. 26, p. 453–457, 1993.
- 35 BADER, R. F. W. *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*. [S.l.]: Oxford University Press, 1990.
- 36 SHMUELI, U. (Ed.). *International Tables for Crystallography vol. A: Space-group symmetry*. [S.l.]: IUCr, 2001.
- 37 SCHLÄFER, H. L.; GLIEMANN, G. *Basic Principles of LIGAND FIELD THEORY*. [S.l.]: John Wiley & Sons Ltd., 1969.
- 38 BALLHAUSEN, C. J. *Introduction to LIGAND FIELD THEORY*. [S.l.]: McGraw-Hill Book Company, Inc., 1962.
- 39 TAKATA, M. et al. Direct Observation of Orbital Order in Manganites by MEM Charge-Density Study. *Journal of the Physical Society of Japan*, Kyoto, v. 68, n. 7, p. 2190–2193, Julho 1999.
- 40 KUROIWA, Y. et al. Evidence for Pb-O Covalency in Tetragonal PbTiO<sub>3</sub>. *Physical Review Letters*, New York, v. 87, n. 21, p. 217601–1–217601–4, Novembro 2001.
- 41 MARSHALL, W.; STUART, R. Theory of Transition Ion Complexes. *Physical Review*, v. 123, n. 6, p. 2048–2058, Setembro 1961.
- 42 FREEMAN, A. J.; WATSON, R. E. Theory of Direct Exchange in Ferromagnetism. *Physical Review*, New York, v. 124, n. 5, p. 1439–1454, Dezembro 1961.
- 43 Magnetism. In: RADO, G. T.; SUHL, H. (Ed.). [S.l.]: Academic Press, 1966. v. IIB, cap. 1.
- 44 AMORETTI, G.; VARACCA, V. Spin coupling of two identical complex ions. I. Theory. *The Journal of Chemical Physics*, Melville, v. 61, n. 9, p. 3651–3657, Novembro 1974.

- 45 ANDERSON, P. W. Antiferromagnetism. Theory of Superexchange Interaction. *Physical Review*, New York, v. **79**, n. 2, p. 350–356, Julho 1950.
- 46 KOBAYASHI, H.; HASEDA, T. Metamagnetic Behavior of Ferromagnetic Linear Chain in  $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . *Journal of the Physical Society of Japan*, Kyoto, v. **19**, p. 765–767, Março 1964.
- 47 Magnetism. In: RADO, G. T.; SUHL, H. (Ed.). [S.l.]: Academic Press, 1963. v. I, cap. 4.
- 48 SCHLAPP, R.; PENNEY, W. G. Influence of Crystalline Fields on the Susceptibilities of Salts of Paramagnetic Ions. II. The Iron Group, Especially Ni, Cr and Co. *Physical Review*, New York, v. **42**, p. 666–686, Dezembro 1932.
- 49 Magnetism. In: RADO, G. T.; SUHL, H. (Ed.). [S.l.]: Academic Press, 1963. v. III, cap. 2.
- 50 LATGÉ, A.; CONTINENTINO, M. A. Transverse charge density waves in ladder systems. *Physical Review B*, New York, v. **66**, p. 094113–1–094113–5, Setembro 2002.
- 51 SHMUELI, U. (Ed.). *International Tables for Crystallography vol. B: Reciprocal Space*. [S.l.]: IUCr, 2001.
- 52 WILSON, A. J. C. *Elements of X-Ray Crystallography*. [S.l.]: Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1970.
- 53 HEITLER, W.; LONDON, F. Interaction of Neutral Atoms and Homopolar Binding According to the Quantum Mechanics. *Zeitschrift für Physik*, Berlin, **44**, p. 455–472, 1927.
- 54 BUERGER, M. J. *Crystal-structure analysis*. [S.l.]: Robert E. Krieger Publishing Company, Inc., 1980.