

Universidade Federal de Santa Catarina  
Programa de Pós-Graduação em Física

**ESTRUTURA ELETRÔNICA DE IMPUREZAS  
SUBSTITUCIONAIS  $3d$  NO  $\gamma'$  -  $Fe_4N$**

Dissertação

Submetida ao Curso de Pós-Graduação em Física  
da Universidade Federal de Santa Catarina

para obtenção do grau de

**MESTRE EM FÍSICA**

João Carlos Krause

Florianópolis, Março 1995

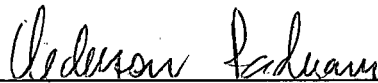
# ESTRUTURA ELETRÔNICA DE IMPUREZAS SUBSTITUCIONAIS 3d NO $\gamma'$ - Fe<sub>4</sub>N

João Carlos Krause

Esta dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de

**MESTRE EM FÍSICA**

especialidade Física Teórica e aprovada em sua forma final pelo Programa de  
Pós-Graduação.



Prof. Dr. Clederson Paduani-UFSC  
(Orientador)



Prof. Dr. Jürgen Fritz Stilk-UFSC  
(Coordenador)

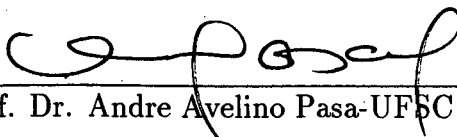
Banca examinadora



Prof. Dr. Frederico Cavalcante Montenegro-UFPE



Prof. Dr. Carlos Alberto Kuhnen-UFSC



Prof. Dr. Andre Avelino Pasa-UFSC

A Cristina e a meus pais.

# ÍNDICE

Agradecimentos	vi
Resumo	vii
Abstract	viii
1 Introdução	1
2 A Teoria do Funcional Densidade e a Aproximação da Densidade Local.	3
2.1 Formulação Geral . . . . .	6
2.1.1 A Densidade Eletrônica como Variável Básica . . . . .	6
2.1.2 O Princípio Variacional . . . . .	8
2.1.3 Transformação do Funcional $\mathcal{F}[\rho]$ . . . . .	9
2.2 O Estado Fundamental . . . . .	10
2.2.1 O Potencial Efetivo Local . . . . .	10
2.2.2 Potencial Efetivo Não-Local . . . . .	12
2.3 A teoria da Densidade Local com Polarização de Spin . . . . .	14
2.3.1 Generalização da Teoria de Kohn e Sham . . . . .	16
2.4 A Parametrização da Energia de Correlação e Troca de Von Barth e Hedin . . . . .	18

<b>3</b>	<b>O Método Variacional Discreto - DVM</b>	<b>21</b>
3.1	O Modelo Hartree-Fock-Slater . . . . .	22
3.2	Aproximação para o Potencial . . . . .	28
3.3	Análise Populacional dos Orbitais Moleculares . . . . .	31
3.4	Aproximação para a Densidade de carga (SCC) . . . . .	34
3.5	Cálculos em aglomerados e o potencial do cristal . . . . .	37
3.6	Densidade de Estados . . . . .	39
<b>4</b>	<b>O Nitreto de Ferro <math>\gamma' - Fe_4N</math></b>	<b>40</b>
<b>5</b>	<b>Estrutura Eletrônica e Magnética do <math>\gamma' - Fe_4N</math></b>	<b>45</b>
5.1	Procedimentos de Cálculo . . . . .	45
5.2	Densidade de Estados, Campo Hiperfino, Desvio Isomérico e Momento Magnético . . . . .	47
5.3	Resultados e Discussão . . . . .	49
<b>6</b>	<b>Estrutura Eletrônica e Magnética para Impurezas Localizadas 3d no <math>\gamma' - Fe_4N</math></b>	<b>58</b>
6.1	Procedimentos de Cálculo . . . . .	58
6.2	Resultados e Discussão . . . . .	59
<b>7</b>	<b>Estrutura Eletrônica e Magnética para ligas <math>\gamma' - Fe_{4-x}Mn_xN</math></b>	<b>83</b>
7.1	Procedimentos de Cálculo . . . . .	83
7.2	Resultados e Discussão . . . . .	85
<b>8</b>	<b>Conclusão</b>	<b>94</b>
	<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>98</b>

# Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Clederson Paduani, por sua excelente orientação.

Aos professores que participaram da minha formação, na UFSC e na UFSM.

Aos meus amigos Jaime e Vando, pelo apoio quando me decidi pela Física, e ao Prof. Denardin da UFSM, bem como a todos os meus amigos e colegas da pós-graduação e graduação.

Aos Profs. Drs. D. E. Ellis e Diana Guenzburger pela concessão do programa DVM

Agradeço também ao suporte computacional do NPD e financeiro do CNPq, sem os quais não seria possível a realização deste trabalho.

# Resumo

O método variacional discreto de primeiros princípios na aproximação de carga auto-consistente (DVM-SCC) é usado para investigar a estrutura eletrônica do composto ferromagnético  $\gamma' - Fe_4N$  (fcc). Também investigamos a estrutura eletrônica de impurezas localizadas  $3d$  na sua estrutura, bem como de ligas  $\gamma' - Fe_{4-x}Mn_xN$ . Calculamos o campo hiperfino (HF), desvio isomérico (IS), momento magnético e densidade local de estados (DOS) em ambos os sítios de ferro não equivalentes nesta fase. Para o sistema puro investigamos também a dependência destas quantidades com o espaçamento de rede e as propriedades locais no sítio do nitrogênio.

# Abstract

The first-principles discrete variational method in the self-consistent charge approximation (*DVM – SCC*) is used to investigate the electronic structure of the ferromagnetic compound  $\gamma' - Fe_4N$  (fcc). We also investigate the electronic structure of  $3d$  localized impurities in this compound, as well as of  $\gamma' - Fe_{4-x}Mn_xN$  alloys. We calculated the hyperfine fields (HF), isomer shift (IS), magnetic moment and local density of states (DOS) at both non-equivalent iron sites in this phase. For the pure system we also investigated the dependence of these quantities with the lattice spacing and the local properties at nitrogen sites.



# CAPÍTULO 1

## Introdução

Na procura incessante por novos materiais, estudiosos têm se esmerado em pesquisas teóricas e experimentais para descobrir novos compostos que possuam propriedades magnéticas relevantes. Com isto, a cada dia tem surgido novos materiais com complexidades cada vez maiores, requerendo desta forma estudos mais complexos.

A evolução das pesquisas neste campo nos últimos tempos tem proporcionado o surgimento de novas técnicas para a investigação destes novos materiais. No campo teórico, muitos trabalhos têm sido realizados nos últimos anos na tentativa de esclarecer propriedades e comportamentos de determinados materiais.

Neste contexto, realizamos um trabalho teórico utilizando o método variacional discreto de primeiros princípios (DVM), onde, através de cálculos de estrutura eletrônica estudamos as propriedades magnéticas do nitreto de ferro  $\gamma' - Fe_4N$ . Realizamos ainda estudos em impurezas substitucionais localizadas 3d (Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu e Zn) na rede do  $\gamma' - Fe_4N$ , bem como cálculos em algumas ligas  $\gamma' - Fe_{4-x}Mn_xN$ .

No próximo capítulo, faremos uma breve introdução da teoria do funcional densidade eletrônica e da aproximação da densidade local.

No capítulo 3 fazemos uma descrição do método usado em nossos cálculos, o DVM.

No capítulo 4 uma revisão geral é feita dos trabalhos realizados nos últimos anos relatando resultados importantes e polêmicos para o  $\gamma' - Fe_4N$ .

No capítulo 5 apresentamos os procedimentos de cálculo, resultados e discussões para o  $\gamma' - Fe_4N$  com o DVM, sendo que estes resultados foram publicados no *J. of Magn. and Magn. Mater.* sob o título "Local magnetic properties and electronic structure of  $\gamma' - Fe_4N$ " e no XVII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada sob o título "Propriedades magnéticas locais e estrutura eletrônica do  $\gamma' - Fe_4N$ ".

Resultados obtidos e discussões para o  $\gamma' - Fe_4N$  com impurezas substitucionais localizadas  $3d$  na sua rede, e para as ligas construídas a partir do  $\gamma' - Fe_4N$  são apresentados nos capítulos 6 e 7 respectivamente.

No capítulo 8, finalizando, fazemos uma conclusão deste trabalho.

# CAPÍTULO 2

## A Teoria do Funcional Densidade e a Aproximação da Densidade Local.

O cálculo de observáveis para sistemas de muitas partículas tem sido objeto de estudo tanto da física como da química desde o surgimento da física quântica. A maior parte dos trabalhos nos últimos anos tem se concentrado na solução do Hamiltoniano não-relativístico para sistemas de  $N$  elétrons sujeitos a um potencial de núcleos atômicos fixos. Na aproximação de Bohr-Oppenheimer (que ignora a dependência do estado eletrônico com a posição nuclear, considerando que a amplitude do movimento relativo entre os núcleos é pequena comparada com a distância de equilíbrio) este Hamiltoniano pode ser escrito (em Hartrees) como:

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + V_c(\vec{r}) \quad (2.1)$$

onde  $V_c(\vec{r})$  é o potencial coulombiano resultante, que inclui os termos nucleares atrativos e eletrônicos repulsivos.

A maneira mais convencional para a resolução da equação de autovalores

para o Hamiltoniano (2.1) tem sido a utilização de procedimentos variacionais, isto é, a obtenção dos extremos da energia total  $\langle \psi | H | \psi \rangle$  para um dado espaço de funções tentativas  $\psi$ . Dentre estes procedimentos, o mais simples é a conhecida aproximação de Hartree, em que  $\psi$  é suposta como o produto de funções um-elétron,

$$\Psi(\vec{r}, s) = \prod_{i=1}^N \psi_i(\vec{r}_i, s) \quad (2.2)$$

onde  $\vec{r}$  e  $s$  representam a dependência de  $\psi$  com a posição e o spin do elétron. Como resultado deste procedimento variacional obtemos um sistema de equações monoelétrônicas acopladas por um potencial efetivo local, ou seja

$$-\frac{\hbar}{2m} \nabla^2 \psi_i(\vec{r}) + U^{ion}(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}) + \left[ e^2 \sum_j \int d\vec{r}' |\psi_j(\vec{r}')|^2 \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right] \psi_i(\vec{r}) = E_i \psi_i(\vec{r}), \quad (2.3)$$

na qual

$$U^{ion} = -Ze^2 \sum_R \frac{1}{|\vec{r} - \vec{R}|}. \quad (2.4)$$

A eq. (2.3) é a conhecida equação de Hartree[1].

Uma aproximação mais aperfeiçoada, conhecida como aproximação de Hartree-Fock (HF)[1], foi obtida simetrizando as funções da forma (2.2) com relação a troca das coordenadas, cumprindo o princípio da exclusão de Pauli para os elétrons. Assim

$$\psi(\vec{r}, s) = u_1(\vec{r}_1, s_1) u_2(\vec{r}_2, s_2) \dots u_N(\vec{r}_N, s_N) - u_1(\vec{r}_1, s_2) u_2(\vec{r}_1, s_1) \dots u_N(\vec{r}_N, s_N) + \dots, \quad (2.5)$$

que também pode ser expressa compactamente na forma da função determinantal de Slater[1]

$$\psi(\vec{r}, s) = (N)^{-\frac{1}{2}} \begin{vmatrix} u_1(\vec{r}_1, s_1) u_1(\vec{r}_2, s_2) \dots u_1(\vec{r}_N, s_N) \\ u_2(\vec{r}_1, s_1) u_2(\vec{r}_2, s_2) \dots u_2(\vec{r}_N, s_N) \\ \vdots \quad \vdots \quad \dots \quad \vdots \\ u_N(\vec{r}_1, s_1) u_N(\vec{r}_2, s_2) \dots u_N(\vec{r}_N, s_N) \end{vmatrix}. \quad (2.6)$$

Do procedimento variacional obtém-se um sistema de equações monoelétrônicas acopladas por um potencial efetivo não local (que depende de  $u_i(\vec{r}_i, s_i)$  em todo o espaço), o qual pode ser expresso como

$$-\frac{\hbar}{2m}\nabla^2\psi_i(\vec{r}) + U^{ion}(\vec{r})\psi_i(\vec{r}) + U^{el}(\vec{r})\psi_i(\vec{r}) - \sum_j \int d\vec{r}' \frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \psi_i(\vec{r}')\psi_j(\vec{r}')\delta_{s_i,s_j} = E_i\psi_i(\vec{r}), \quad (2.7)$$

onde

$$U^{el}(\vec{r}) = -e \int d\vec{r}' \rho(\vec{r}') \frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \quad (2.8)$$

e

$$\rho(\vec{r}') = -e \sum_i |\psi_i(\vec{r}')|^2. \quad (2.9)$$

A eq. (2.7) é chamada equação de Hartree-Fock (HF).

Uma única função determinantal naturalmente não representa a solução exata da equação de Schrödinger. Determinando os spins-orbitais de acordo com as equações de Hartree-Fock, obtemos a melhor solução aproximada possível na forma de um único determinante, mas essa ainda está longe do caso perfeito. Para melhorá-la, devemos estabelecer muitas funções determinantis, formadas dos diferentes spins-orbitais, e usar uma função aproximada formada por uma combinação linear dessas funções determinantis, com coeficientes a serem determinados pela minimização da energia. Esse é o procedimento do método de interação de configurações. Usando um conjunto completo infinito de spins-orbitais, e fazendo uma combinação linear de todas as funções determinantis possíveis, pode-se montar uma série infinita destas, a qual será uma solução precisa para a equação de Schrödinger. No entanto, este processo é impraticável devido ao enorme esforço computacional requerido para o cálculo de sistemas eletrônicos extensos (mais de 10 elétrons).



Uma maneira alternativa de resolver o problema para a Hamiltoniana (2.1) é por intermédio de um método variacional que emprega a teoria do funcional densidade eletrônica e a aproximação da densidade local, na qual o parâmetro variacional é a densidade de elétrons.

## 2.1 Formulação Geral

Primeiramente desenvolveremos o princípio variacional exato para a energia do estado fundamental, na qual a densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$  é a função variável, seguindo o procedimento de Hohenberg e Kohn[2]. Dentro deste princípio, descreveremos um funcional universal  $\mathcal{F}[\rho(\vec{r})]$ , o qual se aplica a todos os sistemas eletrônicos no seu estado fundamental não importando qual seja o potencial externo.

### 2.1.1 A Densidade Eletrônica como Variável Básica

Consideremos um gás de elétrons contido em uma enorme caixa e movendo-se sob influência de um potencial externo  $v(\vec{r})$  e da repulsão coulombiana mútua. O Hamiltoniano para este sistema (em unidades atômicas de Hartree) assume a seguinte forma:

$$H = T + V + U, \quad (2.10)$$

onde

$$T \equiv \frac{1}{2} \int \nabla \psi^*(\vec{r}) \nabla \psi(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (2.11)$$

$$V \equiv \int v(\vec{r}) \psi^*(\vec{r}) \psi(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.12)$$

e

$$U = \frac{1}{2} \int \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \psi^*(\vec{r}) \psi^*(\vec{r}') \psi(\vec{r}') \psi(\vec{r}) d\vec{r} d\vec{r}' . \quad (2.13)$$

A densidade eletrônica de um estado fundamental  $\Phi$  (não degenerado), é

$$\rho(\vec{r}) \equiv \langle \Phi | \psi^*(\vec{r}) \psi(\vec{r}) | \Phi \rangle , \quad (2.14)$$

que é um funcional de  $v(\vec{r})$ .

Pode-se mostrar, por redução ao absurdo, que  $v(\vec{r})$  é um único funcional de  $\rho(\vec{r})$ , a menos de uma constante aditiva[2]. Para isso, considere que outro potencial  $v(\vec{r}')$ , com estado fundamental  $\Phi'$ , tenha a mesma densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$ . Assim, a menos que  $v'(\vec{r}) - v(\vec{r}) = \text{const.}$ ,  $\Phi'$  não pode ser igual a  $\Phi$ , haja visto que eles satisfazem diferentes equações de Schrödinger. Portanto, se denotarmos o Hamiltoniano e a energia do estado fundamental associado com  $\Phi$  e  $\Phi'$  por  $H$ ,  $H'$  e  $E$  e  $E'$  respectivamente, teremos, por intermédio da propriedade de mínimo do estado fundamental

$$E' = \langle \Phi' | H' | \Phi' \rangle < \langle \Phi | H' | \Phi \rangle = \langle \Phi | H + V' - V | \Phi \rangle , \quad (2.15)$$

a fim de que

$$E < E' + \int [v'(\vec{r}) - v(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d\vec{r} . \quad (2.16)$$

Trocando as quantidades "com linhas" pelas "sem linhas" obtém-se:

$$E' < E + \int [v(\vec{r}) - v'(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d\vec{r} . \quad (2.17)$$

Somando-se as expressões (2.16) e (2.17) chega-se a inconsistência

$$E + E' < E + E' . \quad (2.18)$$

Logo  $v(\vec{r})$  é (a menos de uma constante) um único funcional de  $\rho(\vec{r})$ . Desde que  $v(\vec{r})$  fixa  $H$ , vemos que o estado fundamental completo para muitas partículas é um funcional de  $\rho(\vec{r})$ .



## 2.1.2 O Princípio Variacional

Pode-se definir um funcional universal da densidade eletrônica [2] como

$$\mathcal{F}[\rho(\vec{r})] \equiv \langle \Phi | T + U | \Phi \rangle \quad (2.19)$$

válido para qualquer número de partículas  $N$  e para qualquer potencial externo.

Fazendo-se uso da definição (2.17), para um dado potencial  $v(\vec{r})$ , pode-se definir um funcional para a energia dado por[2]

$$E_v[\rho] \equiv \int v(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + \mathcal{F}[\rho]. \quad (2.20)$$

Aqui para o valor exato de  $\rho(\vec{r})$ ,  $E_v[\rho]$  é igual a energia do estado fundamental  $E$ .

Hohenberg e Kohn demonstraram isso assumindo que as funções admissíveis são restritas pela condição

$$N[\rho] \equiv \int \rho(\vec{r})d\vec{r} = N \quad (2.21)$$

onde  $N$  é o número de partículas do sistema. O funcional de energia para o estado  $\Phi'$  é dado por

$$\epsilon_v[\Phi'] \equiv \langle \Phi' | V | \Phi' \rangle + \langle \Phi' | T + U | \Phi' \rangle \quad (2.22)$$

e tem um mínimo no estado fundamental correto  $\Phi$ , relativo as variações arbitrárias de  $\Phi'$ , na qual o número de partículas é mantido constante. Em particular, toma-se  $\Phi'$  como sendo o estado fundamental associado com um potencial externo  $v(\vec{r}')$ . Então, através das equações (2.22) e (2.19),

$$\epsilon_v[\Phi'] = \int v(\vec{r})\rho'(\vec{r})d\vec{r} + \mathcal{F}[\rho'] > \epsilon_v[\Phi] = \int v(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + \mathcal{F}[\rho]. \quad (2.23)$$

Assim, a propriedade de mínimo da eq. (2.20) fica estabelecida com relação a todas as funções densidade  $\rho'(\vec{r})$  legata a algum outro potencial externo  $v(\vec{r}')$ .

A maior parte dos problemas de muitos elétrons está associada com a determinação do funcional universal  $\mathcal{F}[\rho]$ .

### 2.1.3 Transformação do Funcional $\mathcal{F}[\rho]$

Devido ao longo alcance da interação coulombiana, é conveniente separar a energia coulombiana em  $\mathcal{F}[\rho]$  e escrever:

$$\mathcal{F}[\rho] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + \mathcal{G}[\rho], \quad (2.24)$$

onde  $\mathcal{G}[\rho]$  define um funcional universal como  $\mathcal{F}[\rho]$ . A eq. (2.20) pode ser reescrita como

$$E_v[\rho] = \int v(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + \mathcal{G}[\rho]. \quad (2.25)$$

Utilizando-se as eq. (2.19) e (2.24) pode-se escrever

$$\mathcal{G}[\rho] = \frac{1}{2} \int \nabla_{\vec{r}} \nabla_{\vec{r}'} \rho_1(\vec{r}, \vec{r}') |_{\vec{r}=\vec{r}'} d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \frac{C_2(\vec{r}, \vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}', \quad (2.26)$$

onde  $\rho_1(\vec{r}, \vec{r}')$  é a matriz densidade para uma partícula e  $C_2(\vec{r}, \vec{r}')$  é a função correlação definida em termos da matriz para uma e duas partículas [2]

$$C_2(\vec{r}, \vec{r}') = \rho_2(\vec{r}, \vec{r}'; \vec{r}, \vec{r}') - \rho_1(\vec{r}, \vec{r}')\rho_2(\vec{r}, \vec{r}'), \quad (2.27)$$

sendo que, se  $\rho_1$  depende apenas de  $\vec{r}$ ,

$$\rho_1(\vec{r}, \vec{r}) = \rho(\vec{r}). \quad (2.28)$$

Da eq. (2.26) pode-se definir um funcional densidade de energia [2]

$$g_r[\rho] = \frac{1}{2} \nabla_{\vec{r}} \nabla_{\vec{r}'} \rho_1(\vec{r}, \vec{r}') |_{\vec{r}=\vec{r}'} + \frac{1}{2} \int \frac{C_2((\vec{r} - \vec{r}')/2; (\vec{r} + \vec{r}')/2)}{|\vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (2.29)$$

tal que

$$\mathcal{G}[\rho] = \int g_r[\rho] d\vec{r}. \quad (2.30)$$

De fato  $\mathcal{G}[\rho]$  é um funcional de  $\rho$  pois  $\Phi$ ,  $\rho_1$  e  $\rho_2$  também são .

## 2.2 O Estado Fundamental

Apresentaremos nesta seção a derivação de Kohn e Sham para dois conjuntos alternativos de equações [eqs. (2.37) e (2.41)] (também conhecidas como *equações de Kohn e Sham*) análogas respectivamente às equações convencionais de Hartree e de Hartree-Fock. Embora elas também incluam efeitos de correlação, não apresentam maiores dificuldades na sua resolução.

### 2.2.1 O Potencial Efetivo Local

Como mostramos anteriormente a energia do estado fundamental de um gás de elétrons não homogêneo em um potencial estático  $v(\vec{r})$  era descrita na forma da eq. (2.25). Essa expressão, além do mais, é um mínimo para a função densidade correta  $\rho(\vec{r})$ . Uma aproximação para  $\mathcal{G}[\rho]$  que nos leva a um esquema análogo ao método de Hartree, a qual contém a maior parte dos efeitos de correlação e troca, pode ser escrita como:[3]

$$\mathcal{G}[\rho] \equiv T_s[\rho] + E_{xc}[\rho], \quad (2.31)$$

onde  $T_s[\rho]$  é a energia cinética de um sistema de elétrons não interagentes com densidade  $\rho(\vec{r})$ , e  $E_{xc}[\rho]$  é por definição a energia de correlação e troca de um sistema interagente com

densidade  $\rho(\vec{r})$ . Naturalmente, para um  $\rho(\vec{r})$  arbitrário, pode-se dar uma expressão exata nada simples para  $E_{xc}[\rho]$ . Contudo, se  $\rho(\vec{r})$  varia lentamente, pode-se escrever[3]

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) d\vec{r}, \quad (2.32)$$

onde  $\epsilon_{xc}(\rho(\vec{r}))$  é a energia de correlação e troca por elétron de um gás de elétrons com densidade  $\rho$ . Essa aproximação consiste em assumir que (2.32) constitui uma representação adequada dos efeitos de correlação e troca. Consideramos  $\epsilon_{xc}(\rho(\vec{r}))$  já conhecido das teorias do gás de elétrons homogêneo[3].

Das propriedades estacionárias da eq. (2.25), sujeita a condição

$$\int \delta\rho(\vec{r}) d\vec{r} = 0, \quad (2.33)$$

obtem-se a equação

$$\int \delta\rho(\vec{r}) \left\{ \varphi(\vec{r}) + \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta\rho(\vec{r})} + \mu_{xc}(\rho(\vec{r})) \right\} d\vec{r} = 0, \quad (2.34)$$

onde

$$\varphi(\vec{r}) = v(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}', \quad (2.35)$$

e

$$\mu_{xc}(\rho) = \frac{d(\rho\epsilon_{xc}(\rho))}{d\rho} \quad (2.36)$$

é a contribuição da correlação e troca para o potencial químico de um gás de densidade  $\rho$ .

As eqs. (2.33) e (2.34) são obtidas quando se aplica a teoria da seção 1 para um sistema de elétrons não interagentes, movendo-se em um dado potencial  $\rho(\vec{r}) + \mu_{xc}(\rho(\vec{r}))$ . Portanto para um dado  $\varphi$  e  $\mu$ , temos um  $\rho(\vec{r})$  que satisfaz essas equações simplesmente resolvendo-se a equação de Schrödinger para uma partícula:

$$\left\{ -\frac{1}{2}\nabla^2 + [\varphi(\vec{r}) + \mu_{xc}(\rho(\vec{r}))] \right\} \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}), \quad (2.37)$$

tomando

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i^N |\psi_i(\vec{r})|^2, \quad (2.38)$$

onde  $N$  é o número de elétrons.

As eqs. (2.35)-(2.38) têm soluções autoconsistentes: primeiramente assumindo um  $\rho(\vec{r})$ . Em seguida constroem-se  $\varphi(\vec{r})$  com (2.35) e  $\mu_{xc}$  da (2.36) e encontra-se um novo  $\rho(\vec{r})$  das eqs. (2.37) e (2.38). A energia é dada por[3]

$$E = \sum_i^N \epsilon_i - \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + \int \rho(\vec{r})[\epsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) - \mu_{xc}(\rho(\vec{r}))] d\vec{r}. \quad (2.39)$$

## 2.2.2 Potencial Efetivo Não-Local

Ao contrário do procedimento tipo Hartree discutido acima é também possível obter-se um esquema que inclua exatamente efeitos de troca. Podemos escrever, no lugar da eq. (2.32),

$$E_{xc}[\rho] = E_x[\rho] + \int \rho(\vec{r})\epsilon_c(\rho(\vec{r}))d\vec{r}, \quad (2.40)$$

onde  $E_x[\rho]$  é a energia de troca de um sistema Hartree-Fock de densidade  $\rho(\vec{r})$ , e  $\epsilon_c(\rho)$  é a energia de correlação por partículas de um gás de elétrons homogêneo. Aplicando-se essa condição inicial em conjunto com a eq. (2.31) chega-se ao seguinte sistema de equações [3]:

$$\left\{-\frac{1}{2}\nabla^2 + \varphi(\vec{r}) + \mu_c(\vec{r})\right\}\psi_i(\vec{r}) - \int \frac{\rho_1(\vec{r}, \vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}\psi_i(\vec{r}')d\vec{r}' = \epsilon_i\psi_i(\vec{r}), \quad (2.41)$$

onde

$$\mu_c = \frac{d(\rho\epsilon_c)}{d\rho}, \quad (2.42)$$

e

$$\rho_1(\vec{r}, \vec{r}') = \sum_{j=1}^N \psi_j(\vec{r}) \psi_j^*(\vec{r}'). \quad (2.43)$$

$\varphi(\vec{r})$  e  $\rho(\vec{r})$  são definidos como anteriormente, eqs. (2.35) e (2.38). A energia agora é

$$\begin{aligned} E = \sum_{i=1}^N \epsilon_i &- \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' \\ &+ \frac{1}{2} \int \frac{\rho_1(\vec{r}, \vec{r}')\rho_1(\vec{r}', \vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' \\ &+ \int \rho(\vec{r}) \{ \epsilon_c(\rho(\vec{r})) - \mu_c(\rho(\vec{r})) \} d\vec{r}. \end{aligned} \quad (2.44)$$

Esse procedimento pode ser considerado como um método de Hartree-Fock corrigido para efeitos de correlação. Ele não é mais complicado do que o método de Hartree-Fock não corrigido, mas por causa do operador não local aparecendo na eq. (2.41), é muito mais complicado do que o método descrito anteriormente. Visto que, no mínimo os efeitos de troca são agora tratados exatamente, nós devemos esperar, em geral, resultados mais precisos do que aqueles obtidos pelo método descrito na subseção anterior. Em particular, próximo da superfície de um átomo o potencial efetivo agora é corretamente  $(-1/r)$  enquanto no método descrito na subseção anterior, ele se aproxima de zero muito rapidamente. Mesmo aqui, contudo, os efeitos de correlação não são corretamente descritos próximo à superfície.

## 2.3 A teoria da Densidade Local com Polarização de Spin

Como vimos nas seções anteriores, Hohenberg e Kohn desenvolveram sua teoria para a densidade local para um estado fundamental não degenerado, baseados em dois teoremas fundamentais: *i*) a função do estado fundamental é um funcional único da densidade de carga; *ii*) existe um funcional energia do estado fundamental que é estacionário com relação a variação na densidade de carga.

Esses resultados foram generalizados por von Barth-Hedin para o caso dependente de spin trocando o potencial escalar externo  $v(\vec{r})$  por um potencial dependente do spin  $\omega_{\alpha\beta}(\vec{r})$  e a densidade de carga  $\rho(\vec{r})$  pela matriz  $\rho_{\alpha\beta}(\vec{r})$  (os índices  $\alpha$  e  $\beta$  representam uma notação das matrizes de Pauli 2 x 2). Contudo, não é óbvio a correspondência entre  $\omega_{\alpha\beta}(\vec{r})$  e  $\rho_{\alpha\beta}(\vec{r})$  e isso modifica ligeiramente a prova para mostrar a única relação entre o estado fundamental  $|\Phi\rangle$  e  $\rho_{\alpha\beta}(\vec{r})$ .

Considerando um Hamiltoniano escrito na segunda quantização

$$\begin{aligned}
 H &= \sum_{\alpha} \int \psi_{\alpha}^{\dagger}(\vec{r}) \left[ \frac{p^2}{2m} \right] \psi_{\alpha}(\vec{r}) d\vec{r} \\
 &+ \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \int \psi_{\alpha}^{\dagger}(\vec{r}) \psi_{\beta}^{\dagger}(\vec{r}') u(\vec{r} - \vec{r}') \psi_{\beta}(\vec{r}') \psi_{\alpha}(\vec{r}) d\vec{r} d\vec{r}' \\
 &+ \sum_{\alpha, \beta} \int \psi_{\alpha}^{\dagger}(\vec{r}) \omega_{\alpha\beta}(\vec{r}) \psi_{\beta}(\vec{r}) d\vec{r}
 \end{aligned} \tag{2.45}$$

onde

$$u(\vec{r} - \vec{r}') = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r} - \vec{r}'|} \tag{2.46}$$

é o potencial coulombiano e  $\omega_{\alpha\beta}(\vec{r})$  é uma matriz hermitiana 2 x 2, o valor esperado de  $H$

no estado fundamental é

$$E = T + V + \sum_{\alpha, \beta} \int \omega_{\alpha\beta}(\vec{r}) \rho_{\alpha\beta}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.47)$$

onde  $T$  e  $V$  são os valores esperados da energia cinética e potencial, respectivamente [4].

$\rho_{\alpha\beta}(\vec{r})$  é definido como a matriz densidade

$$\rho_{\alpha\beta}(\vec{r}) = \langle \Phi | \psi_{\beta}^{\dagger}(\vec{r}) \psi_{\alpha}(\vec{r}) | \Phi \rangle \quad (2.48)$$

que é uma matriz hermitiana como  $\omega_{\alpha\beta}(\vec{r})$ .

Suponhamos que existam dois estados fundamentais diferentes  $|\Phi\rangle$  e  $|\Phi'\rangle$ , correspondendo aos hamiltonianos  $H$  e  $H'$  e os potenciais  $v$  e  $v'$  na eq. (2.45), na qual ambos dão a mesma matriz densidade  $\rho_{\alpha\beta}$ [4]. Devido a não degenerescência assumida do estado fundamental e a propriedade de mínimo do valor esperado do Hamiltoniano com relação as variações das autofunções temos a desigualdade rigorosa

$$\langle \Phi | H | \Phi \rangle < \langle \Phi' | H | \Phi' \rangle = \langle \Phi' | H' | \Phi' \rangle + \langle \Phi' | H - H' | \Phi' \rangle, \quad (2.49)$$

ou

$$E < E' + \sum_{\alpha, \beta} \int \{ \omega_{\alpha\beta}(\vec{r}) - \omega'_{\alpha\beta}(\vec{r}) \} \rho_{\alpha\beta}(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (2.50)$$

Trocando agora os termos "com linhas" por "sem linhas" e vice-versa (lembrando que  $\rho'_{\alpha\beta} = \rho_{\alpha\beta}$ ) teremos

$$E' < E + \sum_{\alpha, \beta} \int \{ \omega'_{\alpha\beta}(\vec{r}) - \omega_{\alpha\beta}(\vec{r}) \} \rho_{\alpha\beta}(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (2.51)$$

Adicionando (2.50) a (2.51), temos

$$E + E' < E + E'. \quad (2.52)$$



Isso é impossível e assim a suposição inicial de que  $|\Phi\rangle$  e  $|\Phi'\rangle$  são diferentes é falsa. Mostra-se assim que o estado fundamental e portanto todas as suas propriedades como a energia total e a função de onda para uma partícula, são funcionais da matriz densidade  $\rho_{\alpha\beta}$  [4].

A prova de que  $E$  dado pela equação (2.47) é estacionário com relação a variação em  $\rho_{\alpha\beta}$  sobre a condição que o número de elétrons é conservado

$$N = \sum_{\alpha} \int \rho_{\alpha\alpha}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.53)$$

segue precisamente como na seção anterior. Uma mudança em  $\rho_{\alpha\beta}$  da matriz densidade correta corresponde a uma mudança na autofunção da função estado correta, e assim, pelo princípio variacional, a uma energia mais alta.

### 2.3.1 Generalização da Teoria de Kohn e Sham

Seguindo o desenvolvimento de Kohn e Sham[4], von Barth-Hedin usaram a propriedade de mínimo do funcional (2.47) com a condição subsidiária (2.53) para determinar a matriz densidade  $\rho_{\alpha\beta}(\vec{r})$  correspondendo ao potencial  $\omega_{\alpha\beta}(\vec{r})$ . Isso dá as equações

$$\omega_{\alpha\beta}(\vec{r}) + \sum_{\gamma} \int \rho_{\gamma\gamma}(\vec{r}') u(\vec{r} - \vec{r}') d\vec{r}' \delta_{\alpha\beta} + \frac{\delta T_0}{\delta \rho_{\alpha\beta}(\vec{r})} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho_{\alpha\beta}(\vec{r})} = \lambda \delta_{\alpha\beta}. \quad (2.54)$$

Aqui  $T_0$  é o funcional energia cinética para um sistema de férmions não interagentes e  $E_{xc}$  é definido da relação  $T + V = T_0 + V_c + E_{xc}$ , onde  $V_c$  é a energia de Coulomb clássica. A constante  $\lambda$  é o parâmetro associado de Lagrange. Notando a similaridade entre a eq. (2.54) e a correspondente equação para o caso não interagente pode-se obter a matriz densidade resolvendo o sistema acoplado de equações de Schrödinger para uma partícula, a saber:

$$\sum_{\beta} \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \delta_{\alpha\beta} + \sum_{\gamma} \int \rho_{\gamma\gamma}(\vec{r}') u(\vec{r} - \vec{r}') d\vec{r}' \delta_{\alpha\beta} + \omega_{\alpha\beta}(\vec{r}) + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho_{\alpha\beta}(\vec{r})} \right) \phi_{\beta}^{(i)}(\vec{r}) = E^{(i)} \phi_{\alpha}^{(i)}(\vec{r}) \quad (2.55)$$

e, somando até o nível de Fermi, ficamos com

$$\rho_{\alpha\beta}(\vec{r}) = \sum_{E^{(i)} < E_F} \phi_{\alpha}^{(i)}(\vec{r}) \phi_{\beta}^{(i)*}(\vec{r}). \quad (2.56)$$

Temos agora perfeitamente bem definido um procedimento exato para calcular a matriz se conhecermos apenas o funcional  $E_{xc}[\rho_{\alpha\beta}(\vec{r})]$  ou o potencial de correlação e troca  $\epsilon_{xc}^{\alpha\beta}(\vec{r})$  definido por

$$\epsilon_{xc}^{\alpha\beta}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho_{\alpha\beta}(\vec{r})}. \quad (2.57)$$

Para obter uma aproximação razoável para  $E_{xc}$  pode-se considerar o potencial externo como variando lentamente e então dividir o sistema eletrônico em pequenas caixas[4]. Em cada caixa os elétrons podem então ser considerados como um gás de elétrons homogêneo de spins polarizados com densidades spin-up e spin-down,  $\rho^{(+)}(\vec{r})$  e  $\rho^{(-)}(\vec{r})$ , dadas pelos autovalores da matriz densidade  $\rho_{\alpha\beta}(\vec{r})$ . Se  $\epsilon_{xc}(\rho^{(+)}, \rho^{(-)})$  é a energia de correlação e troca por partícula de um gás de elétrons de spin polarizado, temos para o sistema eletrônico (no limite da densidade variando lentamente)

$$E_{xc}\{\rho_{\alpha\beta}(\vec{r})\} = \int \{\rho^{(+)}(\vec{r}) + \rho^{(-)}(\vec{r})\} \epsilon_{xc}(\rho^{(+)}, \rho^{(-)}) d\vec{r}. \quad (2.58)$$

Escolhendo um sistema de coordenadas local com o eixo-z ao longo da direção de spin local  $\sum_{\alpha\beta} \sigma_{\alpha\beta} \rho_{\alpha\beta}(\vec{r})$ , obtemos por uso das eqs. (2.57) e (2.58)

$$\epsilon_{xc}^{(\alpha)}(\vec{r}) = \frac{\delta}{\delta \rho^{(\alpha)}} \{(\rho^{(+)}(\vec{r}) + \rho^{(-)}(\vec{r})) \epsilon_{xc}(\rho^{(+)}, \rho^{(-)})\}. \quad (2.59)$$

## 2.4 A Parametrização da Energia de Correlação e Troca de Von Barth e Hedin

Diferentes formas para o potencial de correlação e troca,  $V_{xc}(\vec{r})$  podem ser obtidas, por este formalismo, de acordo com as diferentes formas tomadas para a aproximação da energia  $\epsilon_{xc}$ . Em nosso trabalho empregamos a forma do potencial de von Barth-Hedin, que apresentamos a seguir.

Começamos pela definições de  $\mu_c$  e  $\mu_x$  (obtidas através da parametrização de resultados obtidos por von Barth e Hedin para a energia de correlação  $\epsilon_c$  para diferentes  $r_s$  e polarizações de spins  $x$ ), como sendo a contribuição do potencial químico de correlação e troca respectivamente

$$\begin{aligned}\mu_c &= \epsilon_c - \frac{r_s}{3} \frac{\partial \epsilon_c}{\partial r_s} \\ \mu_x &= \epsilon_x - \frac{r_s}{3} \frac{\partial \epsilon_x}{\partial r_s}\end{aligned}\quad (2.60)$$

onde  $\epsilon_x$  é a contribuição ordinária de Hartree-Fock dada por

$$\epsilon_x = -6 \left( \frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \frac{1}{\rho} (\rho^{(+)}{}^{4/3} + \rho^{(-)}{}^{4/3}) \quad (Ryd), \quad (2.61)$$

onde  $\rho$  é a densidade total ( $\rho = \rho^{(+)} + \rho^{(-)}$ ). Portanto, com auxílio das eqs. (2.60) e (2.61), podemos reescrever

$$\mu_x^P = \gamma (\epsilon_x^F - \epsilon_x^P), \quad (2.62)$$

onde  $\gamma = \frac{4}{3}a/(1-a)$  e  $a = 2^{-\frac{1}{3}}$ . Os índices  $P$  significam estado paramagnético,  $x = 1/2$ , e os índices  $F$  significam estado ferromagnético,  $x = 0$ . Se definirmos a função  $f(x)$  por

$$f(x) = (1-a)^{-1} \{ x^{\frac{4}{3}} + (1-x^{\frac{4}{3}}) - a \}, \quad (2.63)$$

podemos reescrever a energia de troca  $\epsilon_x$ , dada pela eq. (2.61), na forma

$$\epsilon_x = \epsilon_x^P + \gamma^{-1} \mu_x^P f(x). \quad (2.64)$$

De maneira análoga podemos expressar a energia de correlação [4]

$$\epsilon_c = \epsilon_c^P + \gamma^{-1} \nu_c f(x), \quad (2.65)$$

onde a quantidade  $\nu_c$  é definida por

$$\nu_c = \gamma(\epsilon_c^F - \epsilon_c^P). \quad (2.66)$$

De acordo com as eqs. (2.61) e (2.60) a dependência em  $r_s$  das quantidades  $\epsilon_x^P$  e  $\mu_x^P$  é dada por

$$\epsilon_x^P(r_s) = -\frac{\epsilon_x^0}{r_s} \quad (2.67)$$

e

$$\mu_x^P(r_s) = \frac{4}{3} \epsilon_x^P(r_s), \quad (2.68)$$

onde

$$\epsilon_x^0 = \frac{3}{2\pi\alpha_0} \approx 0,9163 \quad (Ryd). \quad (2.69)$$

Já a dependência das quantidades  $\epsilon_x^P$  e  $\epsilon_c^P$  em  $r_s$  pode ser representada, por meio das mesmas expressões analíticas usadas por Hedin e Lundqvist (1971)[5], como

$$\begin{aligned} \epsilon_c^P(r_s) &= -c^P F\left(\frac{r_s}{r^P}\right), \\ \epsilon_c^F(r_s) &= -c^F F\left(\frac{r_s}{r^F}\right), \end{aligned} \quad (2.70)$$

onde

$$F(z) = (1 + z^3) \ln\left(1 + \frac{1}{z}\right) + \frac{z}{2} - z^2 - \frac{1}{3}, \quad (2.71)$$

e

$$\begin{aligned}
c^P &= 0,0504, \\
c^F &= 0,0254, \\
r^P &= 30, \\
r^F &= 75.
\end{aligned}
\tag{2.72}$$

Nota-se que, de acordo com as eqs. (2.60) e (2.70)

$$\begin{aligned}
\mu_c^P(r_s) &= -c^P \ln\left(1 + \frac{r^P}{r^s}\right), \\
\mu_c^F(r_s) &= -c^F \ln\left(1 + \frac{r^F}{r^s}\right).
\end{aligned}
\tag{2.73}$$

Os parâmetros  $c^P, c^F, r^P$  e  $r^F$  obedecem, dentro de uma precisão de 1%, as relações de escalonamento

$$\begin{aligned}
c^F &= \frac{1}{2}c^P, \\
r^F &= 2^{\frac{4}{3}}r^P,
\end{aligned}
\tag{2.74}$$

apropriadas à aproximação de fase aleatória (Hedin, 1965 [4]).

Neste estágio, pode-se dizer que é bastante fácil aplicar estes resultados para tratamentos mais sofisticados se assumirmos a dependência da polarização da forma da eq. (2.65) para os casos de correlação. Devemos para isso inserir os valores corretos para  $\epsilon_c^P$  e  $\epsilon_c^F$  na eq. (2.65). Desde que a dependência de  $\epsilon_c$  na variável  $x$  seja bastante fraca, tal procedimento deverá dar uma interpolação razoável entre os resultados ferromagnéticos e paramagnéticos.

No próximo capítulo apresentamos o desenvolvimento formal do método variacional discreto (DVM), onde veremos a utilização desta notável teoria do funcional densidade e da aproximação da densidade local.

# CAPÍTULO 3

## O Método Variacional Discreto - DVM

O método variacional discreto de primeiros princípios (DVM) foi originalmente proposto por Ellis e Painter [6, 7, 8] para o estudo de bandas de energia e densidade de carga em sólidos. Posteriormente, o método foi modificado para cálculos em aglomerados moleculares.

No DVM não há restrição quanto à forma do conjunto de base, e esta é uma das suas vantagens. Este método incorpora a teoria de Hartree-Fock-Slater[9, 10, 11] e a combinação linear de orbitais atômicos (LCAO)[1] na construção dos orbitais moleculares e utiliza a aproximação de carga autoconsistente (SCC).

### 3.1 O Modelo Hartree-Fock-Slater

A Hamiltoniana monoelétrica não relativística para a molécula é (em unidades atômicas de Hartree)

$$h = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V(r), \quad (3.1)$$

onde  $V(r)$  é o potencial molecular, que é uma soma das contribuições nucleares e eletrônicas mais os termos de correlação e troca

$$V(\vec{r}) = -\sum_i \frac{Z_i}{|\vec{r} - \vec{R}_i|} + \int \frac{\rho(\vec{r}')d\vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + V_{xc}(\vec{r}). \quad (3.2)$$

As autofunções moleculares são expandidas em termos das funções de base  $\chi_j^n(\vec{r})$  (orbitais de simetria) como no método LCAO-MO[1]

$$\psi_i^n(\vec{r}) = \sum_j \chi_j^n(\vec{r})C_{ji}^n, \quad (3.3)$$

na qual os coeficientes  $C_{ji}^n$  são parâmetros determinados variacionalmente e os orbitais de simetria  $\chi_j^n(\vec{r})$  são combinações lineares de orbitais atômicos localizados nos diferentes átomos da molécula; dadas por:

$$\chi_j^n = \sum_{\mu m} P_{\mu m}^{nj\ell} R_{nl}(r_\mu) Y_{\ell m}(r_\mu), \quad (3.4)$$

sendo  $R_n(r_\mu)$  as funções de onda atômicas radiais, obtidas numericamente num procedimento auto-consistente (SCF). O produto destas funções com os harmônicos esféricos  $Y_{\ell m}(r_\mu)$  constitui o chamado orbital um-sítio (SSO)[12], centrado no  $\mu$ -ésimo núcleo. Os  $P_{\mu m}^{nj\ell}$  são coeficientes de simetrização obtidos através dos operadores de projeção da teoria de grupos.

Em geral, encontra-se o espectro de autovalores  $\varepsilon_i$  e as funções de onda aproximadas  $\psi_i$  pela resolução da equação secular que resulta da aplicação do procedimento variacional de Rayleigh-Ritz (RR)[13], obtendo assim limites superiores aos autovalores exatos de  $H\psi_i = \varepsilon_i\psi_i$  ao minimizar o valor esperado do operador  $(H - \varepsilon_i)$  com relação aos coeficientes  $C_{ij}$ . A propriedade de limite superior é obtida definindo os valores esperados  $\langle \psi_i | H - \varepsilon_i | \psi_j \rangle$  como integrais no domínio espacial. As equações variacionais lineares são obtidas de

$$\langle \psi_i | H - \varepsilon | \psi_j \rangle = \sum_{m,n} C_{mi}^* \langle \psi_m | H - \varepsilon | \psi_n \rangle C_{mj}, \quad (3.5)$$

e exigindo que

$$\frac{\partial \langle \psi_i | H - \varepsilon_i | \psi_j \rangle}{\partial C_{pq}} = 0. \quad (3.6)$$

A resolução das integrais que surgem deste procedimento é algo proibitivo considerando-se sistemas com muitos átomos. Por esta razão, Ellis e Painter adotaram uma outra aproximação que consiste em modificar o procedimento variacional de Rayleigh-Ritz numa variante que redefine o valor esperado  $\langle \chi_i | O | \chi_j \rangle$  como uma soma ponderada dos valores do integrando determinada por uma regra de amostragem discreta

$$\langle \chi_i | O | \chi_j \rangle = \sum_{m=1}^n \omega(\vec{r}) \chi_i^*(r_m) O(\vec{r}_m) \chi_j(r_m). \quad (3.7)$$

Escolhendo adequadamente as funções peso  $\omega(\vec{r}_m)$ , a soma converge para uma integral aumentando o número de pontos. Tal procedimento assemelha-se a uma regra de integração numérica internamente consistente. Perdemos assim o limite superior de antes (RR), mas ficamos livres dos erros introduzidos na avaliação aproximada dos elementos de matriz das integrais de multicentros.

O erro para o problema do autovalor é definido para qualquer ponto  $\vec{r}$  do



espaço, como sendo

$$d_i(\vec{r}) = (H - \varepsilon_i)\psi_i(\vec{r}), \quad (3.8)$$

e assim se estabelecem critérios para a exatidão da expansão (3.3) definindo e minimizando funcionais-erro apropriados. Ellis e Painter, para a minimização do erro médio ponderado, definiram funcionais-erro dados por

$$\Delta_{ij} = \langle \psi_i | H - \varepsilon | \psi_j \rangle = \sum_k \omega(\vec{r}_k) \psi_i^*(\vec{r}_k) (H - \varepsilon_i) \psi_j(\vec{r}_k) \quad (3.9)$$

onde  $\omega(\vec{r}_k)$  é uma função pêso e a soma estende-se sobre um conjunto discreto de pontos  $\vec{r}_k$ . Procura-se, então, o mínimo do funcional com relação a variações das autofunções  $\psi_i(\vec{r}_k)$  requerendo que

$$\frac{\partial \Delta_{ij}}{\partial C_{pq}} = 0. \quad (3.10)$$

A partir deste procedimento chegamos a seguinte equação secular

$$\tilde{H}\tilde{C} = \tilde{E}\tilde{S}\tilde{C}, \quad (3.11)$$

onde os elementos das matrizes  $H$  e  $S$  são dados por

$$H_{ij} = \langle \chi_i | H | \chi_j \rangle \quad e, \quad (3.12)$$

$$S_{ij} = \langle \chi_i | \chi_j \rangle. \quad (3.13)$$

Uma característica do DVM é que estes elementos de matriz são avaliados por somas ponderadas de integrandos, determinadas por uma distribuição de pontos discreta, distribuição esta, de acordo com alguma função de amostragem. Assim, podemos definir os elementos  $H_{ij}$  e  $S_{ij}$  como

$$H_{ij} = \sum_k \omega(\vec{r}_k) \chi_i^*(\vec{r}_k) H \chi_j(\vec{r}_k) \quad (3.14)$$

$$S_{ij} = \sum_k \omega(\vec{r}_k) \chi_i^*(\vec{r}_k) \chi_j(\vec{r}_k), \quad (3.15)$$

em que  $\vec{r}_k$  é um dos  $N$  pontos da amostra em um espaço real tridimensional e  $\omega(\vec{r}_k)$  é a função pêso apropriada para tal ponto.

Embora o DVM não exija que a soma puntual expresse uma aproximação para integrais, existe nele uma relação íntima com o esquema de integração numérica. Desta forma, os cálculos necessários para os valores das integrais que aparecem nas equações seculares podem ser efetuados usando-se uma integração numérica, onde os pontos e os pêsos necessários para a integração são obtidos utilizando-se o método Diophantine de integração, desenvolvido para cálculos numéricos de integrais multidimensionais por Haselgrove[14], e adotado por Ellis [15] e Conroy [16] para obter a solução da equação de Schrödinger. Neste método, uma integral do tipo

$$I = \int dx_1 \cdots dx_n F(\vec{r}), \quad (3.16)$$

que converge mais rapidamente que  $M^{-k}$ ,  $k \geq 1$ , pode ser expressa através de uma soma do tipo

$$S_1 = M^{-1} \sum_{m=1}^M F(\vec{r}_m), \quad (3.17)$$

para um certo conjunto de pontos da amostra  $\vec{r}_m$ . No trabalho de Haselgrove [14] temos que os pontos da amostra são dados por

$$\vec{r}_m = m\vec{\alpha} - \text{int}(m\vec{\alpha}). \quad (3.18)$$

Aqui  $\vec{\alpha} = (\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n)$  é um vetor cujas componentes  $\alpha_i$  são números irracionais linearmente independentes. O método então é chamado integração de Diophantine “aberta”, na qual  $M$  pode ser aumentado indefinidamente. Foi mostrado por Haselgrove[14] que, para este método,  $k = 1$ . Por outro lado, Conroy[16] mostrou que existem vetores  $\vec{\alpha} = \vec{p}/2M$  cujas componentes são frações racionais para  $k \geq 2$ . Este é o método Diophantine “fechado” onde  $M$  é limitado. No DVM utiliza-se o método Diophantine aberto.

Tais regras são aplicadas diretamente a sistemas periódicos (cristalinos). Transformações adicionais são necessárias para sua aplicação a casos atômicos ou moleculares. Uma escolha de coordenadas de integração óbvia consiste em usar as coordenadas esféricas  $(r, \theta, \phi)$ , onde as variáveis angulares são periódicas. Desta forma, podemos encontrar transformações tais que

$$\begin{aligned} 0 \leq r < \infty &\implies 0 \leq \xi < 1, \\ 0 \leq \theta < \pi &\implies 0 \leq \nu < 1, \\ 0 \leq \phi < 2\pi &\implies 0 \leq \tau < 1, \end{aligned} \tag{3.19}$$

as quais podem ser usadas como condições de contorno periódicas e podem ser definidas como

$$\begin{aligned} \xi(r) &= \int_0^r D(\vec{r}) r^2 dr, \\ \theta(\nu) &= \arccos(1 - 2\nu), \\ \phi(\tau) &= 2\pi\tau. \end{aligned} \tag{3.20}$$

Assim as integrais podem ser dadas na forma

$$I = \int F(\vec{r}) r^2 dr \sin \theta d\theta d\phi \tag{3.21}$$

ou

$$I = \int \frac{F(\vec{r})}{D(\vec{r})} D(\vec{r}) r^2 dr \sin \theta d\theta d\phi, \tag{3.22}$$

onde  $D(\vec{r})$  é escolhido de tal forma que a integral seja dada por

$$I = \int G(\xi, \nu, \tau) d\xi d\nu d\tau \tag{3.23}$$

sendo  $G(\xi, \nu, \tau) = F(\vec{r})/D(\vec{r})$ .

Desse modo podemos reescrever a eq.(3.17) como

$$S_1 = M^{-1} \sum_{i=1}^M G(\xi_i, \nu_i, \tau_i) = \sum_{i=1}^M \frac{F(\vec{r}_i)}{MD(\vec{r}_i)}. \quad (3.24)$$

Fazendo  $\omega(\vec{r}_i) = 1/MD(\vec{r}_i)$ , teremos

$$S_1 = \sum_{i=1}^M \omega(\vec{r}_i) F(\vec{r}_i), \quad (3.25)$$

na qual  $\omega(\vec{r}_i)$  é o volume por pontos ao redor de  $\vec{r}_i$ , ou seja, é uma função pêso apropriada para o ponto  $\vec{r}_i$ .

A distribuição dos pontos de integração leva em conta algumas considerações. A densidade volumétrica de pontos será grande onde o integrando é grande ou varia lentamente e será pequena onde o integrando é pequeno ou varia rapidamente. Para a avaliação das matrizes  $H$  e  $S$ , por exemplo, podemos dizer que este critério é satisfeito por uma distribuição de pontos grande próxima ao centro do sistema em questão e vai a zero a uma grande distância do centro. Entre muitas, uma das distribuições que satisfaz esta exigência é uma soma linear de funções tipo Fermi centradas nos núcleos do sistema. Assim

$$D(\vec{r}) = \sum_{\varphi} t_{\varphi} d_{\varphi}(\vec{r}), \quad (3.26)$$

em que

$$d_{\varphi} = A_{\varphi} / \{4\pi r_{\varphi}^2 [1 + e^{\beta_{\varphi}(r_{\varphi} - R_0^{\varphi})}]\}, \quad (3.27)$$

com  $\sum_{\varphi} t_{\varphi} = 1$  e  $A_{\varphi}$  uma constante de normalização tal que

$$\int d_{\varphi}(\vec{r}) d^3\vec{r} = 1. \quad (3.28)$$

As variáveis  $\beta_{\varphi}$  e  $R_0^{\varphi}$  são parâmetros ajustáveis, sendo  $R_0^{\varphi}$  da ordem da metade da distância entre dois núcleos e  $\beta_{\varphi}$  geralmente escolhido próximo de 1.

Desse modo, se  $M$  pontos são distribuídos no espaço conforme a função  $D(\vec{r})$ , a densidade de pontos em torno do ponto  $\vec{r}$  será igual em média, a  $MD(\vec{r})$ . Por outro lado, o volume por pontos em torno de  $\vec{r}$  será  $1/M D(\vec{r})$ , que é a função pêso necessária para o cálculo de  $S_1$  na eq. (3.24).

## 3.2 Aproximação para o Potencial

No DVM, o conjunto das equações de Kohn-Shan[3] monoelétrônicas da teoria do funcional densidade, na aproximação de densidade local (em Hartrees), pode ser escrito como

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_c(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r})\right]\psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\psi_i(\vec{r}) \quad (3.29)$$

onde  $V_c(\vec{r})$  é o potencial coulombiano e o potencial de correlação de Coulomb e troca adotado aqui é o de von Barth-Hedin[17]

$$V_{xc}^\pm = \{\mu_x^p(\rho) + \nu_c(r_s)\}\left(\frac{2\rho^\pm}{\rho}\right)^{1/3} + \{\mu_c^p(r_s) - \nu_c(r_s)\} \quad (3.30)$$

com

$$\rho = \rho^+ + \rho^-,$$

$$\mu_x^p(\rho) = -\left(\frac{3\rho}{\pi}\right)^{1/2},$$

$$\mu_c^p(r_s) = -C_p \ln\left(1 + \frac{r^p}{r_s}\right),$$

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi\rho}\right)^{1/3},$$

$$\nu_c(r_s) = -\frac{4 \times 2^{-1/3}}{3(1 - 2^{-1/3})}(C_F F(r_s/r_F) - C_p F(r_s/r_p))$$

e

$$F(z) = (1 + z^3) \ln(1 + \frac{1}{z}) + \frac{z}{2} - z^2 - \frac{1}{3}, \quad (3.31)$$

onde

$$C_p = 0.225 \text{ u.a.},$$

$$C_F = C_p/2,$$

$$r_p = 21 \text{ e},$$

$$r_F = 2^{4/3} r_p.$$

A densidade de carga é expressa então como

$$\rho(\vec{r}) = \sum_j \psi_j^*(\vec{r}) \psi_j(\vec{r}). \quad (3.32)$$

Para construir os orbitais, precisamos agora escolher uma base apropriada de funções. Como já salientamos, o método DVM, para resolver a equação de Schrödinger monoelétrica, temos a possibilidade de escolher qualquer conjunto de funções de base, o que consiste numa das virtudes deste método. Assim, propõe-se para a descrição dos orbitais atômicos  $\psi_i(\vec{r})$  a forma apresentada na eq. (3.3), onde os orbitais atômicos usados na construção das bases são obtidos numericamente de um procedimento SCF para resolver a eq. de Schrödinger.

A eq. de Schrödinger monoelétrica para um átomo isolado pode ser escrita, na aproximação de troca local, como

$$[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_a(\vec{r})]\psi_{nlm}(\vec{r}) = \epsilon_{nl}\psi_{nlm}(\vec{r}), \quad (3.33)$$

com

$$\psi_{nlm}(\vec{r}) = R_{nl}(\vec{r})Y_{lm}(\vec{r}), \quad (3.34)$$

sendo o potencial esférico  $V_a(\vec{r})$  um funcional do conjunto de orbitais atômicos ocupados, cuja solução autoconsistente pode ser obtida através de cálculos atômicos. Desta forma, a hamiltoniana monoelétrica da eq. (3.34) terá um número finito de estados ligados ocupados, que correspondem à configuração fundamental do átomo isolado. Este conjunto de orbitais atômicos ligados é usado como uma base mínima no cálculo LCAO dos orbitais moleculares. Utilizando-se o esquema SSO(*singe site orbital*)([12], superpõe-se aos potenciais auto-consistentes  $V_a(\vec{r})$  um poço esférico com profundidade e tamanho suficientes para induzir um número apropriado de autofunções localizadas. O poço de potencial para a hamiltoniana com o qual as SSO's centradas no q-ésimo átomo são autofunções de (3.33), tem a forma dada na figura 3.1.

$$V_{ss0}^q = \begin{cases} V_a^q(\vec{r}) + V_E^q, & , r < R_0^q \text{ e } r > R_E^q \\ V_a^q(\vec{r}), & , r < R_0^q \text{ e } r > R_E^q \end{cases}, \quad (3.35)$$

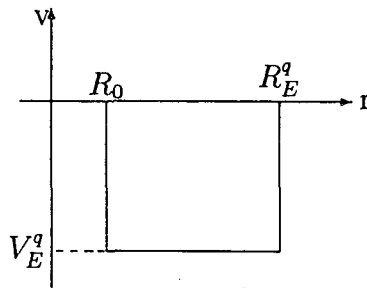


Figura 3.1. Poço de potencial.

Este tipo de poço de potencial, além de induzir autofunções localizadas, pode ser usado para limitar a extensão radial de orbitais atômicos mais difusos, reduzindo desta forma a superposição entre orbitais atômicos centrados em diferentes núcleos.

### 3.3 Análise Populacional dos Orbitais Moleculares

Os orbitais moleculares expandidos em função dos orbitais de simetria, como já vimos, são escritos na forma

$$\psi_i^\eta(\vec{r}) = \sum_{\mu=1}^m \chi_\mu^\eta(\vec{r}) C_{\mu i}^\eta \quad (3.36)$$

onde  $m$  é o número de funções de base e  $\eta$  indica que  $\chi_\mu^\eta$  é um orbital de simetria que se transforma segundo a coluna  $\lambda$  da representação  $k$  do grupo de ponto local da rede, associado a um certo  $(n\ell)$ .

O procedimento do DVM resolve a equação matricial secular

$$\tilde{H}\tilde{C} = \tilde{E}\tilde{S}\tilde{C} \quad (3.37)$$

cuja solução fornece o espectro monoelétrônico e os coeficientes de expansão da eq. (3.34).

Para a aproximação de uma função determinantal de  $M$  elétrons, a densidade de carga é definida por

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^m f_i |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (3.38)$$

onde  $f_i = 0, 1, 2$  é o número de ocupação dos orbitais moleculares. Para obter  $\rho(\vec{r})$  em função dos orbitais de simetria usa-se a expansão variacional da eq. (3.34). Assim

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\mu\nu}^{\eta} \chi_\mu^{\nu*}(\vec{r}) \chi_\nu^\eta(\vec{r}) T_{\mu\nu}^\eta, \quad (3.39)$$



em que

$$T_{\mu\nu}^{\eta} = \sum_{i=1}^m f_i C_{\mu i}^{\eta*} C_{\nu i}^{\eta}, \quad (3.40)$$

sendo que o somatório em  $\eta$  significa uma soma sobre todas as representações do grupo de simetria local do sistema em questão .

Integrando-se a eq. (3.39) segundo o procedimento de Mulliken[18] [19], obtemos

$$N = \int \rho(\vec{r}) d\tau = \sum_{\mu\nu}^{\eta} S_{\mu\nu}^{\eta} T_{\mu\nu}^{\eta}, \quad (3.41)$$

na qual

$$S_{\mu\nu}^{\eta} = \left[ \int \chi_{\mu}^{\eta*}(\vec{r}) \chi_{\nu}^{\eta}(\vec{r}) d\tau \right] \quad (3.42)$$

é a matriz de recobrimento dos orbitais de simetria associados a uma representação irreduzível do grupo, necessária à construção da equação secular.

Fazendo então

$$Q_{\mu\nu}^{\eta} = S_{\mu\nu}^{\eta} T_{\mu\nu}^{\eta}, \quad (3.43)$$

teremos os elementos da matriz de carga, associada a uma representação do grupo, na qual um elemento  $Q_{\mu\nu}^{\eta}$  está associado ao produto  $\chi_{\mu}^{\eta*} \chi_{\nu}^{\eta}$ . Podemos então redefinir  $N$  como sendo:

$$N = \sum_{\mu\nu}^{\eta} Q_{\mu\nu}^{\eta}. \quad (3.44)$$

Analizando um orbital  $\psi_i^{\eta}$  qualquer, este contribui para  $\rho(\vec{r})$  na eq.(3.38)

com

$$\rho_{i\eta}(\vec{r}) = f_{i\eta} |\psi_i^{\eta}(\vec{r})|^2, \quad (3.45)$$

onde  $\rho_{i\eta}$  pode ser escrito também em função dos orbitais de simetria

$$\rho_{i\eta}(\vec{r}) = \sum_{\mu\nu} \chi_{\mu}^{\eta*}(\vec{r}) \chi_{\nu}^{\eta}(\vec{r}) t_{\mu\nu}^{i\eta}, \quad (3.46)$$

com

$$t_{\mu\nu}^{i\eta} = f_{i\eta} C_{\mu i}^{\eta*} C_{\nu i}^{\eta}. \quad (3.47)$$

Desse modo integrando-se (3.46), e sendo considerada a eq. (3.45), obtemos:

$$f_{i\eta} = \int \rho_{i\eta}(\vec{r}) d\tau = \sum_{\mu\nu} s_{\mu\nu}^{\eta} t_{\mu\nu}^{i\eta} \quad (3.48)$$

ou

$$f_{i\eta} = \sum_{\mu\nu} q_{\mu\nu}^{i\eta}, \quad (3.49)$$

onde  $[s_{\mu\nu}^{\eta}]$ , que já foi definida anteriormente, é a matriz de recobrimento necessária à construção da equação secular, e

$$q_{\mu\nu}^{i\eta} = s_{\mu\nu}^{\eta} t_{\mu\nu}^{i\eta} \quad (3.50)$$

é a matriz de carga associada ao orbital  $\psi_i^{\eta}$ .

Na análise populacional padrão de Mulliken[18], os elementos da matriz percentual não diagonais são igualmente divididos entre dois correspondentes elementos diagonais, ou seja, a contribuição populacional do  $\mu$ -ésimo orbital de simetria ao  $i$ -ésimo orbital molecular,  $\psi_i^{\eta}$ , denotada por  $f_{\mu}^{i\eta}$ , é dada por

$$f_{\mu}^{i\eta} = \sum_{\nu} f_{\mu\nu}^{i\eta}. \quad (3.51)$$

No DVM utiliza-se um esquema no qual as porcentagens fora da diagonal são divididas proporcionalmente aos elementos diagonais[20], assim

$$f_{\mu}^{i\eta} = \sum_{\nu} \frac{2f_{\mu\mu}^{i\eta}}{f_{\mu\mu}^{i\eta} + f_{\nu\nu}^{i\eta}} f_{\mu\nu}^{i\eta}. \quad (3.52)$$

A contribuição  $f_{\mu}^{i\eta}$  para  $\psi_i^{\eta}$  de  $\chi_{\mu}^{\eta}$ , a qual é uma combinação de funções atômicas centradas em núcleos equivalentes por simetria, permite-nos considerar a contribuição percentual do orbital  $n\ell$  do  $q$ -ésimo átomo ao orbital  $\psi_i^{\eta}$ , denotada por  $f_{n\ell,i}^q$ , como sendo

$$f_{n\ell,i}^q = f_{\mu}^{i\eta}. \quad (3.53)$$

### 3.4 Aproximação para a Densidade de carga (SCC)

Na solução do problema de autovalores  $H\psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\psi_i(\vec{r})$ , os termos da energia cinética e da correlação e troca da hamiltoniana são de fácil manejo. Por outro lado, o potencial coulombiano  $V_c$  exige algum esforço para ser obtido em cada ponto de integração  $\vec{r}_k$ .

Fazendo então uma expansão da densidade de carga  $\rho(\vec{r})$  em função dos orbitais de simetria, obtemos

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\mu\nu}^{\eta} \chi_{\mu}^{\eta*}(\vec{r})\chi_{\nu}^{\eta}(\vec{r})T_{\mu\nu}^{\eta}, \quad (3.54)$$

semelhante a eq. (3.42), onde  $T_{\mu\nu}^{\eta} = \sum_{i=1}^m f_i C_{\mu i}^{\eta*} C_{\nu i}^{\eta}$ .

Desta forma é necessário calcular um grande número de integrais de três centros, o que requer grande consumo computacional, principalmente quando aumentamos o número de pontos de integração. Para eliminar este problema procura-se uma nova forma para a densidade de carga. Usando as eqs. (3.04) e (3.54), a densidade de carga  $\rho(\vec{r})$  se apresenta de uma nova forma

$$\begin{aligned} \rho(\vec{r}) = & \sum_{\eta\mu\nu} [\sum_{q1m1} \omega_{q1m1}^{\eta\mu\ell1} R_{n1\ell1}^*(r_{q1}^{\vec{r}}) Y_{\ell1m1}^*(r_{q1}^{\vec{r}}) \times \\ & \times \sum_{q2m2} \omega_{q2m2}^{\eta\nu\ell2} R_{n2\ell2}(r_{q2}^{\vec{r}}) Y_{\ell2m2}(r_{q2}^{\vec{r}})] \end{aligned} \quad (3.55)$$

e, para simplificar (3.55), é feito o seguinte: divide-se a carga de 2 centros em contribuições de 1 centro

$$f_{\mu}^{\eta} = \sum_{\nu} \frac{2Q_{\mu\mu}^{\eta}}{(Q_{\mu\mu}^{\eta} + Q_{\nu\nu}^{\eta})} Q_{\mu\nu}^{\eta}. \quad (3.56)$$

Aqui  $f_{\mu}^{\eta}$  é a carga eletrônica do orbital de simetria  $\chi_{\mu}^{\eta}$ , definida como uma combinação linear de orbitais atômicos centrados em núcleos equivalentes por simetria e de mesmo  $n\ell$ .

Após obter os  $f_{\mu}^{\eta}$ , calcula-se então a carga eletrônica para o orbital  $n\ell$  no  $q$ -ésimo átomo, somando-se todos os  $f_{\mu}^{\eta}$  de mesmo  $n\ell$  e dividindo o resultado pelo número de átomos equivalentes por simetria ao  $q$ -ésimo átomo em consideração. Assim, se  $f_{\mu}^{\eta}$  é a carga eletrônica no orbital  $n\ell$  do  $q$ -ésimo átomo, então

$$f_{n\ell}^q = \frac{\sum_{\eta} f_{\mu}^{\eta}}{(Neq)_q}, \quad (3.57)$$

onde  $(Neq)_q$  é o número de átomos equivalentes por simetria ao  $q$ -ésimo átomo.

Desta forma, pode-se escrever a eq. (3.55) como

$$\rho(\vec{r}) = \rho_{q1 \equiv q2}(\vec{r}) + \rho_{q1 \not\equiv q2}(\vec{r}). \quad (3.58)$$

Nesta equação são separadas as contribuições associadas a dois centros que aparecem em  $\rho(\vec{r})$ . Assim, após repartir as contribuições de dois centros entre densidades de carga de um centro, pode-se adotar a aproximação

$$\rho(\vec{r}) \simeq \rho'_{q1 \equiv q2}(\vec{r}) \quad (3.59)$$

tal que  $\int \rho'_{q1 \equiv q2}(\vec{r}) dr = N$ , sendo a redistribuição de cargas incorporada por  $T_{\mu\nu}^{\eta}$ .

Levando em consideração agora a redistribuição de carga eletrônica no  $q$ -ésimo átomo, pode-se definir, da mesma forma que na eq. (3.54), a densidade de carga associada a este centro por

$$\rho^q(\vec{r}) = \sum_{n\ell m} f_{n\ell m}^q |U_{n\ell m}^q|^2, \quad (3.60)$$

sendo  $U_{nlm}^q$  as autofunções atômicas associadas ao centro e  $f_{nlm}^q$  a ocupação de  $U_{nlm}^q$ . Reescrevendo a eq.(3.60) na forma

$$\rho^q(\vec{r}) = \sum_{nl} |R_{nl}(\vec{r}_q)|^2 \left[ \sum_m f_{nlm}^q |Y_{lm}^q|^2 \right] \quad (3.61)$$

e integrado em coordenadas angulares, obtém-se

$$\rho'^q(\vec{r}) = \sum_{nl} |R_{nl}(\vec{r}_q)|^2 \int \sum_m f_{nlm}^q |Y_{lm}^q|^2 d\Omega; \quad (3.62)$$

Assim, define-se um outro funcional para a densidade de carga associada ao q-ésimo centro, no qual

$$f_{nl}^q = \int \sum_m f_{nlm}^q |Y_{lm}^q|^2 d\Omega \quad (3.63)$$

é a ocupação associada a camada  $nl$  deste centro. Logo, a eq. (3.62) fica

$$\rho'^q(\vec{r}) = \sum_{nl} f_{nl}^q |R_{nl}(\vec{r}_q)|^2, \quad (3.64)$$

de onde, extendendo-se a soma para todos os centros do cristal, resulta a expressão para  $\rho(\vec{r})$  molecular

$$\rho(\vec{r}) \simeq \sum_{qnl} f_{nl}^q |R_{nl}(\vec{r}_q)|^2 \quad (3.65)$$

sendo  $f_{nl}^q$  calculado pela eq. (3.63). A eq. (3.65) é a aproximação para a densidade de carga que contorna o problema de avaliar integrais de 3 centros, que ocorre na eq. (3.02), transformando-a em soma de integrais unidimensionais.

### 3.5 Cálculos em aglomerados e o potencial do cristal

As condições de contorno externas impostas no modelo de aglomerado tem efeitos significativos por causa da natureza difusa das funções de onda em geral. Assim, as cargas pontuais ou aproximações de contorno esféricas comumente usadas para cálculos de aglomerados em sólidos iônicos ou covalentes pode ser inadequada. Deste modo, constrói-se o potencial do cristal de um aglomerado auto-consistente usando a estatística de Fermi-Dirac para determinar os números de ocupação  $f_i$  para os orbitais moleculares (MO), e obtém-se a densidade de carga do aglomerado

$$\rho_{agl} = \sum f_i |\psi_i(\vec{r})|^2, \quad (3.66)$$

desmembrado em populações de Mulliken[18] como

$$\rho_{agl} \approx \rho_{scc} = \sum_{\nu n \ell} f_{n\ell}^\nu |R_{n\ell}(r_\nu)|^2, \quad (3.67)$$

onde  $f_{n\ell}^\nu$  é a população para o átomo  $\nu$  da camada atômica  $n\ell$ .

Desta forma pode-se construir a densidade de carga do cristal para o próximo ciclo de iteração avaliando resultados de ciclos anteriores no modo usual (veja fig. 3.2). O ciclo auto-consistente [21][22] para a densidade de carga pode ser esquematizado como a seguir

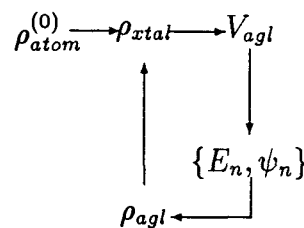


Figura 3.2. Esquema de ciclo auto-consistente para o aglomerado embebido no sólido.

A densidade de carga auto-consistente  $\rho_{sc}$  é completamente análoga à desenvolvida para moléculas livres e modelos de aglomerados iônicos.

Os poços de potencial localizados nos átomos do cristal são truncados [21][22] na energia  $V_F$  (usualmente na energia de Fermi) para prevenir a ocupação de estados nos átomos do cristal pelos elétrons do aglomerado. Isto simula os efeitos repulsivos do princípio de exclusão de Pauli. As variações das propriedades calculadas na presença deste potencial  $V_F$  são muito pequenas.

Constrói-se o microcristal, englobando algumas dezenas de átomos, em torno do aglomerado. Alguns elétrons do aglomerado que eventualmente viessem a ocupar os poços de potencial do cristal, causariam uma diminuição da energia dos orbitais de valência. Entretanto as funções de onda dos elétrons do aglomerado devem permanecer ortogonais aos estados ocupados dos átomos na região do cristal. Este efeito repulsivo é simulado pelo truncamento dos potenciais externos mencionados acima. Na figura 3.3 apresentamos um esquema representativo de um aglomerado AB.

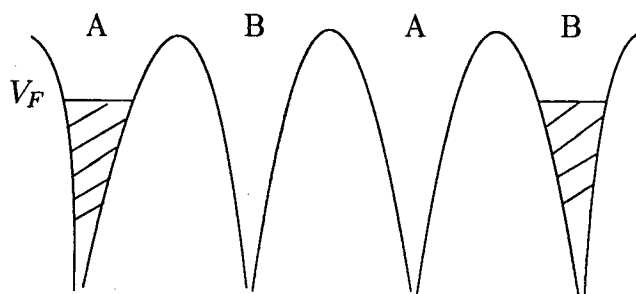


Figura 3.3. Esquema de truncagem do potencial do cristal usado em cálculos de aglomerados ABAB embebidos em sólidos periódicos.

### 3.6 Densidade de Estados

O espectro de energia das autofunções de valência é melhor exibido como uma densidade parcial de estados (PDOS)[21]. A contribuição do estado  $nl$  do átomo  $q$  para a PDOS é representada por

$$D_{nl}^q(E) = \sum_i f_{nl,i}^q \frac{\sigma/\pi}{(E - \varepsilon_i)^2 + \sigma^2}, \quad (3.68)$$

que é a contribuição da população de Mulliken apropriada para o  $q$ -ésimo orbital molecular, onde  $f_{nl,i}^q$  é dado pela eq. (3.53) e  $\sigma$  é a largura da lorentziana. Desta forma a densidade de estados discreta é transformada numa distribuição contínua e suave. A energia associada ao  $i$ -ésimo orbital molecular é definida como  $\varepsilon_i$ .

Levando em consideração todas as PDOS obtém-se então a densidade total de estados (DOS), dada por

$$D(E) = \sum_{qnl} D_{nl}^q = \sum_i \frac{\sigma/\pi}{(E - \varepsilon_i)^2 + \sigma^2}. \quad (3.69)$$

No próximo capítulo faremos um resumo de alguns trabalhos mais recentes em cálculos de estrutura eletrônica, particularmente apresentando trabalhos sobre as propriedades magnéticas do nitreto de ferro  $\gamma' - Fe_4N$ .



# CAPÍTULO 4

## O Nitreto de Ferro $\gamma' - Fe_4N$

Os nitretos de ferro têm sido investigados com interesse crescente nos últimos anos, considerando suas aplicações tecnológicas promissoras, como por exemplo, gravações de alta densidade, filmes de recobrimento, etc.. Particularmente, o nitreto de ferro  $\gamma' - Fe_4N$  tem sido estudado intensivamente por várias técnicas experimentais [23, 24], além de investigações teóricas de *ab - initio* [25] e outras utilizando métodos semi-empíricos [26, 27], com modelos de bandas, iônicos ou covalentes. Este composto tem uma estrutura cristalina cúbica simples (tipo Perovskita), com átomos de ferro localizados em dois sítios não equivalentes, os sítios dos cantos (FeI) e os sítios do centro das faces do cubo (FeII), com o nitrogênio ocupando o sítio do centro do cubo (fig. 4-1).

As propriedades magnéticas deste nitreto relacionadas à ligação química têm sido estudadas por vários autores em cálculos de estrutura de bandas, mas ainda permanecem algumas controvérsias em relação ao seu estado magnético bem como à ionização dos átomos de nitrogênio, isto é, se eles são doadores ou receptores de elétrons neste composto. Apresentaremos a seguir alguns resultados calculados para o  $\gamma' - Fe_4N$ .

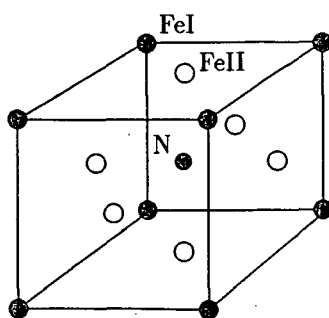


Figura 4-1. Estrutura cristalina cúbica do  $\gamma' - Fe_4N$ .

De acordo com resultados experimentais de difração de nêutrons [23], o momento magnético nos sítios FeI e FeII são  $2.98 \mu_B$  e  $2.01 \mu_B$ , respectivamente. A grande controvérsia é se o átomo de nitrogênio atua como doador ou receptor de elétrons neste composto ferromagnético.

Os cálculos LAPW (Linearized Augmented Plane Wave), baseados na aproximação do funcional de densidade local (LDA), da estrutura de bandas de Wei Zhou e colaboradores [26], indicaram que os átomos de nitrogênio são receptores de elétrons. Contudo, o aspecto magnético do sistema não foi examinado, haja visto que eles não consideraram a polarização do spin. Em seus cálculos a interação verificada entre orbitais  $2p$  do N e  $4s$  do FeII é forte, e a interação entre orbitais  $2p$  do N e  $3d$  do FeII é desprezível. Desta forma, os resultados indicaram que as componentes  $3d$  participam da hibridização com orbitais  $2p$  do N. O tamanho das esferas usado por Wei Zhou foi de 1.38 u.a. para o N e 2.2 u.a. para o Fe.

Posteriormente, cálculos de bandas semi relativísticos auto-consistentes com polarização de spin na aproximação da densidade de spin local (LSD) de Sakuma[27], usando o método LMTO-ASA (Linear Muffin-Tin Orbital in the Atomic Sphere Approximation), também indicaram que os átomos de nitrogênio são receptores de elétrons. Contudo,

resultados rigorosos para a população eletrônica em cada sítio não puderam ser obtidos devido a dificuldade em definir o território adequado de cada sítio no quadro do LMTO. Esses resultados indicaram uma grande interação de troca neste composto, em torno de 2 eV e ainda, que a população eletrônica total dentro da esfera atômica do sítio do FeII é cerca de 60% a do sítio FeI. Para determinar o tamanho das suas esferas, Sakuma considerou que as esferas do ferro deveriam ter o mesmo tamanho e serem igual as esferas do ferro fcc, ou seja  $S_{Fe} \equiv S_{FeI} \equiv S_{FeII}$ , de forma que  $V = (4\pi/3) \sum_i S_i Q_i$ , onde  $V$  é o volume da célula primitiva e  $S_i$  é o raio atômico do átomo  $Q_i$ .

Sakuma registrou ainda, que nos sítios FeI os estados *spin-up* são mais ocupados que os estados *spin-down*, sendo que em estados *3d* existem buracos acima de  $E_F$ . Por outro lado, os estados *spin-up* não estão completamente ocupados nos sítios FeII, e os elétrons *spin-down* são mais distribuídos em sítios FeII do que em sítios FeI. A diferença da população eletrônica é dominada pelos elétrons *spin-down* e isto reflete a variação do momento magnético dependente do sítio. O momento magnético local calculado por Sakuma foi de  $3.07 \mu_B$  e  $2.03 \mu_B$  nos sítios FeI e FeII, respectivamente. Em termos da polarização de spin, Sakuma notou uma pequena interação de troca no sítio N, o qual teve uma pequena influência no momento magnético, sendo que a maior estrutura estava localizada próximo à energia de Fermi. O momento magnético do sítio N foi estimado ser da ordem de  $-0.01 \mu_B$  sendo oposto à direção do momento dos átomos de ferro.

Sakuma considerou que o momento magnético no  $\gamma' - Fe_4N$  é atribuído a expansão da rede do ferro fcc, causada pela inclusão do átomo de nitrogênio. Isto pode ser devido ao fato de que os átomos N ajudam na itinerância dos elétrons de condução, sendo que estes efeitos estendem-se ao tamanho da banda e por sua vez diminuem a interação de troca. Sakuma de fato observou que o tamanho da banda *3d* é maior no  $\gamma' - Fe_4N$  do que

no ferro *fcc* de mesmo volume.

Sendo a determinação quantitativa da população eletrônica nos átomos N muito difícil no método usado, Sakuma comparou a densidade de carga da esfera atômica dos átomos N no  $\gamma' - Fe_4N$  com átomos N livres, para estimar a transferência de carga, e percebeu que os átomos N no  $\gamma' - Fe_4N$  têm maior densidade de carga que os átomos N livres, sugerindo que no  $\gamma' - Fe_4N$  a transferência de elétrons ocorre dos átomos de Fe para N. Assim os átomos N no  $\gamma' - Fe_4N$  seriam receptores de elétrons dos átomos de Fe.

Recentemente, os trabalhos de Kuhnen e colaboradores[25] usaram o método LMTO em cálculos auto-consistentes sem a interação spin-órbita mas incluindo os termos de correção combinados. Tomaram a estrutura do cristal como um cubo simples com cinco átomos na célula unitária. As esferas de Wigner-Seitz ao redor dos átomos Fe foram consideradas de tamanhos iguais a  $S_{Fe} = 2.709$  u.a.. Para o átomo N as esferas foram de tamanho  $S_N = 2.032$  u.a.. Com esta escolha eles obtiveram um pequeno volume intersticial e o recobrimento resultante entre as esferas foi de 0.048 a para as esferas FeI e FeII, e de 0.16 a para FeII e N, não existindo recobrimento entre as esferas FeI e N.

Neste trabalho, a maior contribuição para a DOS na  $E_F$  vem dos elétrons spin-down *d* para ambos os sítios do Fe e de elétrons spin-up *p* para átomos N, sendo que a transferência de carga dos sítios FeI e N para os sítios FeII, fez aumentar o número de elétrons *p* neste sítio. Os resultados calculados para o momento magnético deram 3.00 e 2.00  $\mu_B$  para os sítios FeI e FeII, respectivamente. Os resultados para o campo hiperfino foram de -32.82 e -24.46 T para os sítios FeI e FeII respectivamente, enquanto que os resultados para o desvio isomérico foram de 0.205 mm/s para o sítio FeI e 0.390 mm/s para o sítio FeII.

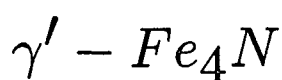
Os resultados de Kuhnen e colaboradores mostraram que os átomos N são doadores de elétrons.

Em vista destas e de outras conclusões dos trabalhos apresentados anteriormente, e em vista das controvérsias existentes na literatura [23][28][29] sobre este tema, faz-se necessário comparar resultados com diferentes métodos para elucidar dúvidas que ainda existam sobre a estrutura eletrônica do  $\gamma' - Fe_4N$  bem como do comportamento magnético dos átomos N neste composto.

No próximo capítulo apresentaremos os resultados calculados com o método DVM para a estrutura eletrônica do  $\gamma' - Fe_4N$ , e desta forma tentaremos esclarecer as controvérsias expostas nos parágrafos anteriores.

# CAPÍTULO 5

## Estrutura Eletrônica e Magnética do



### 5.1 Procedimentos de Cálculo

Empregamos o DVM com o modelo de aglomerado embebido [22, 20, 30] para investigar a estrutura eletrônica e as propriedades magnéticas locais em três tipos de aglomerados, cada um centrado em um sítio, isto é, FeI, FeII e N. Para o sítio FeII foram utilizados aglomerados de 21 átomos representando as duas primeiras camadas de vizinhos do átomo de ferro ao redor do sítio FeII (fig. 5.1), simulando um cristal de  $\gamma' - Fe_4N$ , ao passo que, para os sítios FeI e N utilizamos aglomerados de 27 átomos, centrados ao redor do sítio FeI e N (fig. 5.2).

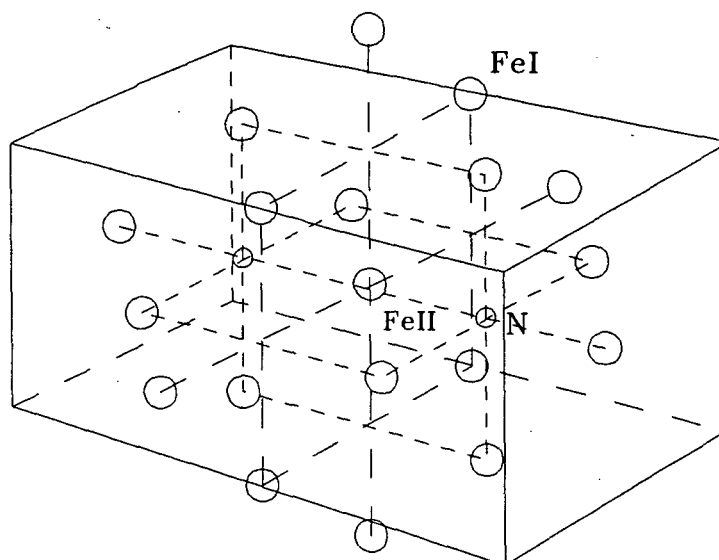


Figura 5.1. Aglomerado de 21 átomos representando os primeiros e segundos vizinhos do sítio FeII. A origem está no átomo central do aglomerado.

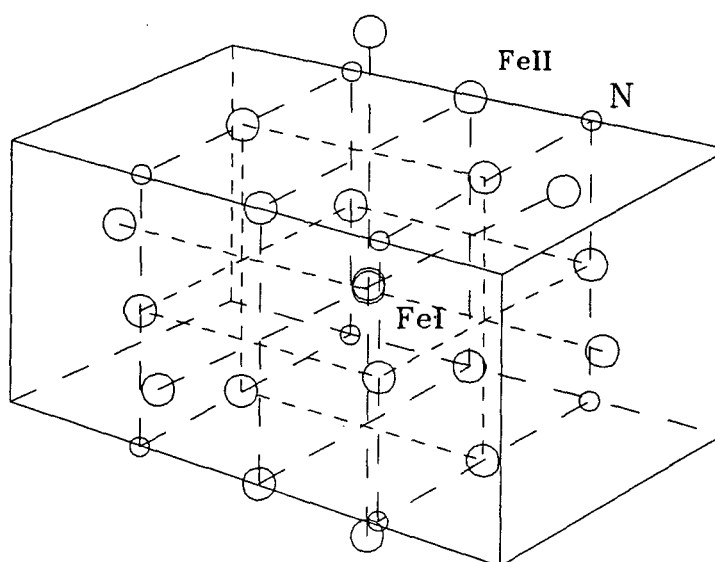


Figura 5.2. Aglomerado de 27 átomos representando os primeiros e segundos vizinhos do sítio FeI. A origem está no átomo central do aglomerado.

Adotamos bases mínimas para construir os orbitais moleculares, incluindo os orbitais  $1s$  até  $4p$  para os átomos de ferro, e  $1s$  até  $3s$  para átomos de nitrogênio. Para fazer a integração Diophantine distribuímos cerca de 250 pontos por átomo no aglomerado. Poços de potenciais localizados em átomos na região do cristal foram truncados na energia de Fermi para prevenir a migração de elétrons do aglomerado para estados de mais baixa energia localizados em átomos do cristal.

Inicialmente usamos o esquema de "caroço congelado" ( $1s-2p$ ) para acelerar a convergência. Posteriormente demos liberdade variacional para todos os elétrons envolvidos. O microcristal foi estendido até cerca de 20 u.a. a partir do átomo central, incluindo cerca de 350 átomos. O parâmetro de rede experimental de  $3.797 \text{ \AA}$  foi usado para a construção dos aglomerados moleculares[23]. Os resultados calculados para o átomo central de cada aglomerado são os mais representativos dos átomos do volume[31].

## 5.2 Densidade de Estados, Campo Hiperfino, Desvio Isomérico e Momento Magnético

A densidade parcial de estados (PDOS) para um nível particular é construída ponderando cada nível de energia molecular pela população correspondente, e então superpondo a cada nível uma Lorentziana de largura  $0.085 \text{ eV}$  (que é consistente com nossa precisão de cálculo) para obtermos um contínuo.

A densidade de spin de elétrons desparelhados da camada  $3d$  perturba a densidade de spin dos elétrons- $s$  no núcleo por polarização de caroço, o que corresponde ao termo de contato de Fermi, relevante em ligas e metais de transição. A densidade de spin



não-nula de elétrons- $s$  no núcleo ( $\Delta\rho_s(0)$ ) dá origem ao campo hiperfino de contato de Fermi, que pode ser obtido por

$$HF = 524.3 \times \Delta\rho_s(0) \text{ KG} \quad (5.1)$$

onde

$$\Delta\rho_s(0) = [|\chi(0)|_{\uparrow}^2 - |\chi(0)|_{\downarrow}^2] \quad (5.2)$$

e  $|\chi(0)|^2$  é a densidade de spin eletrônica no núcleo.

A contribuição dos elétrons do caroço é obtida por um cálculo atômico auto-consistente na aproximação  $X_{\alpha}$  [32] com o coeficiente de troca de 0.667 para os níveis mais profundos,  $1s$ ,  $2s$  e  $3s$ . Esta aproximação é aconselhável desde que não há liberdade variacional suficiente com as bases mínimas usadas aqui para se ter precisão numérica apreciável para as contribuições dos níveis de caroço. A contribuição dos elétrons de condução para o HF é obtida diretamente de um cálculo variacional, incluindo-se todas as funções de onda dos orbitais ocupados pertencentes a uma representação totalmente simétrica do grupo de ponto do aglomerado.

O desvio isomérico (IS) é obtido diretamente por

$$IS = -0.25 \times \Delta\rho_c(0) \text{ mm/s.a}_0^3 \quad (5.3)$$

onde  $\Delta\rho_c(0) = [\rho_A(0) - \rho_S(0)]$ , sendo  $\Delta\rho_c$  a diferença de carga total nos núcleos para absorvedor e fonte, respectivamente, relativa ao  $\alpha$ -ferro. Excluimos nestes cálculos as contribuições  $1s$  e  $2s$ , considerando a falta de precisão para estes. Por outro lado é bem conhecido que orbitais dos elétrons de caroço dão contribuições desprezíveis para o desvio isomérico para os átomos de ferro em diferentes estados de oxidação [33].

O momento magnético local é convenientemente definido como a diferença entre as populações de Mulliken de *spin-up* e *spin-down* para o átomo.

### 5.3 Resultados e Discussão

As PDOS para o sítio FeII são mostradas na figura 5.3. A parte superior indica os estados de *spin-up*, ao passo que a parte inferior indica os estados de *spin-down*. A densidade dos elétrons  $d$  é maior próximo a energia de Fermi, principalmente para os elétrons *spin-down*, que também dão a maior contribuição para o coeficiente de calor específico. Logo acima da energia de Fermi ( $E_F$ ), na banda de elétrons *spin-down*, vemos um pico para estados  $3d$ . Nestes diagramas pode-se notar claramente a forte interação de troca entre os átomos de ferro nesta fase.

Na figura 5.4 são dadas as PDOS para o sítio FeI. Comparando a DOS local para os elétrons  $3d$  em ambos os sítios FeII e FeI (figs. 5.3a e 5.4a respectivamente), observa-se que os elétrons *spin-down* são os responsáveis pela grande diferença no momento magnético destes sítios. De outro modo, vemos que os estados *spin-up*  $3d$  estão quase completamente preenchidos em sítios FeI, embora ainda haja estados vazios nos sítios FeII. Um fato extraído destes diagramas é que os elétrons *spin-up* estabelecem uma banda  $d$  comum, considerando que os estados de *spin-up* estão quase completamente ocupados para esses sítios neste composto. Nas PDOS para os sítios N, dadas na fig. 5.5, observamos que a contribuição mais importante para a DOS local na superfície de Fermi vem dos elétrons de *spin-up*  $2p$ , embora para os sítios FeI e FeII seja principalmente devido aos elétrons *spin-down*  $d$ .

Nestes diagramas ainda observamos o caráter mais localizado dos elétrons nos sítios FeI, os quais apresentam uma banda mais estreita se comparada aos sítios FeII (figs. 5.3a, 5.3c e 5.4a, 5.4c). Para os sítios N, podemos ver na fig. 5.5 que seu momento magnético pequeno vem dos elétrons *spin-down*  $2p$  bem como uma pequenina interação de troca. Por outro lado, nossos cálculos indicaram um caráter mais localizado dos estados- $s$  em ambos

sítios FeI e FeII (figs 5.3b,5.4b), bem como em sítios N, o que está de acordo com os resultados de Kuhnen [25]. Nas figuras 5-3-b e c observamos um acoplamento antiferromagnético entre elétrons  $3d$  e  $4s$  e  $4p$  (típico de sistemas ferromagnéticos), sendo as contribuições  $4p$  cerca de duas vezes maiores que as  $4s$ . Para os sítios FeI obtivemos a mesma contribuição para a PDOS em valor absoluto, para os elétrons  $4s$  e  $4p$ , mas com um acoplamento antiferromagnético entre elétrons  $4s$  e  $4p$  e com acoplamento ferromagnético entre elétrons  $4s$  e  $3d$ . Pode-se observar claramente estes acoplamentos na tabela 5.1, onde temos a carga e o spin para os sítios FeI e FeII, bem como para o sítio N.

Com relação a transferência de carga obtemos uma ionização de  $+0.17$  elétrons para átomos FeII,  $-0.07$  elétrons para átomos FeI e  $-0.26$  elétrons para átomos N. Isto confirma a suposição de que os átomos N são receptores de elétrons neste material.

A distribuição de carga causada pela introdução de átomos de N na rede do ferro *fcc* dá razão às diferenças no momento magnético nos sítios do ferro. Os primeiros vizinhos do átomo de nitrogênio são os átomos FeII, os quais têm mais elétrons *spin-down* que os átomos FeI. Como os átomos N atuam como receptores de elétrons, a migração de elétrons para os sítios N oriundos dos sítios FeII causa a redução da população eletrônica de elétrons *spin-down*, o qual faz aumentar o momento magnético nos sítios FeII.

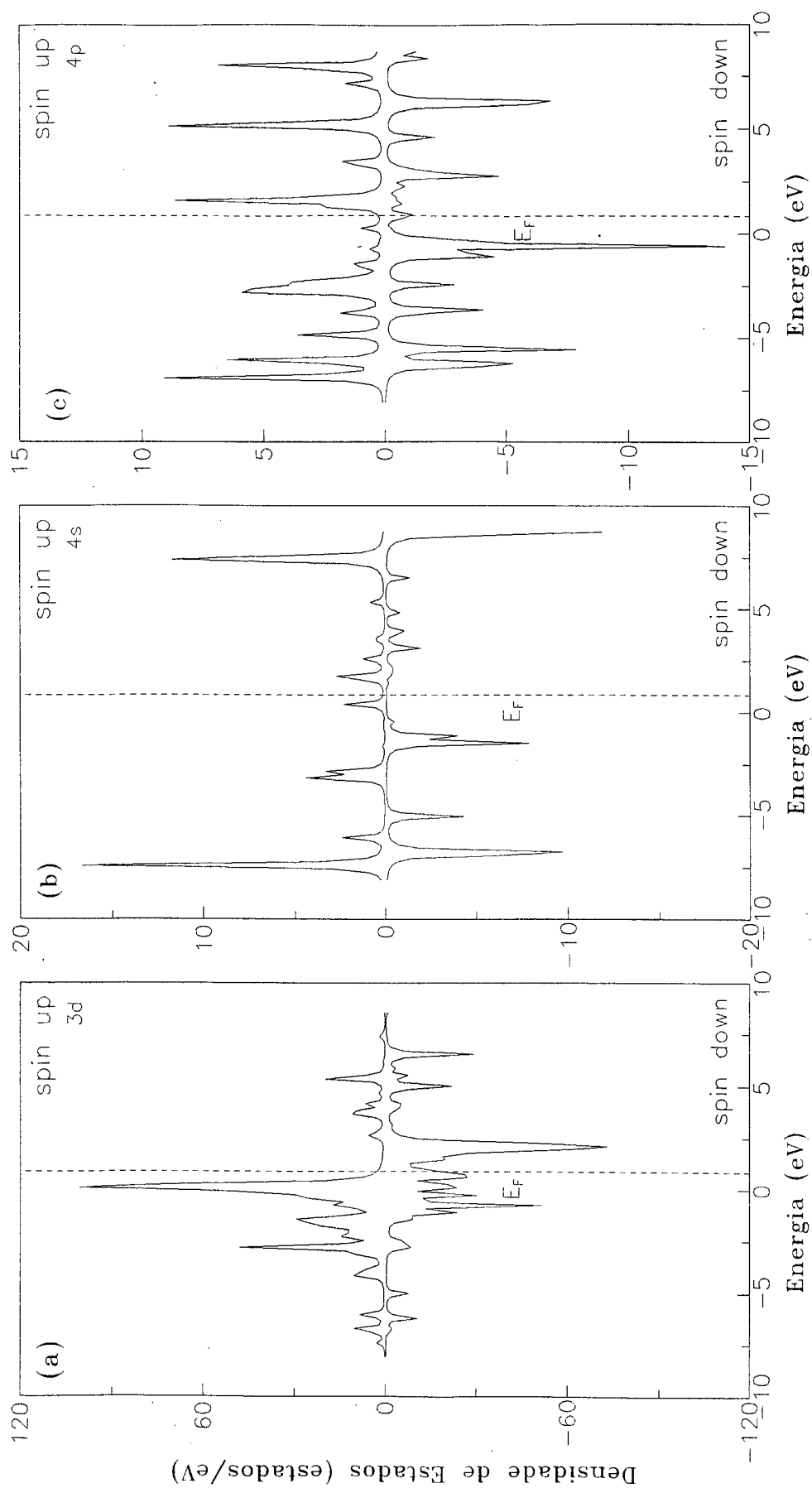


Figura 5.3. PDOS para o sítio FeII. A linha vertical indica a energia de Fermi.

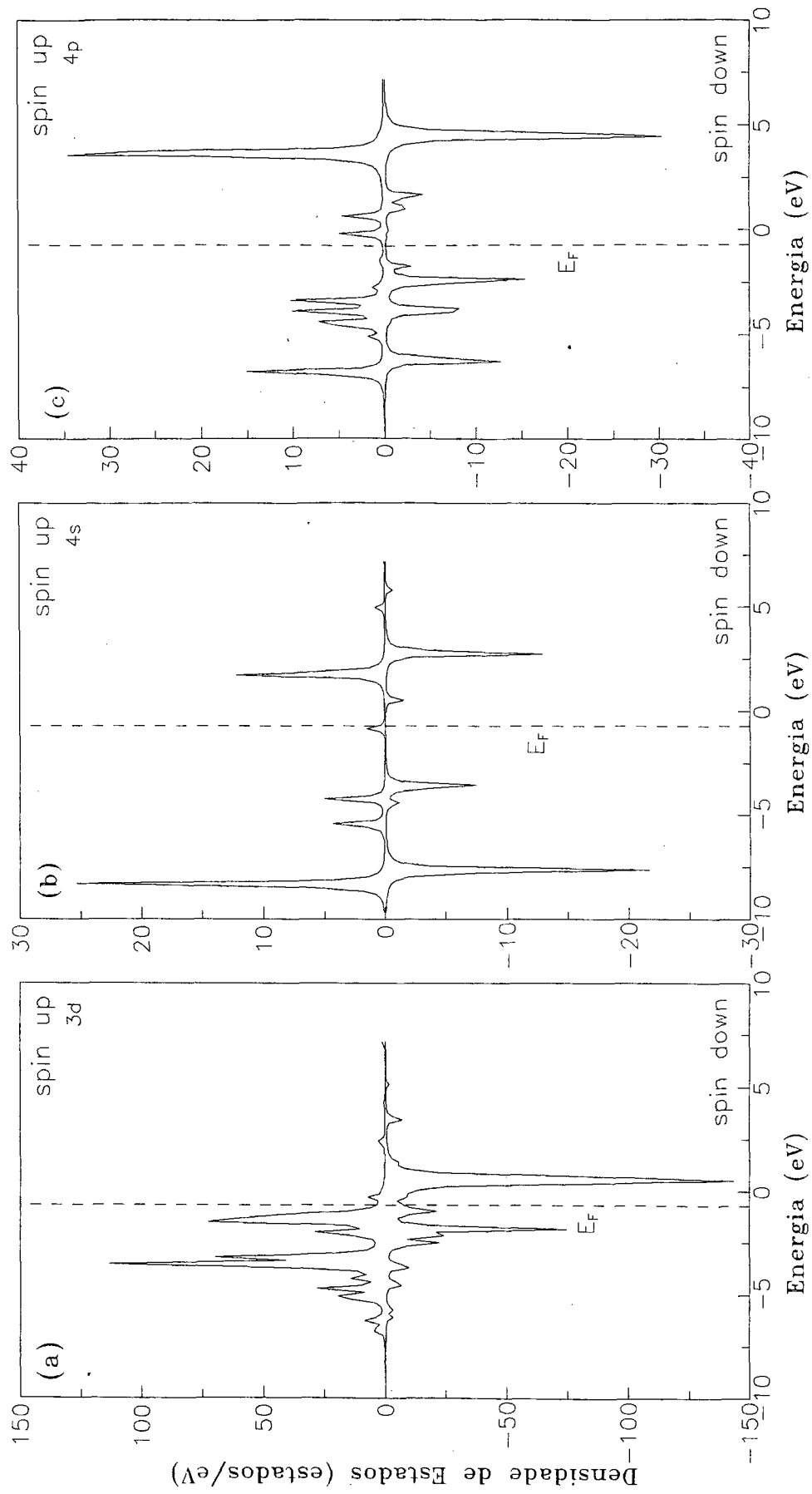


Figura 5.4. PDOS para o sítio Fe. A linha vertical indica a energia de Fermi.

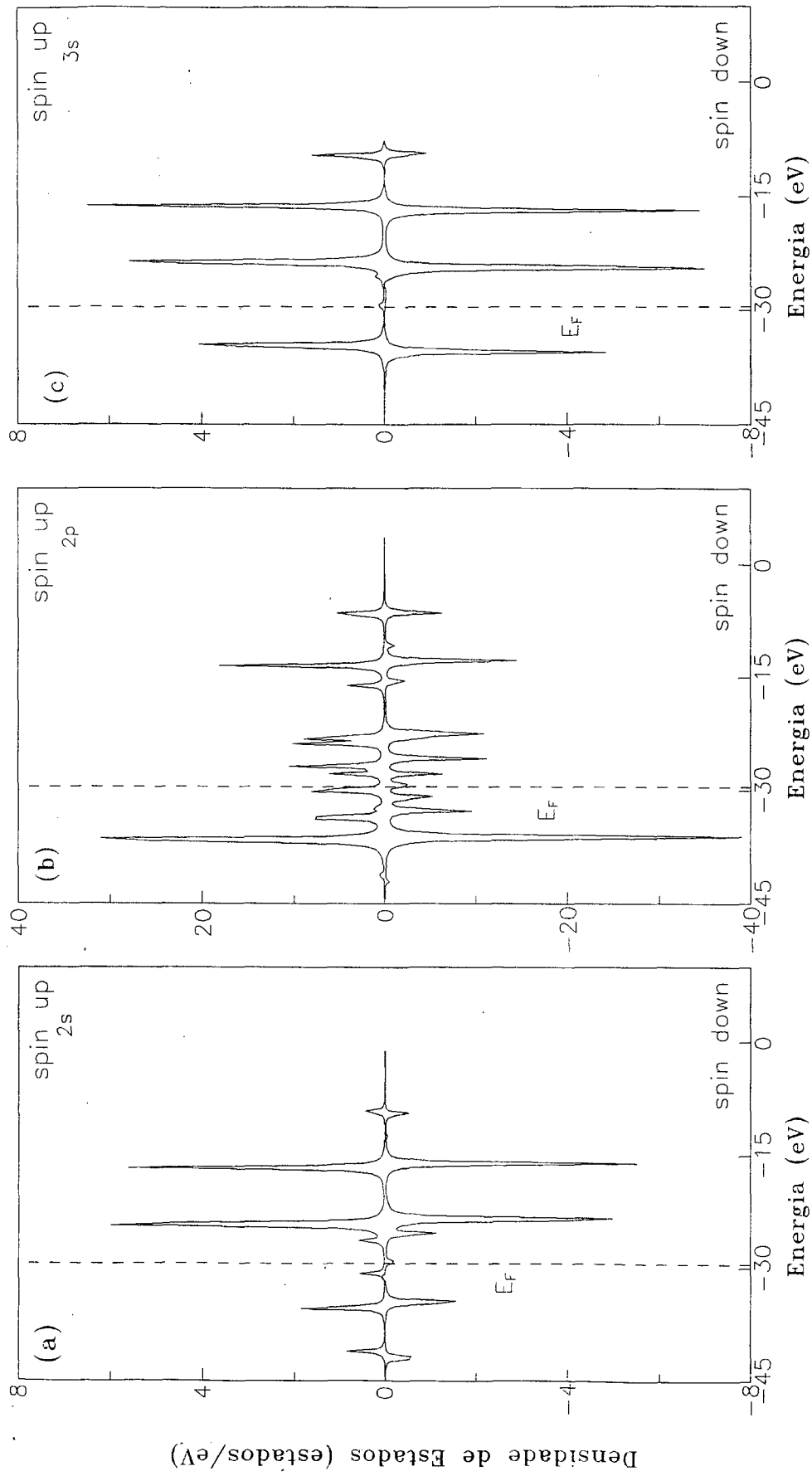


Figura 5.5. PDOS para o sítio N. A linha vertical indica a energia de Fermi.

O colapso do momento magnético por redução da rede simulando efeitos de pressão é mostrado na fig. 5.6, o qual ocorre após 16% de contração da rede, para ambos os sítios FeI e FeII. Os valores de  $2.03 \pm 0.01 \mu_B$  e  $2.97 \pm 0.01 \mu_B$  foram obtidos para os sítios FeII e FeI, respectivamente, e  $-0.003 \pm 0.001 \mu_B$  para os sítios N neste material, resultados estes que estão em boa concordância com os resultados experimentais [25]. Observamos ainda uma razão de decréscimo do momento magnético diferente para os dois sítios de ferro com a redução do espaçamento de rede. Como observado, o momento magnético é bastante sensível ao espaçamento de rede, e pequenas mudanças deste afetam as populações eletrônicas dos níveis.

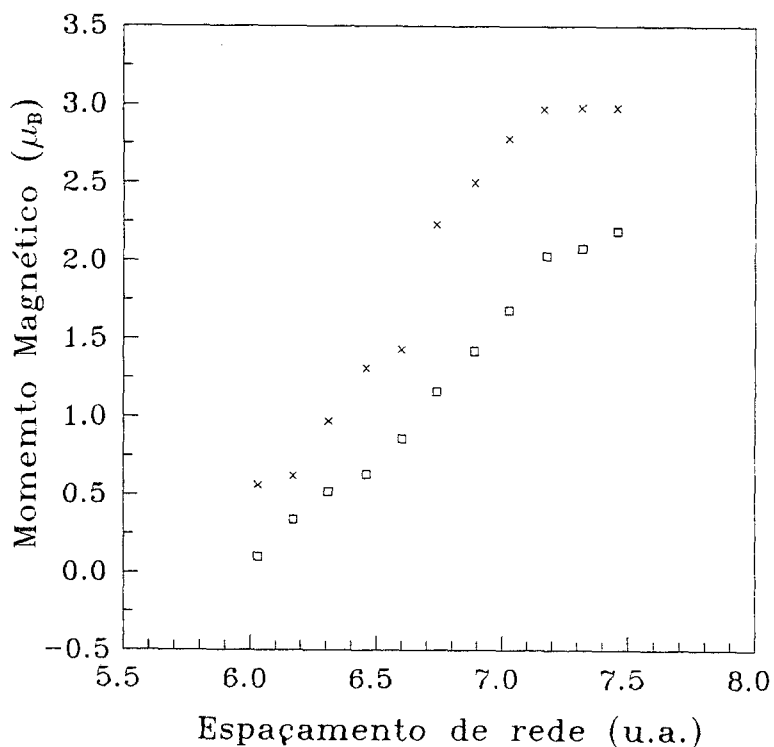


Figura 5.6. Momento magnético calculado no sítio FeII (quadrados) e no sítio FeI (cruzes) versus o espaçamento de rede.

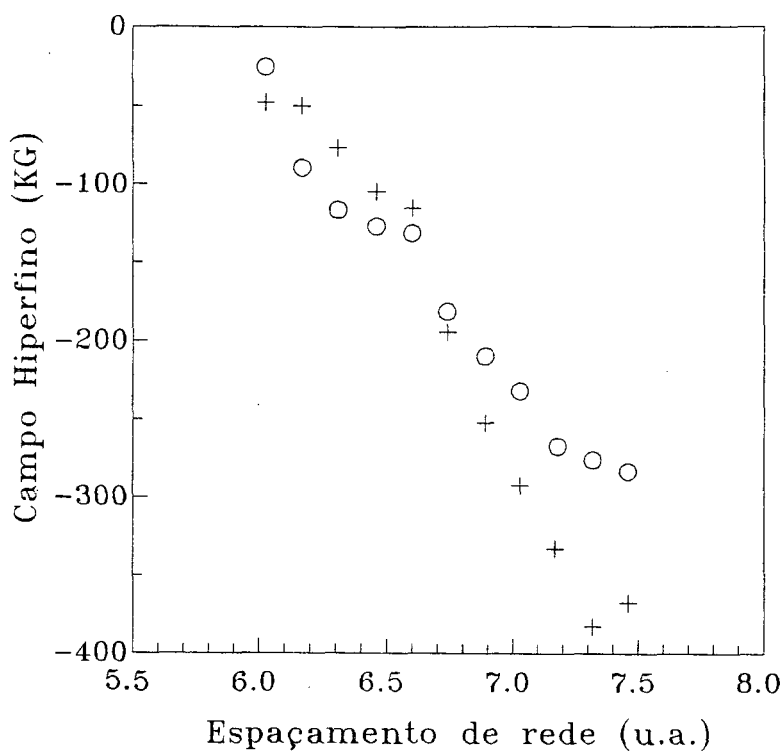


Figura 5.7. Campo hiperfino calculado no sítio FeII (círculos) e no sítio FeI (cruzes) versus o espaçamento de rede.

Com relação ao HF (campo hiperfino), mostrado na fig. 5.7, nossos cálculos também indicam uma forte dependência deste com o espaçamento de rede, sendo que sua razão de decréscimo (em valor absoluto) pela contração da rede é ligeiramente mais rápida em sítios FeI. Por outro lado notamos que a maior contribuição para HF, em ambos os sítios não equivalentes FeI e FeII, vem dos elétrons localizados, os quais contribuem negativamente para a densidade de spins no núcleo do ferro (contribuição de mesmo sinal de HF). O decréscimo observado em HF pela contração da rede é devido a redução das contribuições



dos elétrons localizados para a densidade de spin nos núcleos de ferro. Os valores obtidos para HF nos sítios FeI e FeII a 0 K são -333 KG e -267 KG, respectivamente, enquanto os resultados experimentais são -341 KG e -217 KG para os respectivos sítios FeI e FeII na temperatura ambiente [25].

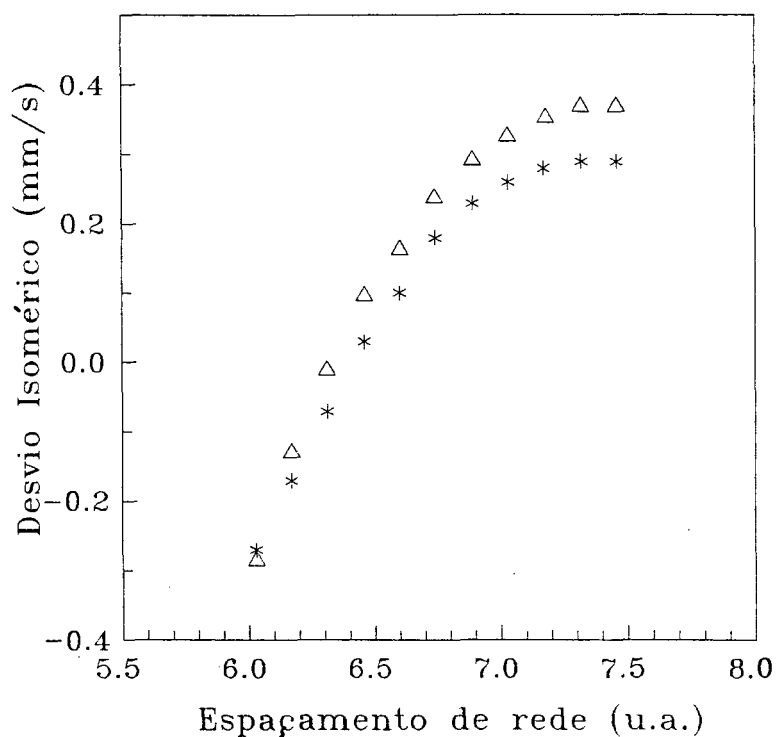


Figura 5.8. Desvio isomérico calculado para o sítio FeII (triângulos) e no sítio FeI (asteriscos) versus o espaçamento de rede.

Os nossos resultados para o desvio isomérico (IS), são mostrados na fig. 5.8, onde podemos observar que existe um comportamento similar em ambos os sítios FeI e FeII, sendo que, para os sítios FeII, temos valores maiores de IS do que para os sítios FeI, após 6.0 u.a.. Podemos observar também que, em ambos os sítios, o sinal de IS muda

abaixo de 6.5 u.a. e os valores de IS se aproximam com a redução do parâmetro de rede. Os valores de IS observados para os sítios FeI e FeII neste composto são 0.29 mm/s e 0.36 mm/s respectivamente, os quais estão em boa concordância com os resultados experimentais de  $0.250 \pm 0.002$  e  $0.329 \pm 0.002$  mm/s para estes sítios [25].

Sítio	$\uparrow + \downarrow$			$\uparrow - \downarrow$		
	3d	4s	4p	3d	4s	4d
FeI	6.505	0.753	0.823	3.003	0.008	-0.017
FeII	6.483	0.677	0.699	2.205	-0.053	-0.116

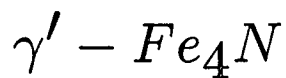
  

Sítio	$\uparrow + \downarrow$			$\uparrow - \downarrow$		
	2s	2p	3s	2s	2p	3s
N	1.673	3.576	0.008	1.661	3.613	-0.008

Tabela 5.1. Tabela com os valores para a população dos níveis e o spin para os sítios FeI, FeII e N.

# CAPÍTULO 6

## Estrutura Eletrônica e Magnética para Impurezas Localizadas 3d no



### 6.1 Procedimentos de Cálculo

Para a execução dos cálculos utilizamos o mesmo procedimento descrito no capítulo anterior, sendo que aqui introduzimos impurezas localizadas 3d nos respectivos sítios FeI e FeII, nos quais centramos nossos aglomerados para os cálculos. As impurezas as quais no referimos são o Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu e Zn, que fazem parte do grupo dos metais de transição, classe 3d da tabela periódica.

Todos os aglomerados foram construídos conforme as figs. 5.1 e 5.2 do capítulo anterior, mas com a substituição dos átomos centrais pelas referidas impurezas citadas acima.

Para obtermos o momento magnético e calcularmos o campo hiperfino (HF), desvio isomérico (IS) e as densidades parciais de estados (PDOS), procedemos da mesma forma que no capítulo 5.

## 6.2 Resultados e Discussão

Na tabela 6.1 apresentamos os resultados para a população dos níveis  $3d$ ,  $4s$  e  $4p$ , juntamente com o spin, o momento magnético atômico total, a energia de Fermi e a ionização, para ambos os sítios FeI e FeII. Observe na tabela 6.1 como a contribuição eletrônica para o momento magnético total dos orbitais  $4p$  é maior do que a dos orbitais  $4s$ , e ambos têm sempre o mesmo sinal. Observe ainda nos sítios FeI como os elétrons  $d$  e os elétrons de condução ( $4s+4p$ ) têm a mesma polarização desde o Sc até o Mn. Daí em diante, nesta série dos elementos de transição, há um acoplamento antiferromagnético entre elétrons  $d$  e os elétrons dos orbitais  $4s$  e  $4p$ , característico de materiais ferromagnéticos.

Na figura 6.1 é mostrado o momento magnético local para ambos os sítios FeI e FeII. Observe como este cresce (em valor absoluto) desde o Sc até o Mn para o sítio FeI, onde atinge seu maior valor ( $-3.38 \pm 0.01 \mu_B$ ), e a partir daí diminui novamente até o Zn. Este comportamento reflete diretamente a variação da contribuição dos elétrons  $d$ . Também nos sítios FeII o maior momento magnético local é do Mn ( $+1.80 \pm 0.01 \mu_B$ ).

Curiosamente, aqui o acoplamento ferromagnético entre elétrons  $d$  e os elétrons da banda de condução se estende até o Cr, e já a partir do Mn em diante observamos um acoplamento antiferromagnético. Para o zinco, em ambos os sítios, a maior contribuição para o momento magnético local vem dos orbitais  $4p$ . Enquanto nos sítios FeI o menor valor de  $\mu$  está no Zn, nos sítios FeII este é o do cobre.

Com relação a transferência de carga, na tabela 6.1 observamos uma pequena ionização nos sítios FeI, que muda de doador para receptor no Mn (veja fig. 6.2).

sítio I	$\uparrow + \downarrow$				$\uparrow - \downarrow$				$\mu(\mu_B)$ $\pm 0.01$	$E_F(eV)$	$Q(e)$
	3d	4s	4p	5s	3d	4s	4p	5s			
Sc	1.706	0.596	0.540	-	-0.276	-0.033	-0.055	-	-0.35	-0.65	0.30
Ti	2.524	0.601	0.687	-	-0.588	-0.047	-0.083	-	-0.72	-0.62	0.21
V	3.442	0.673	0.789	-	-1.170	-0.066	-0.119	-	-1.36	-0.79	0.11
Cr	4.418	0.725	0.846	-	-2.156	-0.090	-0.161	-	-2.41	-0.55	0.02
Mn	5.398	0.771	0.895	-	-3.071	-0.111	-0.197	-	-3.38	-0.54	-0.06
Co	7.462	0.826	0.895	-	2.177	-0.009	-0.057	-	2.11	-0.52	-0.18
Ni	7.958	1.041	0.992	-	1.700	-0.028	-0.076	-	1.59	-0.54	-0.04
Cu	8.963	1.068	0.988	-	0.688	-0.040	-0.105	-	0.54	-0.54	-0.07
Zn	9.915	1.161	1.191	0.033	0.009	-0.046	-0.141	-0.002	-0.18	-0.52	-0.30

Sítio II	$\uparrow + \downarrow$				$\uparrow - \downarrow$				$\mu(\mu_B)$ $\pm 0.01$	$E_F(eV)$	$Q(e)$
	3d	4s	4p	5s	3d	4s	4p	5s			
Sc	1.654	0.465	0.475	-	-0.422	-0.101	-0.126	-	-0.65	0.83	0.52
Ti	2.500	0.538	0.583	-	-0.805	-0.110	-0.160	-	-1.07	0.84	0.46
V	3.440	0.590	0.653	-	-1.330	-0.117	-0.187	-	-1.63	0.86	0.38
Cr	4.455	0.631	0.650	-	0.704	0.003	0.043	-	0.75	0.72	0.31
Mn	5.489	0.648	0.675	-	1.976	-0.057	-0.113	-	1.80	0.83	0.22
Co	7.398	0.717	0.737	-	1.462	-0.060	-0.139	-	1.26	0.87	0.17
Ni	7.978	0.959	0.771	-	0.958	-0.073	-0.149	-	0.72	0.87	0.24
Cu	8.941	0.979	0.809	-	0.257	-0.068	-0.168	-	0.01	0.89	0.22
Zn	9.852	1.041	1.034	0.046	0.001	-0.088	-0.214	-0.012	-0.31	0.94	0.04

Tabela 6.1. Tabela com os valores para a população dos níveis, juntamente com spin para as impurezas nos sítios FeI e FeII.  $\mu$  é o momento magnético,  $E_F$  é a energia de Fermi e  $Q$  é a ionização.

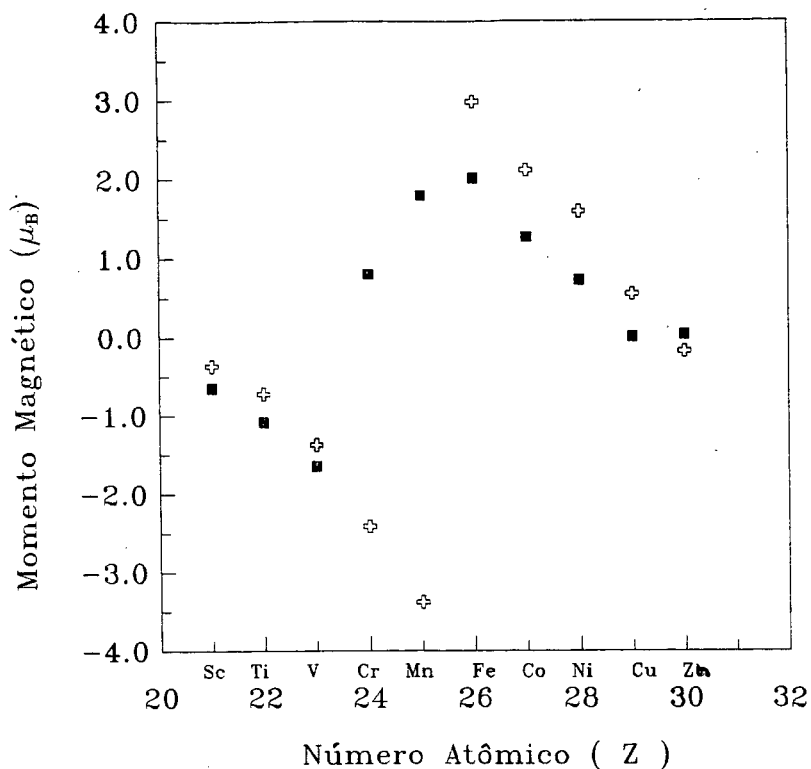


Figura 6.1. Momento magnético calculado para as impurezas no sítio FeI (cruzes) e no sítio FeII (quadrados) versus o núm. atômico.

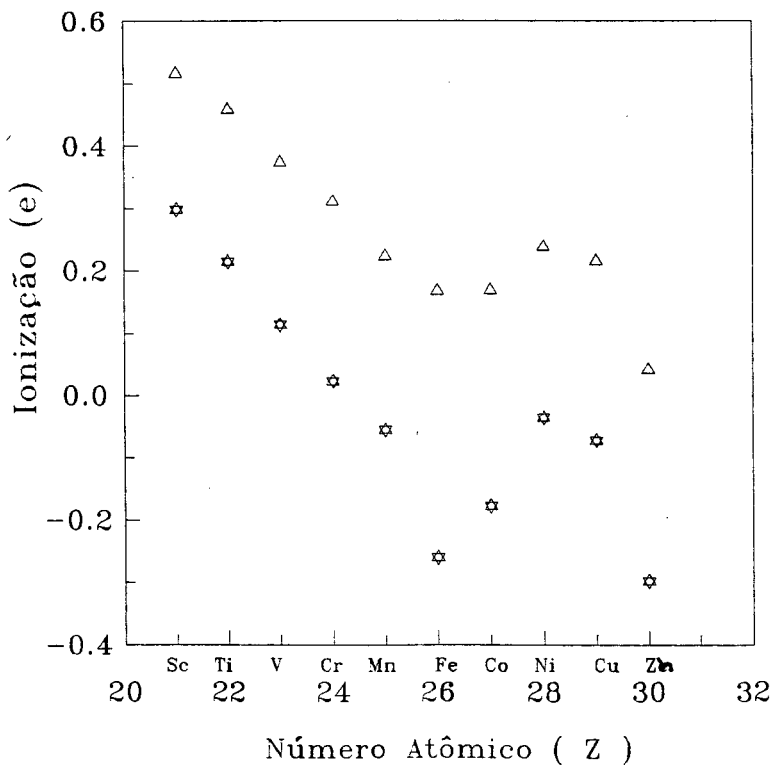


Figura 6.2. Ionização calculada para as impurezas no sítio FeI (estrelas) e no sítio FeII (triângulos) versus o núm. atômico.

Nos sítio FeII, verificamos uma ionização maior que é sempre positiva, e que decresce do seu maior valor para o Sc (+0.519) até o Co, com um ligeiro crescimento para o Ni e o Cu, atingindo um mínimo no Zn.

Os resultados calculados para o campo hiperfino (HF) são mostrados na figura 6.3. O campo HF nos sítios FeI cresce desde o Sc até o Mn. Daí, para o Co ele muda de sinal e observamos um salto no valor de HF para o seu maior valor negativo. O Co tem o maior valor para o HF (negativo), que decresce daí em diante (em valor absoluto) até o Ni, mantendo o mesmo sinal.

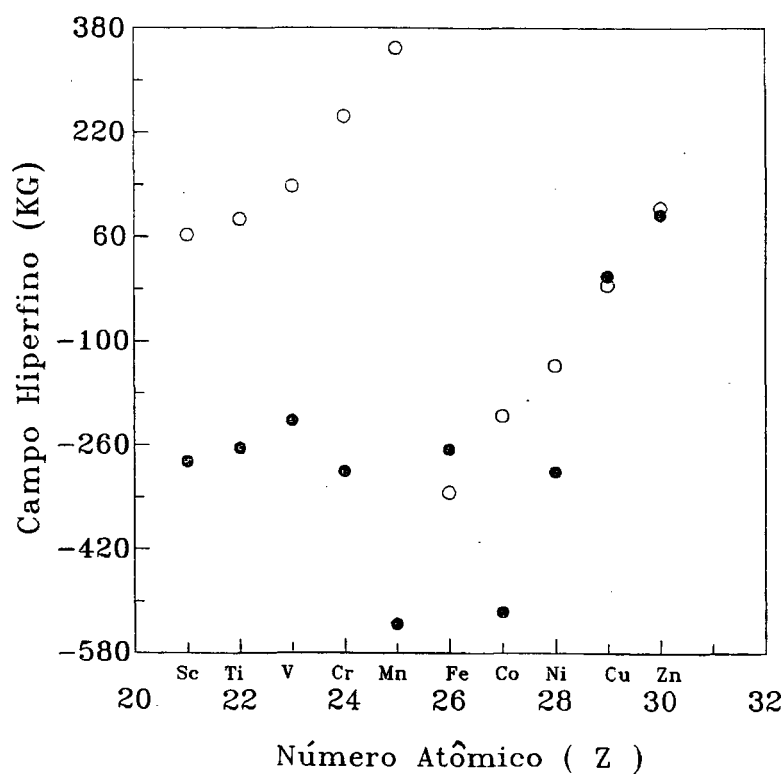


Figura 6.3. Campo hiperfino calculado para as impurezas no sítio FeI (Círculos vazios) e no sítio FeII (Círculos cheios) versus o núm. atômico.

No Cu e no Zn há um novo aumento de HF. A maior contribuição para HF vem dos elétrons localizados  $3d$ , que têm o mesmo sinal de HF.

Nos sítios FeII o comportamento de HF ainda é mais complicado. No Cu não há campo, enquanto que no Zn este é positivo, sendo negativo para todas as demais impurezas. O maior valor para HF ocorre no Mn (-535 KG), e em seguida para o Cu(-516 KG). A maior contribuição para HF nestes íons vem dos elétrons localizados  $d$ .

Observe na figura 6.4 a PDOS para o Sc, pode-se ver como os estados se acumulam na banda  $d$  próxima da energia de Fermi ( $E_F$ ). Os elétrons de condução têm um caráter mais localizado, com um pico inteiro sobre  $E_F$  para os elétrons  $4p$ . Ao acrescentar mais um elétron, na figura 6.5 (para o Ti) podemos ver como este entra ocupando os estados de *spin-down*, crescendo o momento magnético local (em valor absoluto). O próximo elétron  $d$  adicionado (vanádio) ocupa ainda estados de *spin-down*, também causando um aumento no momento magnético (em valor absoluto). Aqui a maior contribuição para o coeficiente de calor específico vem dos elétrons localizados  $3d$  (fig. 6.6), como é o caso também do cromo (fig. 6.7). Nos estados  $4p$  vemos como o pico para os estados de spin minoritários se desloca acima da energia de Fermi. Também na banda  $d$  observamos que o elétron adicional entra ocupando a banda  $d$  minoritária, crescendo (em valor absoluto) o momento magnético. Observe como desde o Sc até aqui o pico para estados vazios na banda  $d$  está encolhendo.

No Mn (fig. 6.8), podemos ver como a banda  $d$  minoritária está mais distribuída, com os estados se deslocando para valores menores em energia. Surge agora uma maior interação de troca. Houve uma redução substancial nos estados vazios da banda  $d$ .

É nítido no Co (fig. 6.9) a inversão do sinal do momento magnético. O elétron adicional ocupa estados *spin-up*. Há uma grande interação de troca e surgem picos



intensos em torno de  $E_F$ . No Ni os estados estão mais distribuídos (fig. 6.10), com um pico intenso sobre  $E_F$  para elétrons de *spin-down*.

No Cu (fig. 6.11) verificamos como os elétrons de condução 4s se acumulam em energias menores, enquanto os elétrons  $d$  se tornam mais distribuídos em direção a energias menores. O estado quase paramagnético do Zn pode ser visto na figura 6.12. Veja como os estados se localizam em energias mais baixas em todas as bandas, assim como a minúscula interação de troca.

Observe nas figuras 6.13 a 6.21 as PDOS para o sítio FeII, note como os estados são mais bem distribuídos do que nos sítios FeI. Os estados vazios da banda  $d$  diminuem e tendem a se acumular em torno da energia de Fermi  $E_F$ . Desde o Sc até o V (figs. 6.13 a 6.15), o elétron  $d$  adicional entra sempre ocupando estados de *spin-down*, crescendo desta forma (em valor absoluto) desta forma o momento magnético atômico local. A partir daí, desde o Cr até o Cu (figs. 6.16 a 6.20) podemos observar uma inversão de sinal de  $\mu$ , com o elétron  $d$  adicional ocupando agora estados de *spin-up*. Na figura 6.20 podemos observar o colapso do momento magnético do cobre, o qual nos revela uma estrutura de picos espalhados, sendo que este cancelamento ocorre devido as contribuições opostas dos elétrons  $d$  (+0.257) e os de condução 4s e 4p (-0.068 e -0.168), veja tabela 6.1.

Novamente, como no caso do sítio FeI, observamos uma tendência de localização para os estados do Zn, caracterizando um estado quase paramagnético, com os estados localizando-se em regiões de baixa energia em todas as bandas, como pode ser visto na figura 6.21.

As contribuições para o coeficiente de calor específico em sítios FeII são sempre devido a elétrons *spin-down*  $d$  sendo que para o Cr e o Mn são também devido a elétrons *spin-up*  $d$

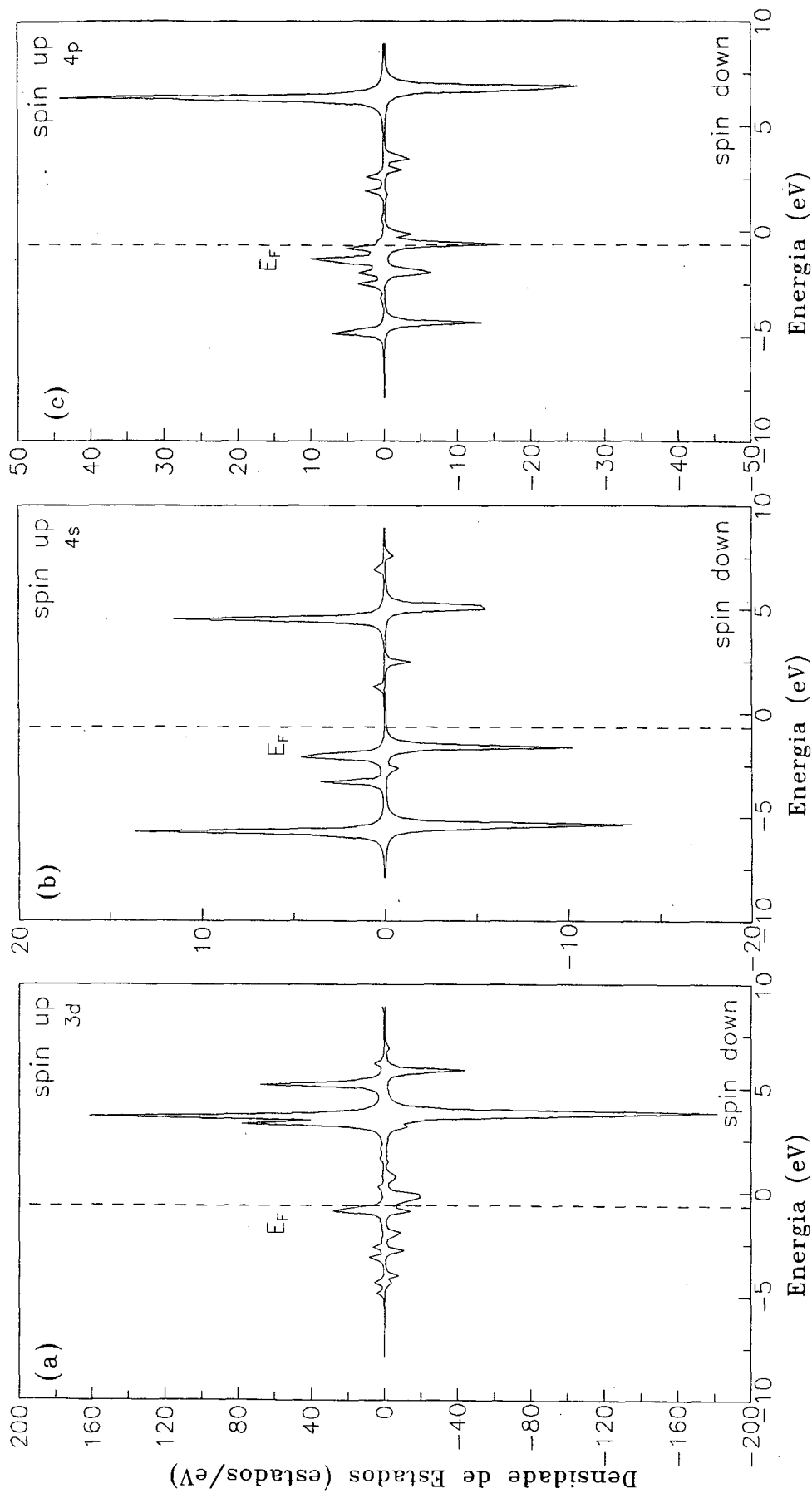


Figura 6.4. PDOS para o Sc no sítio FeI. A linha vertical indica a energia de Fermi.

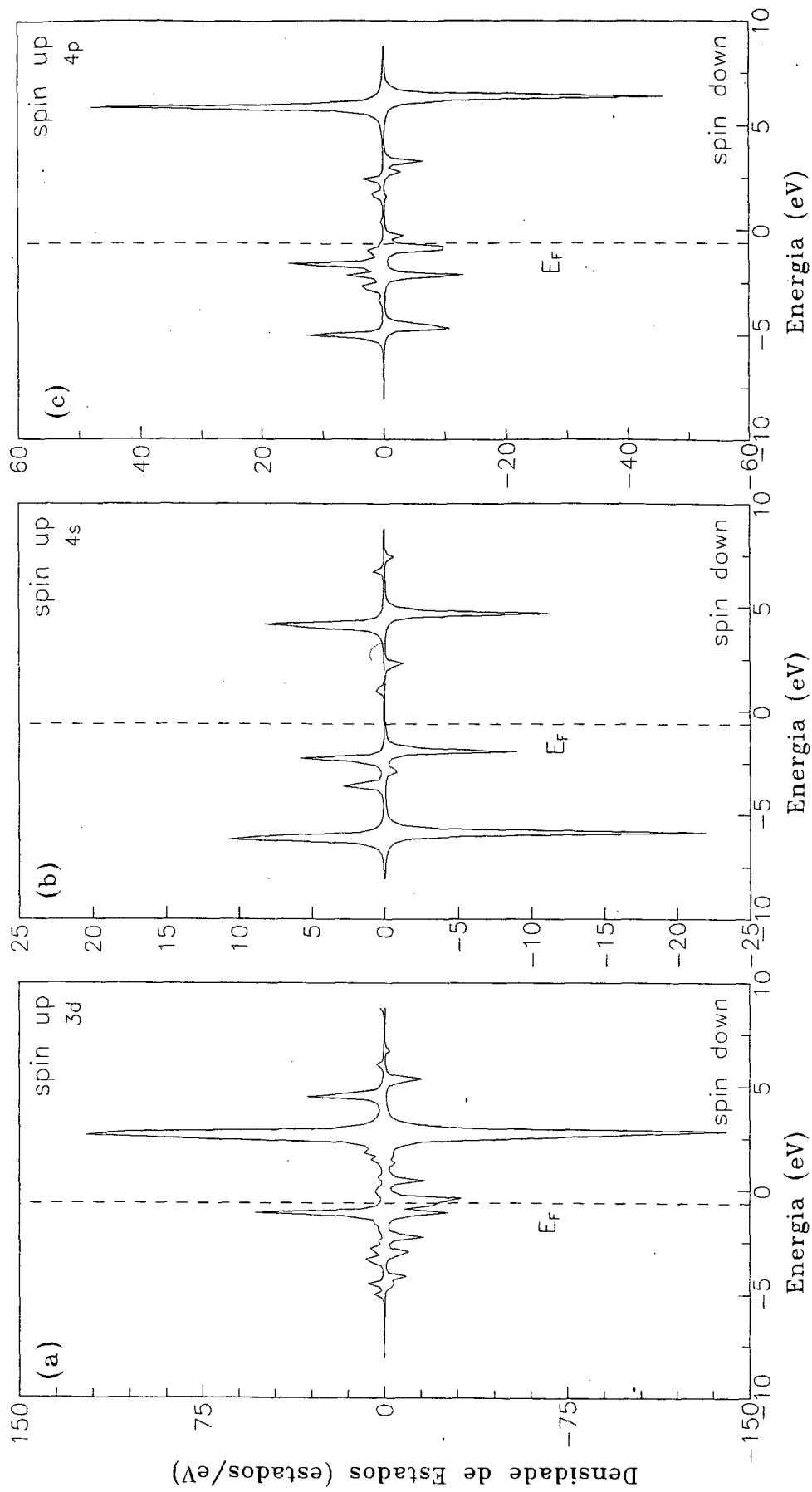


Figura 6.5. PDOS para o Ti no sítio Fe. A linha vertical indica a energia de Fermi.

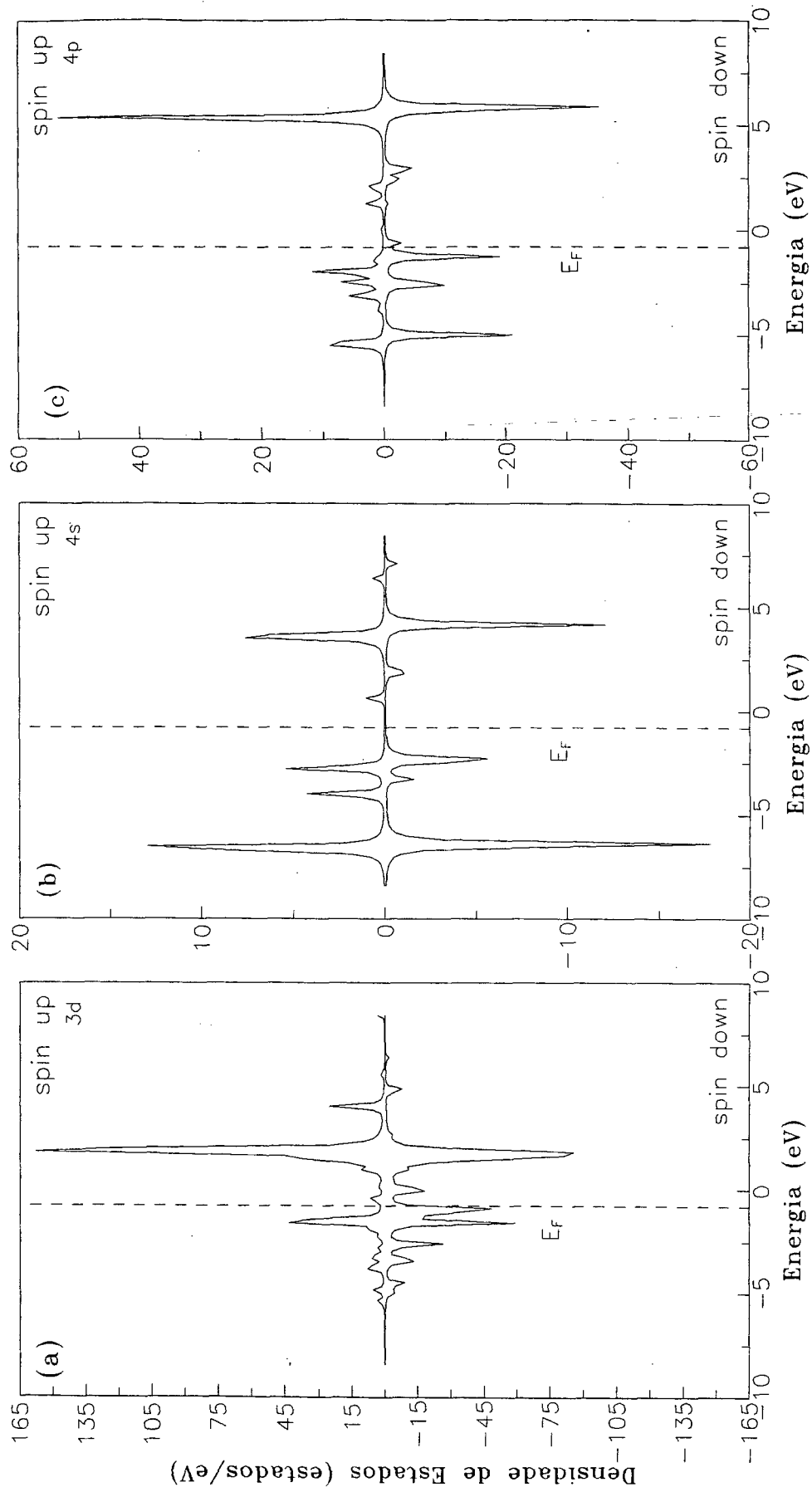


Figura 6.6. PDOS para o V no sítio Fe. A linha vertical indica a energia de Fermi.

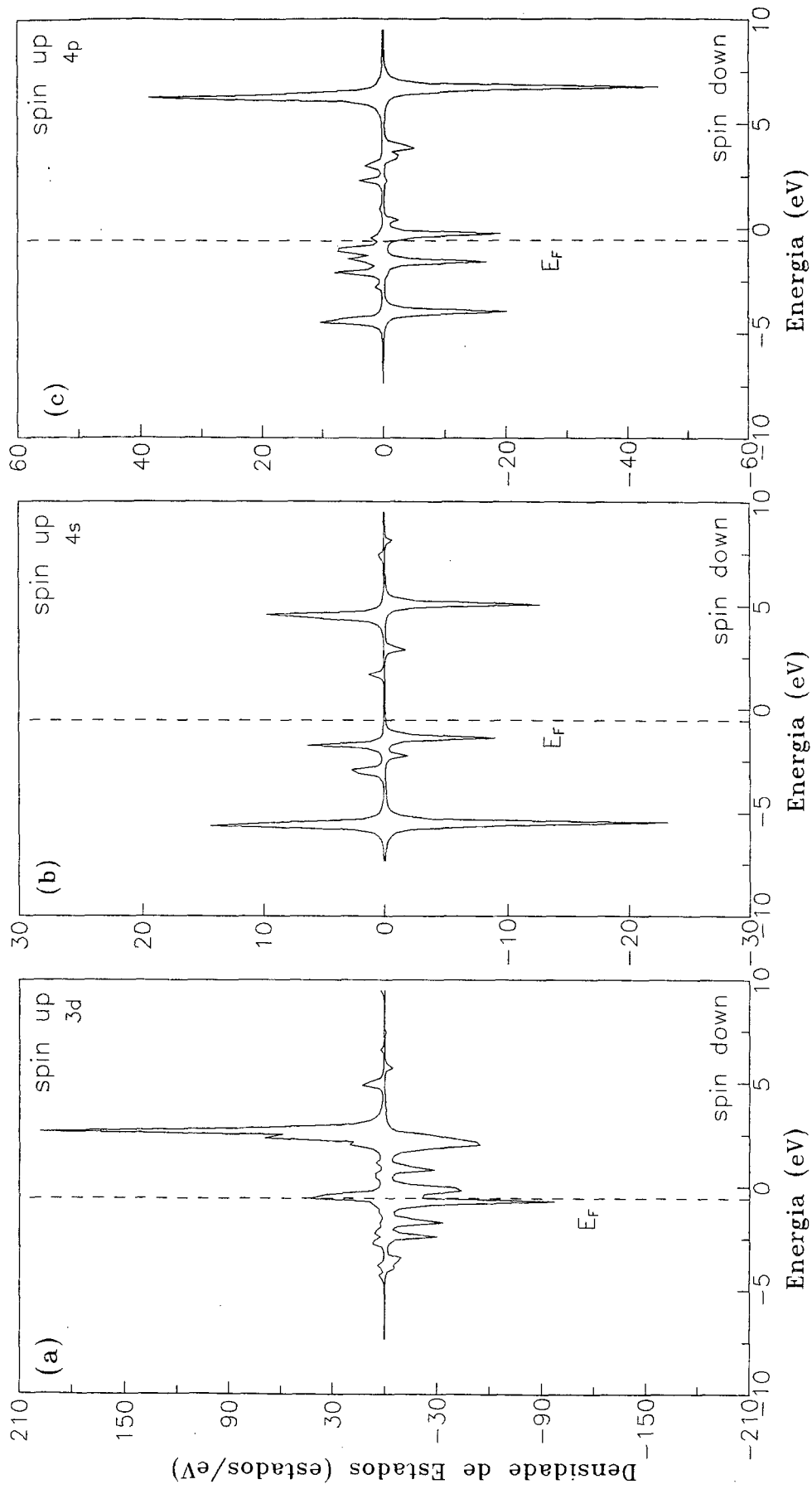


Figura 6.7. PDOS para o Cr no sítio FeI. A linha vertical indica a energia de Fermi.

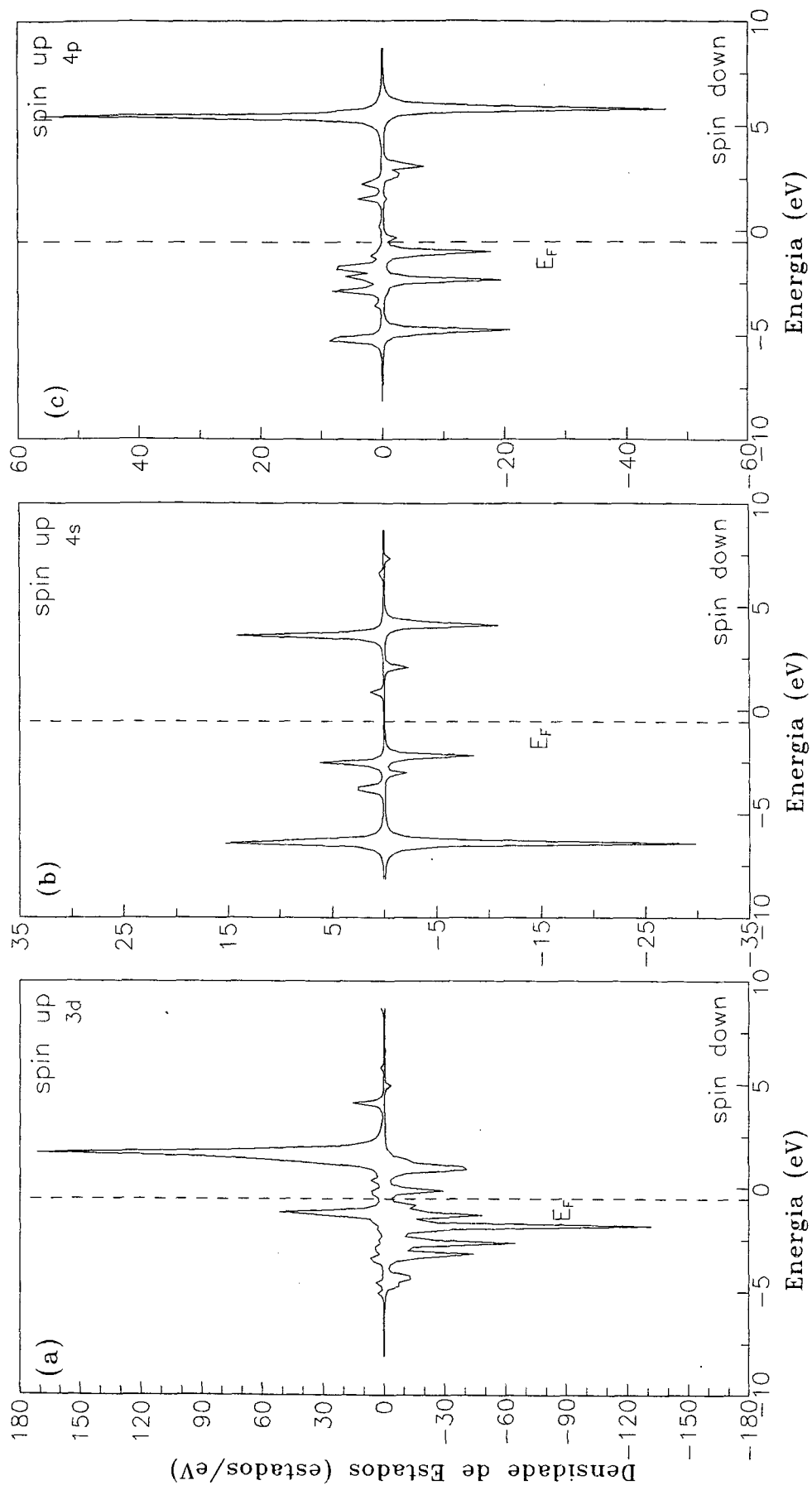


Figura 6.8. PDOS para o Mn no sítio Fe: A linha vertical indica a energia de Fermi.

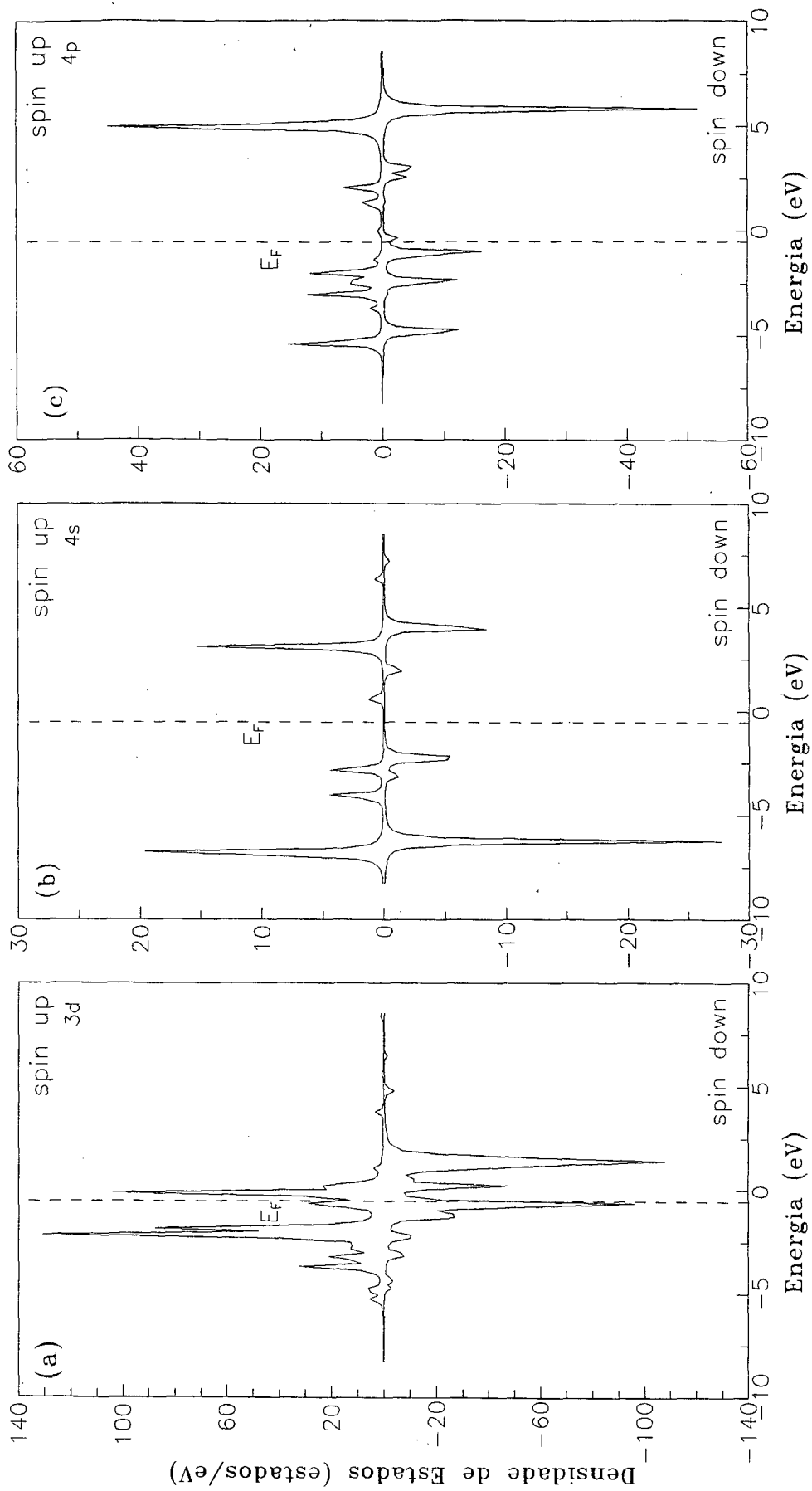


Figura 6.9. PDOS para o Co no sítio FeI. A linha vertical indica a energia de Fermi.

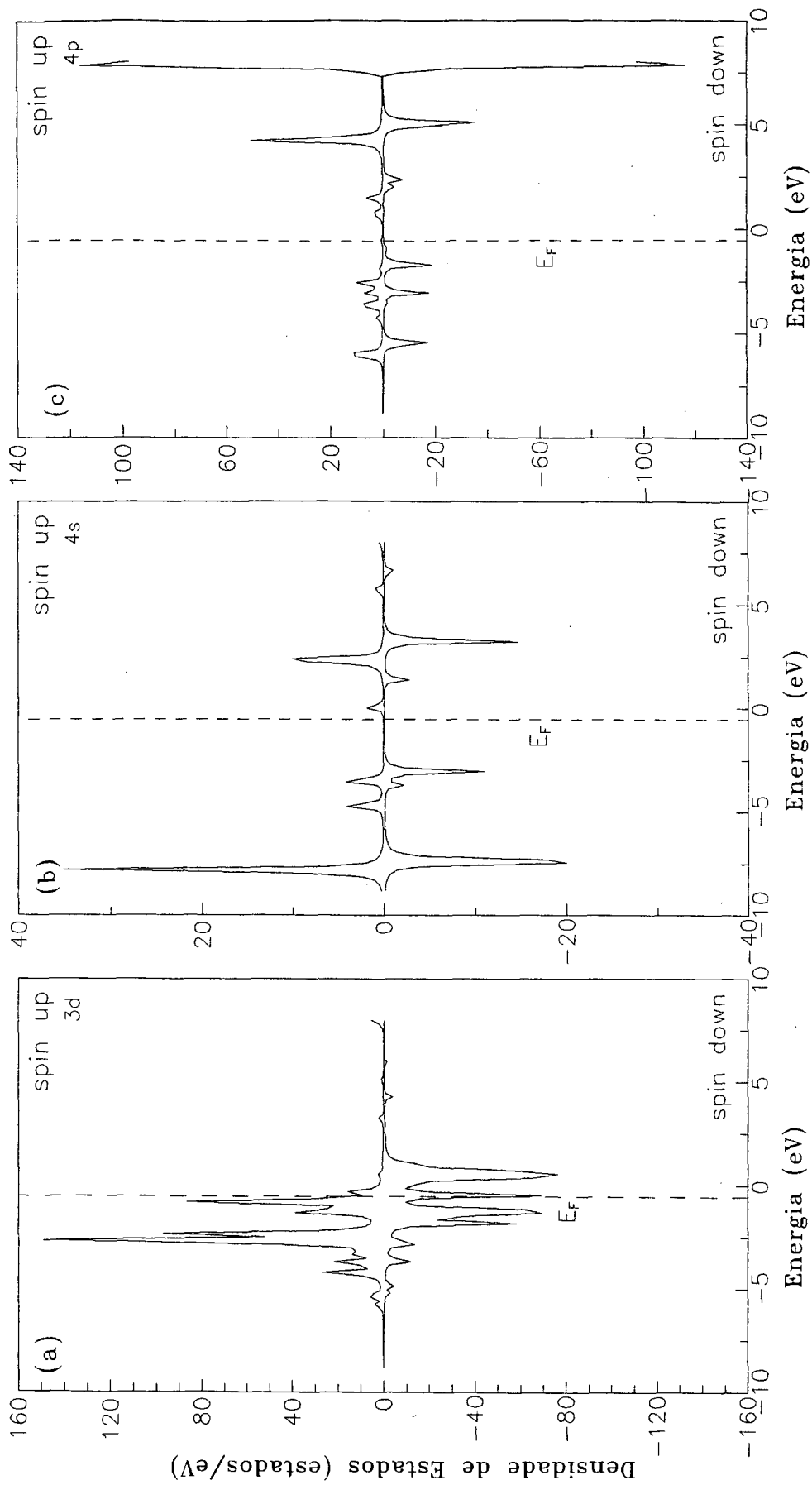


Figura 6.10. PDOS para o Ni no sítio Fe. A linha vertical indica a energia de Fermi.



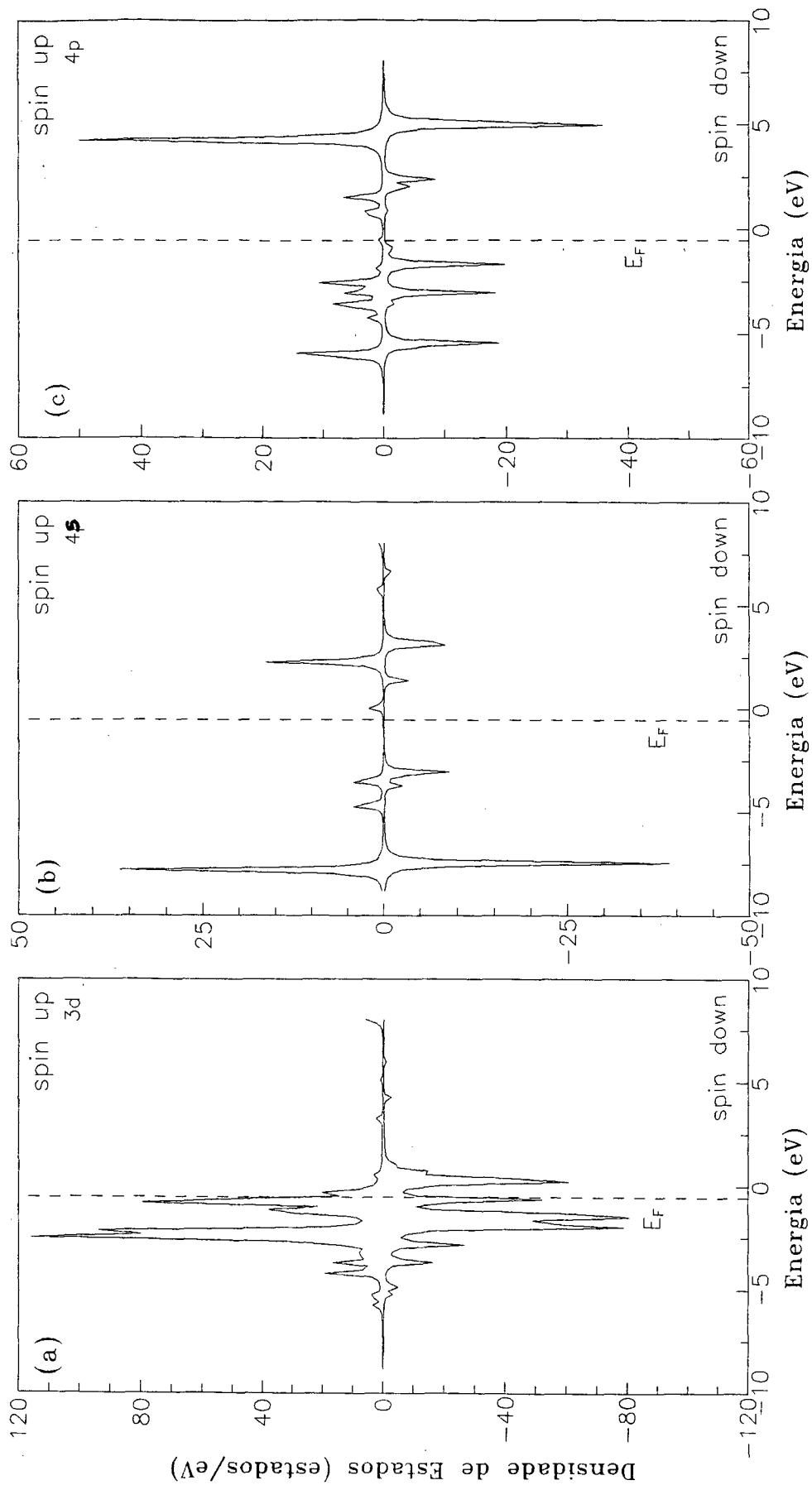


Figura 6.11. PDOS para o Cu no sítio FeI. A linha vertical indica a energia de Fermi.

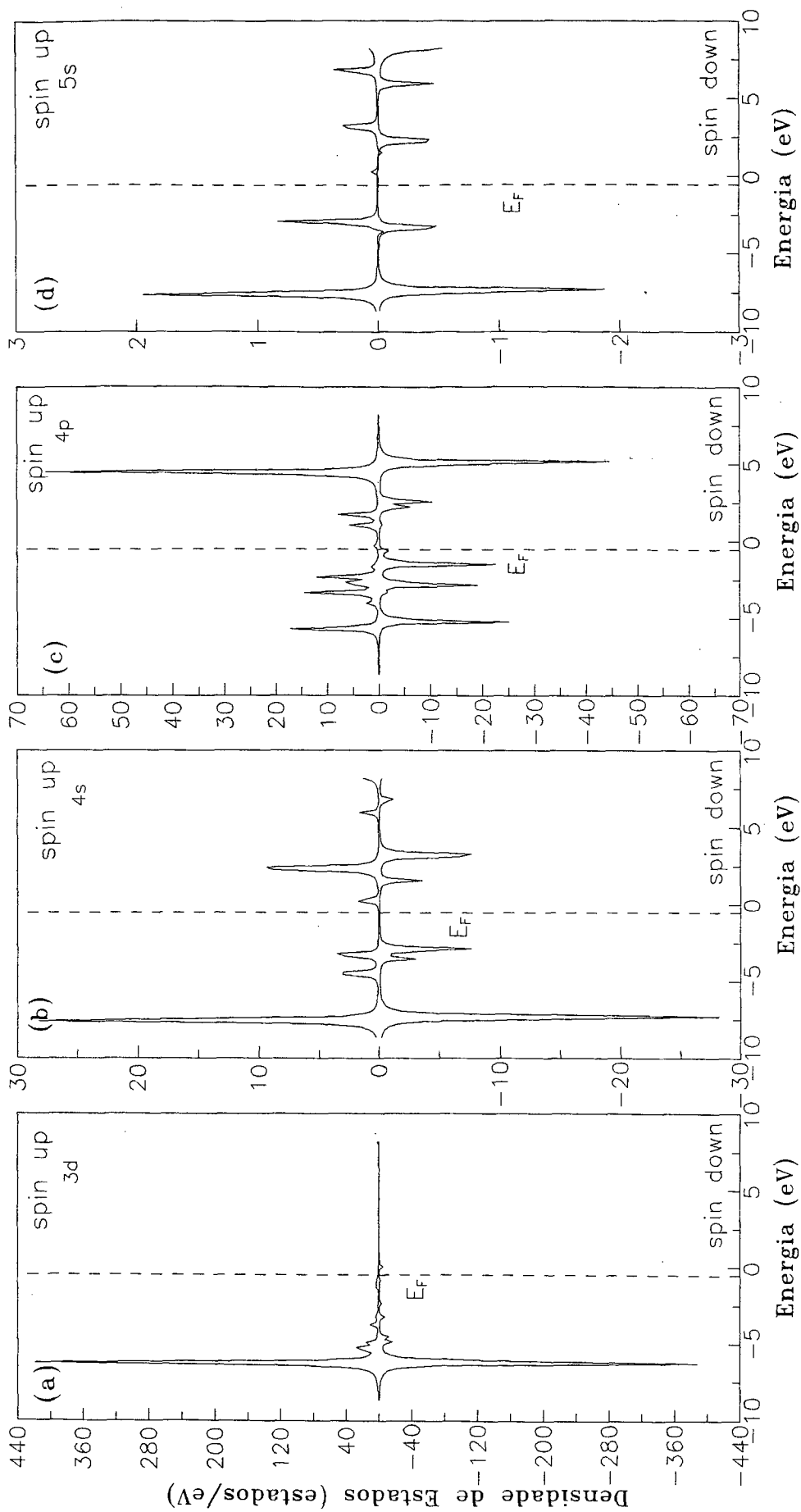


Figura 6.12. PDOS para o Zn no sítio Fe. A linha vertical indica a energia de Fermi.

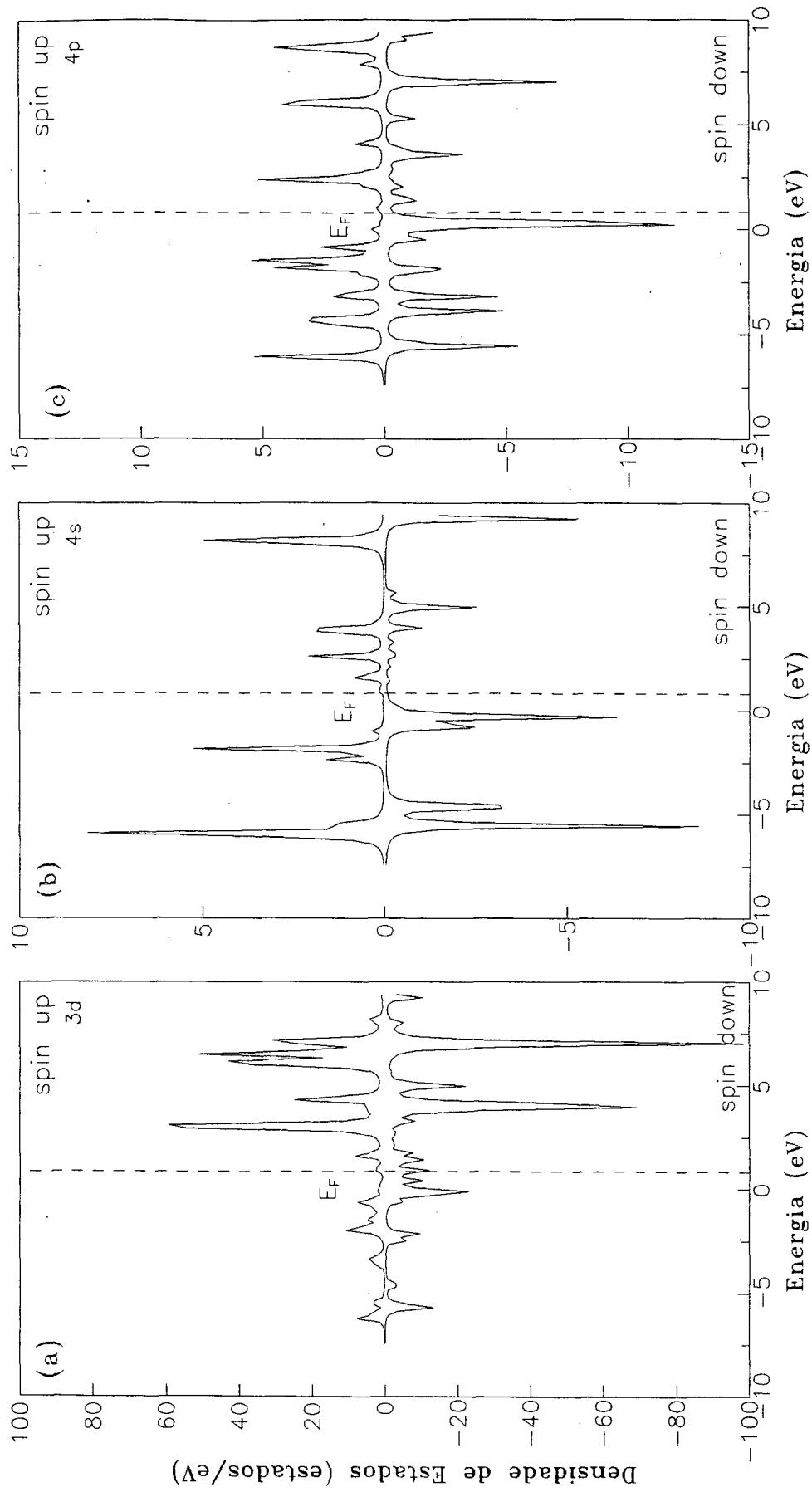


Figura 6.13. PDOS para o Sc no sítio FeII. A linha vertical indica a energia de Fermi.

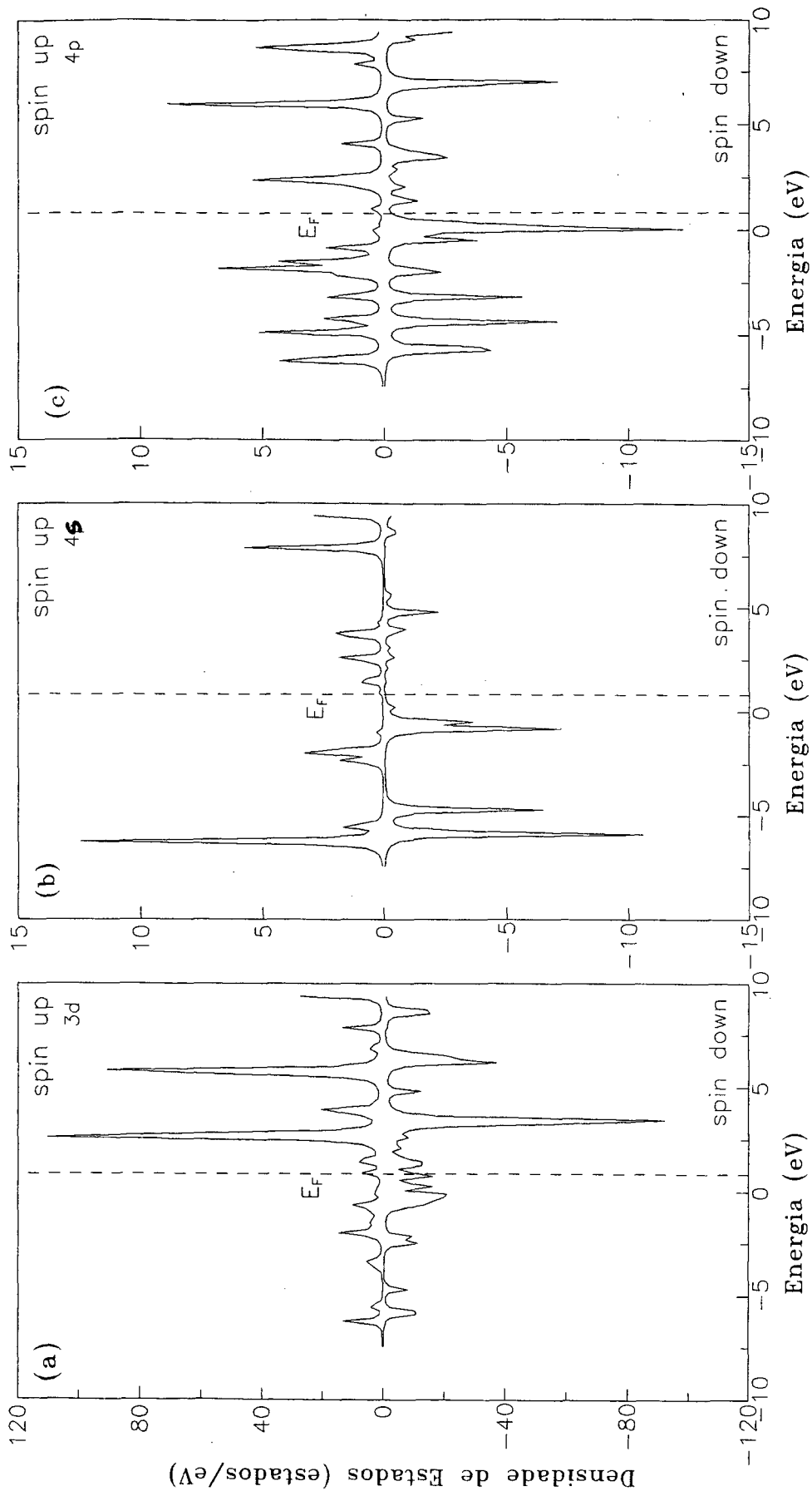


Figura 6.14. PDOS para o Ti no sítio FeII. A linha vertical indica a energia de Fermi.

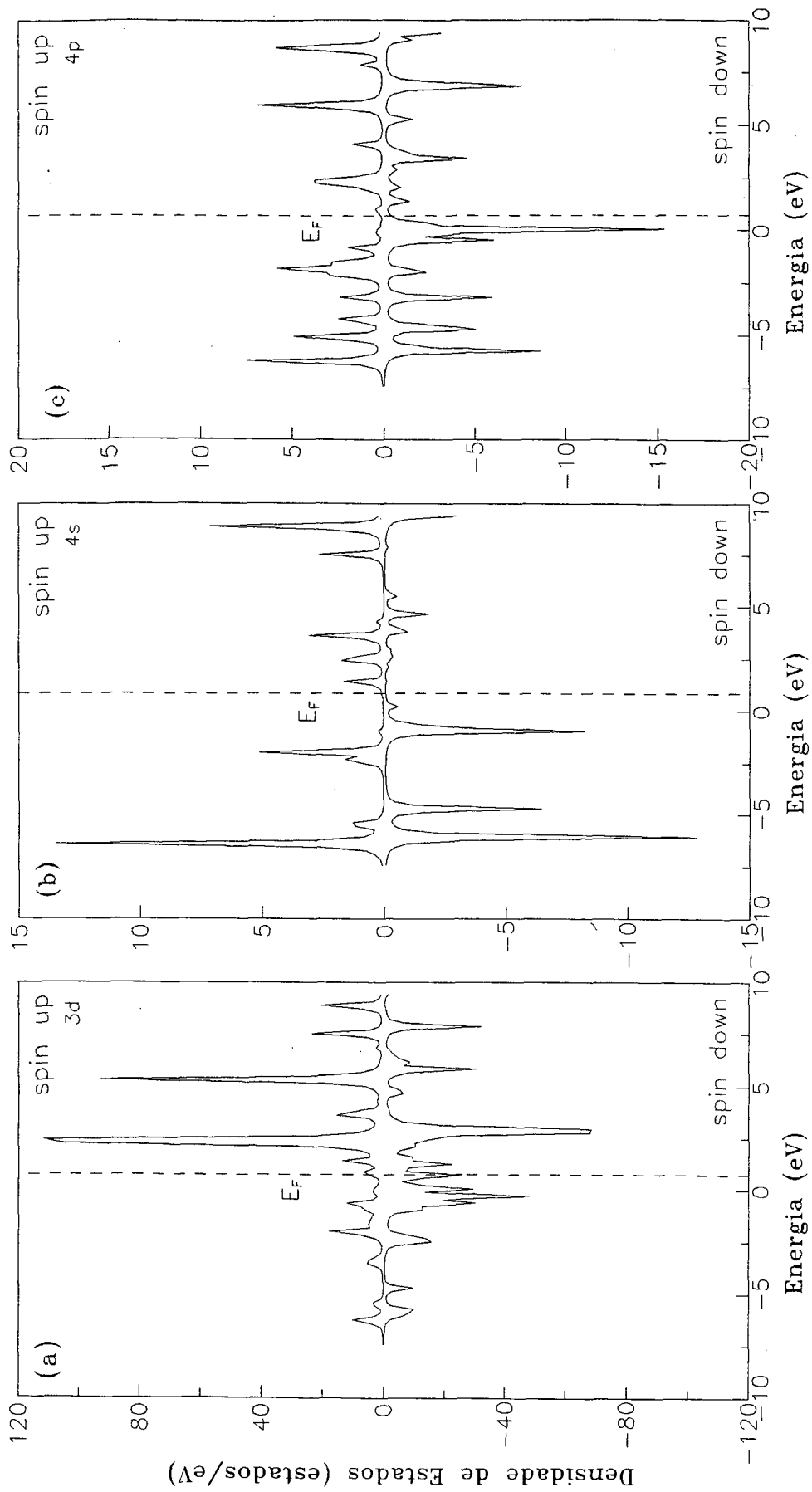


Figura 6.15. PDOS para o V no sítio FeII. A linha vertical indica a energia de Fermi.

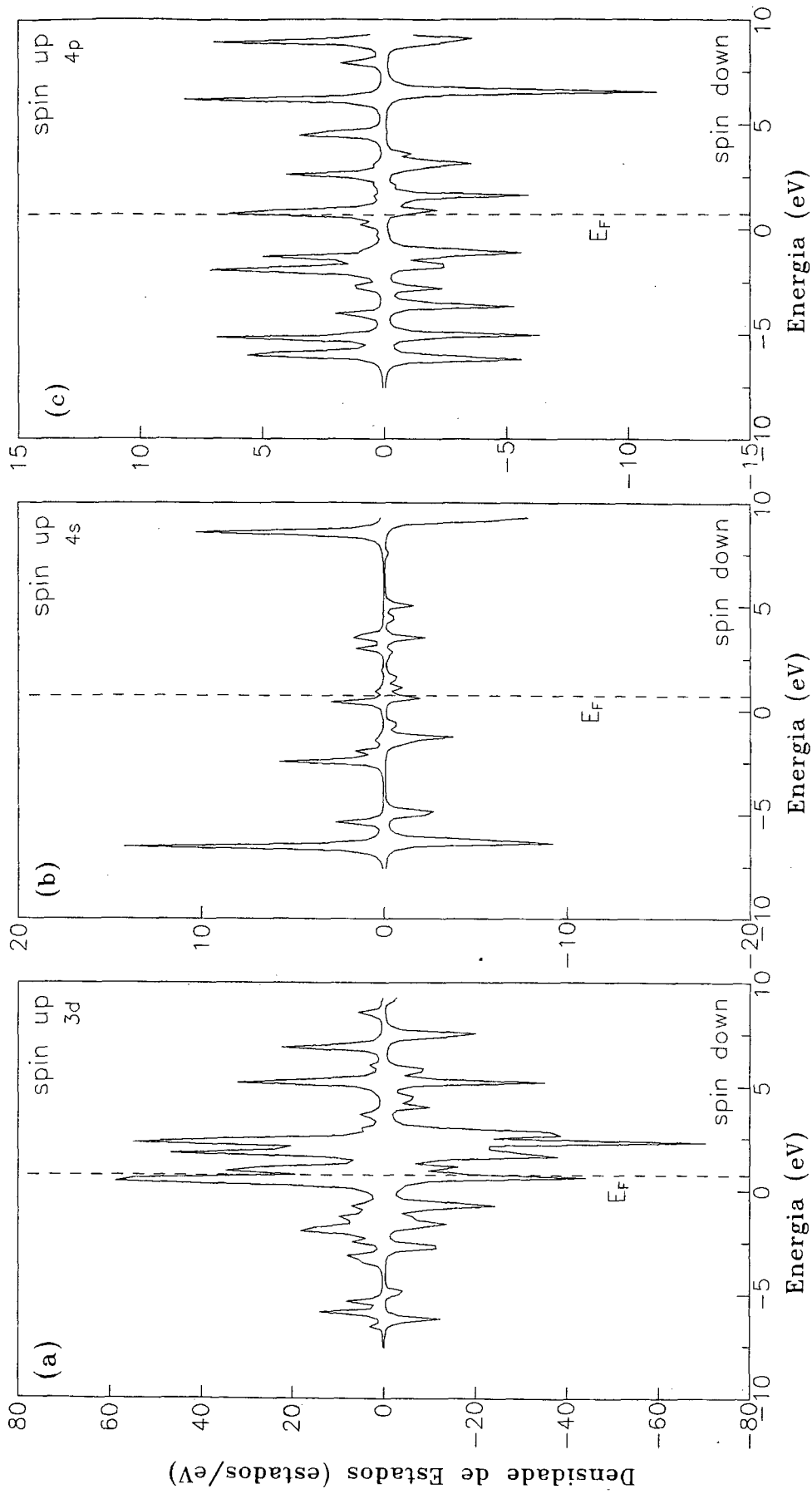


Figura 6.16. PDOS para o Cr no sítio FeII. A linha vertical indica a energia de Fermi.

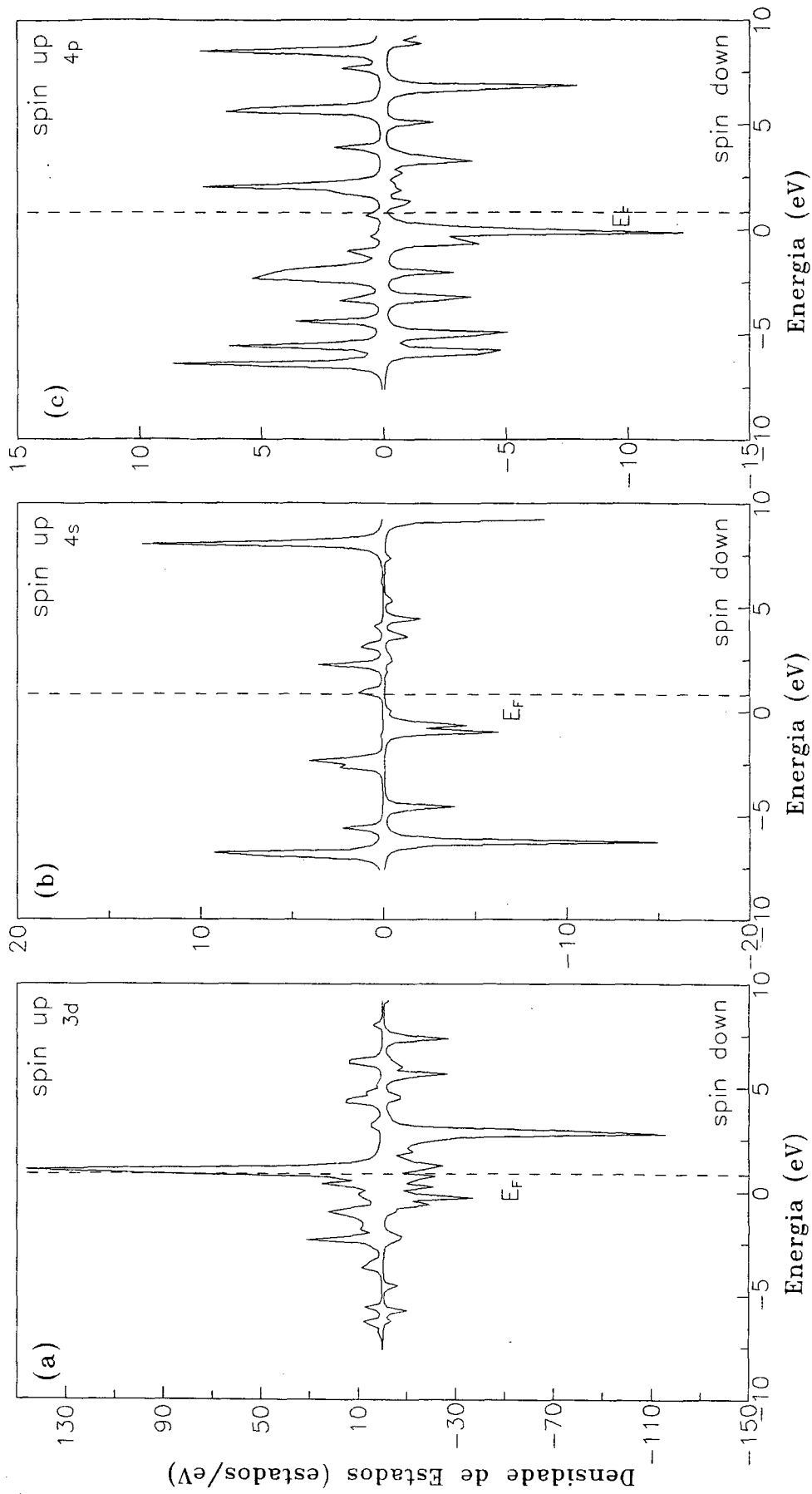


Figura 6.17. PDOS para o Mn no sítio FeII. A linha vertical indica a energia de Fermi.

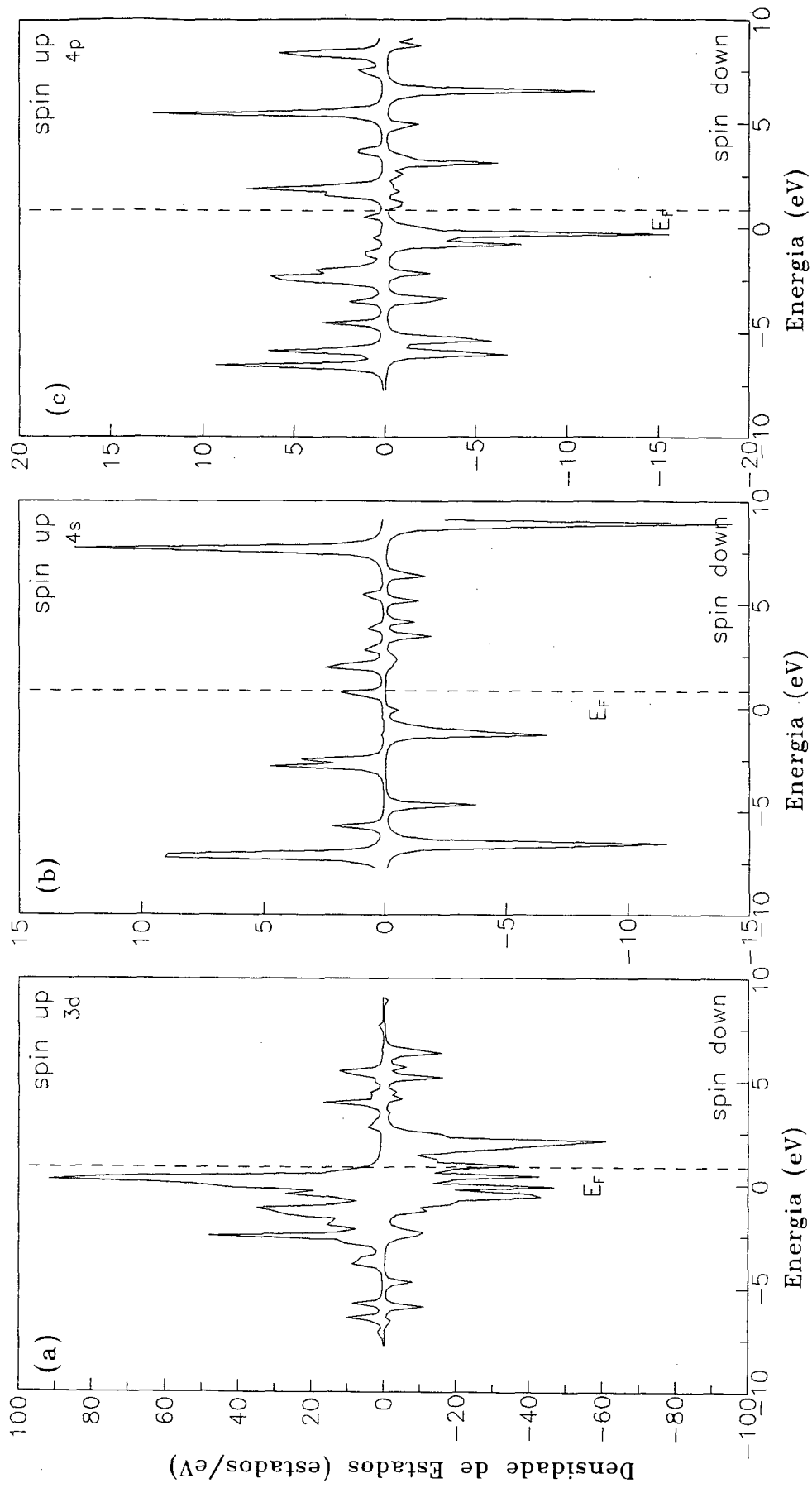


Figura 6.18. PDOS para o Co no sítio FeII. A linha vertical indica a energia de Fermi.



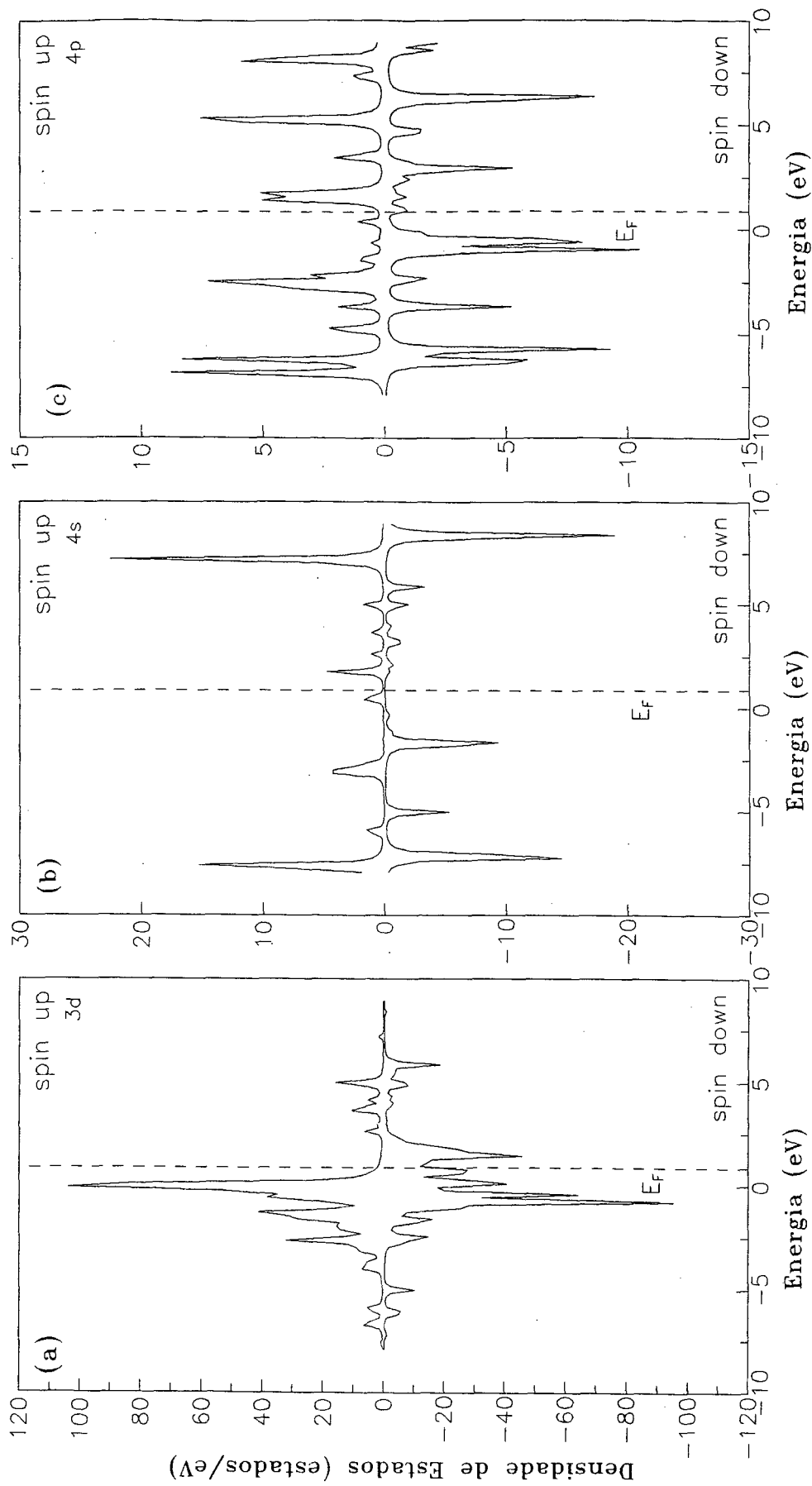


Figura 6.19. PDOS para o Ni no sítio FeII. A linha vertical indica a energia de Fermi.

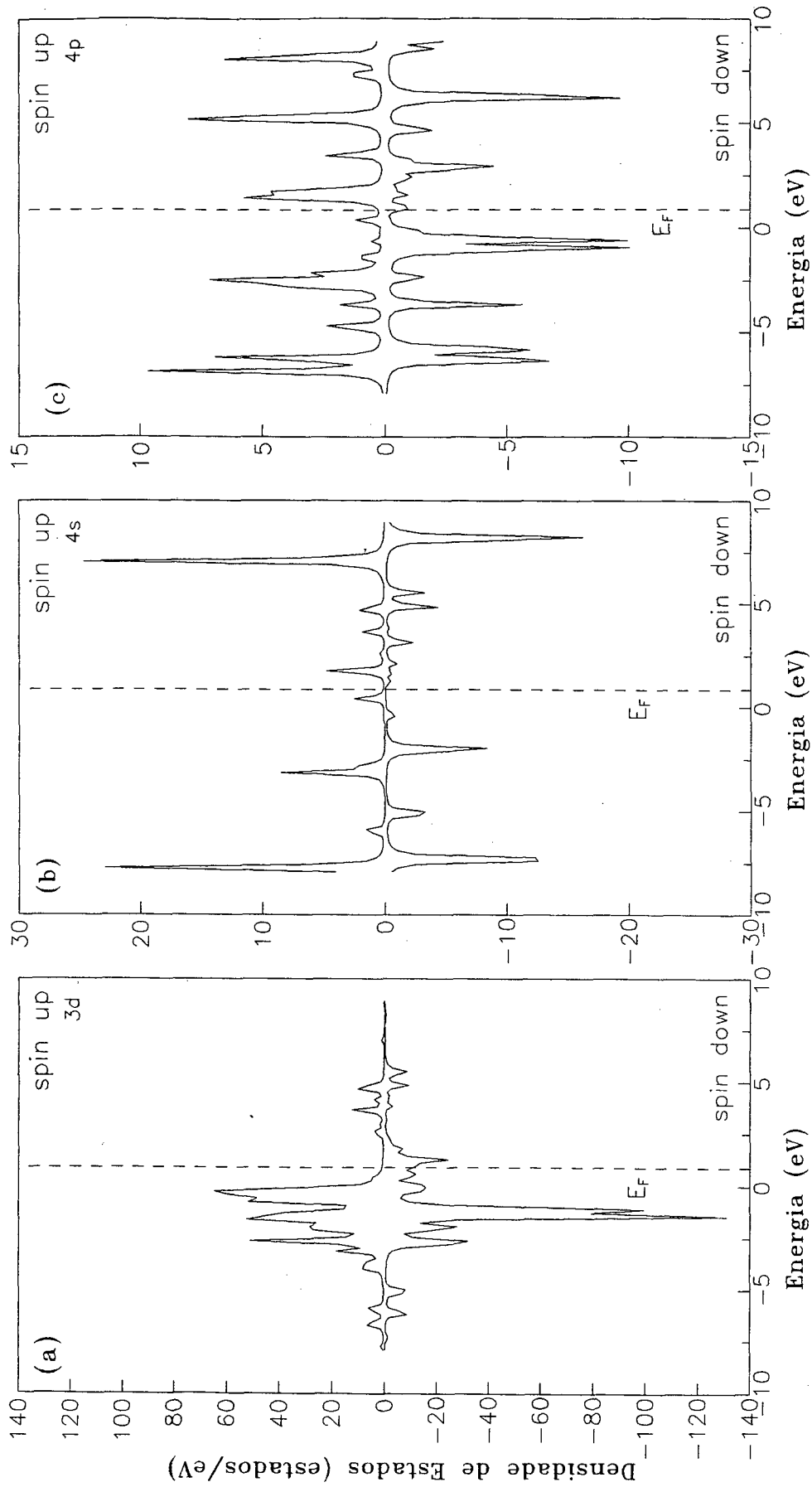


Figura 6.20. PDOS para o Cu no sítio FeI. A linha vertical indica a energia de Fermi.

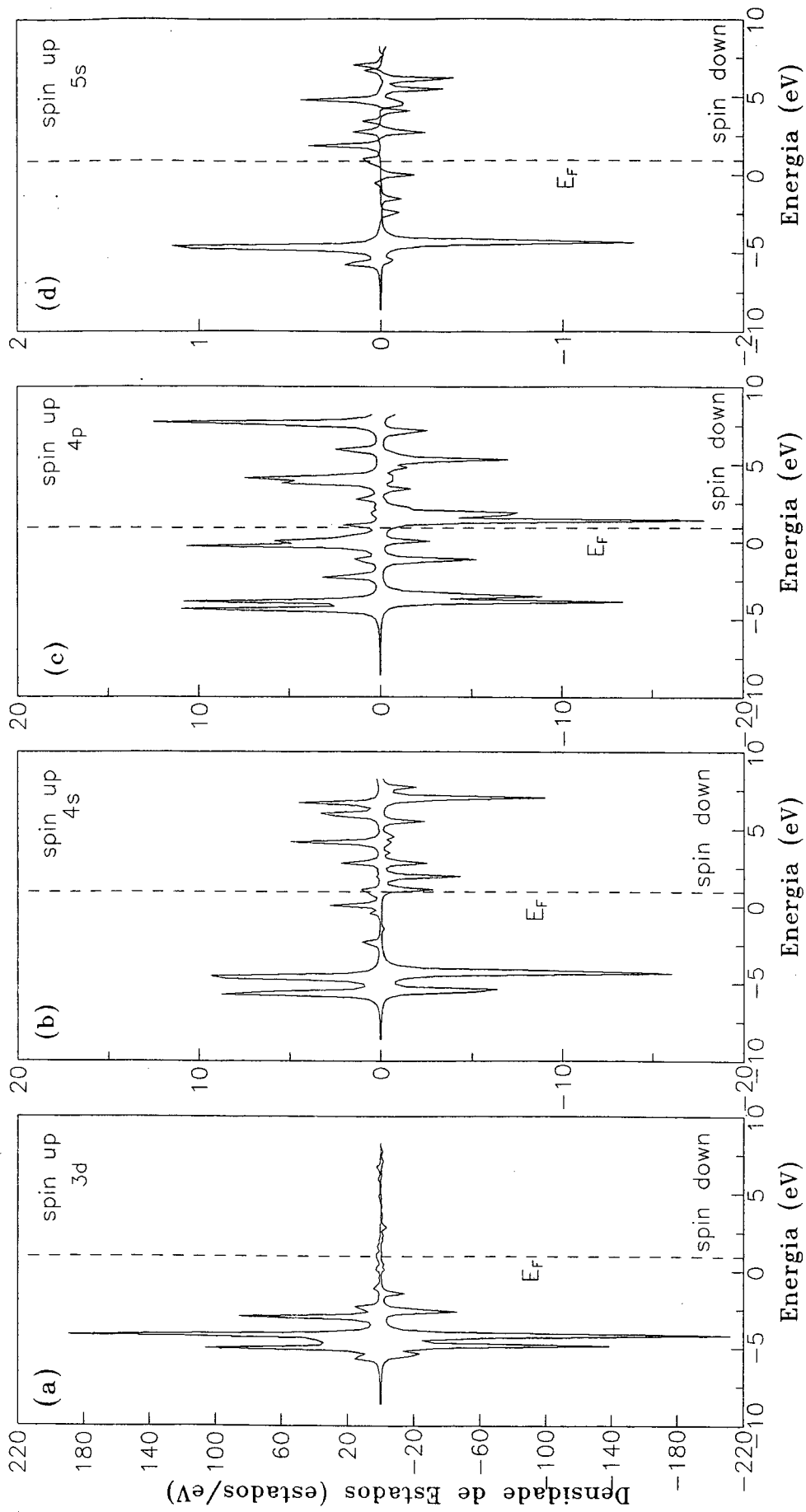


Figura 6.21. PDOS para o Zn no sítio FeII. A linha vertical indica a energia de Fermi.

# CAPÍTULO 7

## Estrutura Eletrônica e Magnética

### para ligas $\gamma' - \text{Fe}_{4-x}\text{Mn}_x\text{N}$

Para a construção das ligas usamos como base o  $\gamma' - \text{Fe}_4\text{N}$  onde substituímos alguns átomos de ferro por átomos de manganês. Construímos 3 ligas considerando a localização em sítios FeI e a simetria no cristal, ou seja, considerando sempre aglomerados de simetria mais alta para fins de convergência.

#### 7.1 Procedimentos de Cálculo

Construímos as ligas conforme esquema mostrado nas figuras 7.1 e 7.2, sendo que na figura 7.1 mostramos os aglomerados centrados no sítio FeII e na figura 7.2 centrado no sítio FeI. Uma das ligas foi feita com a substituição de 2 átomos de ferro localizados em sítios FeI, primeiros vizinhos ao sítio FeII no qual nosso aglomerado estava

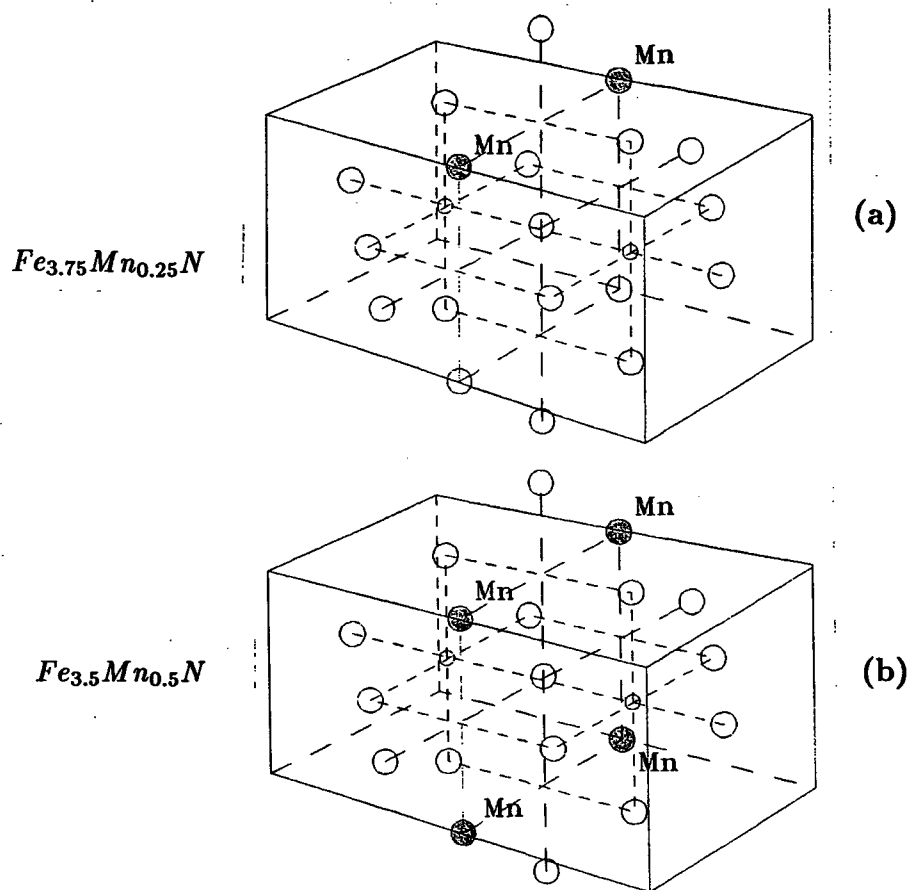


Figura 7.1. Aglomerados de 27 átomos representando os primeiros e segundos vizinhos do sítio FeII. A origem é o átomo central do aglomerado. Liga com dois átomos de Mn (a) e liga com quatro átomos de Mn (b) como primeiros vizinhos.

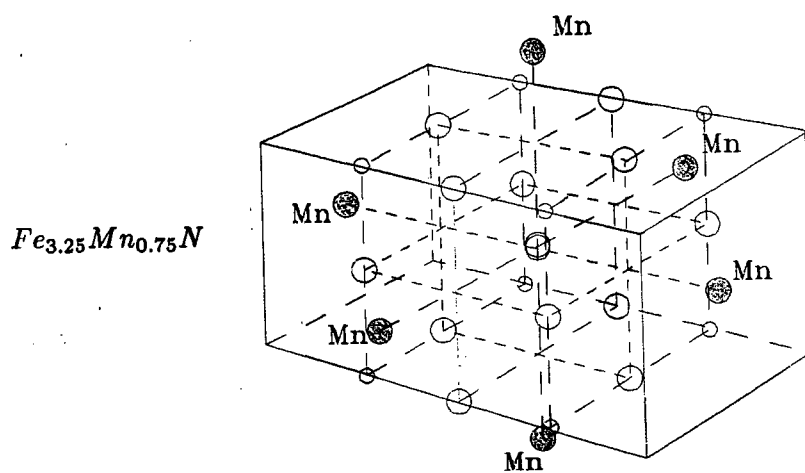


Figura 7.2. Aglomerado de 21 átomos representando os primeiros e segundos vizinhos do sítio FeI. A origem é o átomo central do aglomerado. Liga com seis átomos de Mn como segundos vizinhos.

centrado, por 2 átomos de manganês, figura 7.1a. Outra liga construída, foi com a substituição de 4 átomos de ferro por 4 de manganês, como mostrado na figura 7.1b.

A terceira liga foi feita com o aglomerado centrado no sítio FeI, com 6 átomos Mn segundos vizinhos (NNN), como mostrado na figura 7.2.

Todos os cálculos para a PDOS, HF, IS e momento magnético para estas ligas seguiram o mesmo procedimento usado para os cálculos com o  $\gamma' - Fe_4N$ , realizados no capítulo 5.

Para a liga com dois átomos de Mn, centrada no sítio FeII, os cálculos foram efetuados utilizando o esquema de "caroço congelado" (1s-2s) até obtermos a convergência, devido a baixa simetria apresentada por este aglomerado, por outro lado a liga com 4 átomos de Mn esteve com o caroço congelado apenas no início dos cálculos, sendo depois dada liberdade variacional a todos os elétrons envolvidos. Para a liga centrada no sítio FeI com 6 átomos de Mn foi usado o mesmo procedimento.

## 7.2 Resultados e Discussão

Na figura 7.3 podemos observar as PDOS para o sítio FeII com a introdução de 2 átomos de Mn na rede. A parte superior indica os estados de spin-up e a parte inferior estados de spin-down. Podemos observar na figura que a densidade de elétrons  $d$  é maior próximo a energia de Fermi principalmente devido a elétrons spin-down. Podemos observar também o caráter mais localizado para os estados-s. Por outro lado observamos um acoplamento antiferromagnético entre elétrons  $3d$ ,  $4s$  e  $4p$ .

Na figura 7.4 temos a PDOS para o sítio FeII para a liga com 4 átomos de Mn, podemos observar que existe um pequeno aumento na densidade de elétrons spin-down

4s na região de baixas energias, e que as contribuições para o coeficiente de calor específico vem dos elétrons *spin-down*  $d$ .

Na figura 7.5 podemos observar a PDOS do sítio FeI para a liga com 6 átomos de Mn na segunda vizinhança, onde podemos ver que a contribuição a DOS local na superfície de Fermi para estados  $3d$  devido a elétrons *spin-down* é mais acentuada, sendo que agora, comparada com a PDOS do  $\gamma' - Fe_4N$  (fig. 5.4), observamos que existem estados *spin-up*  $3d$  vazios. Podemos observar também que a contribuição a PDOS em valor absoluto é a mesma para elétrons  $4s$  e  $4p$ , com um acoplamento antiferromagnético entre elétrons  $4s$  e  $3d$ .

Podemos observar na tabela 7.1 que as contribuições dos níveis  $3d$  para *spin* diminuem com a inclusão de mais 2 átomos de Mn na liga centrada no sítio FeII ao passo que as contribuições dos elétrons da banda de condução ( $4s+4p$ ) aumentam e são opostas, desta forma diminuindo o momento magnético.

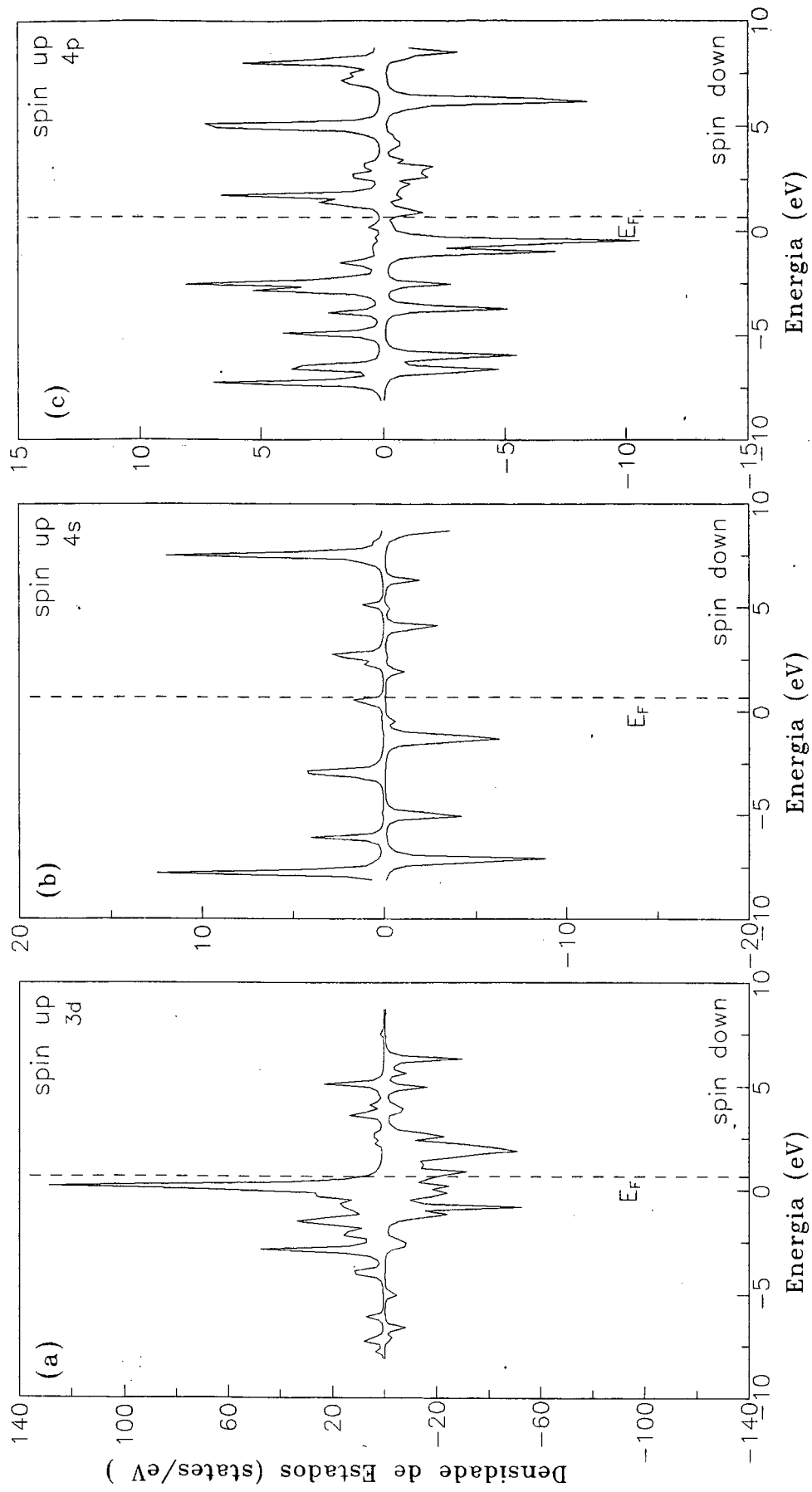


Figura 7.3. PDOS para o sítio FeII na liga com 2 átomos de Mn. A linha vertical indica a energia de Fermi.



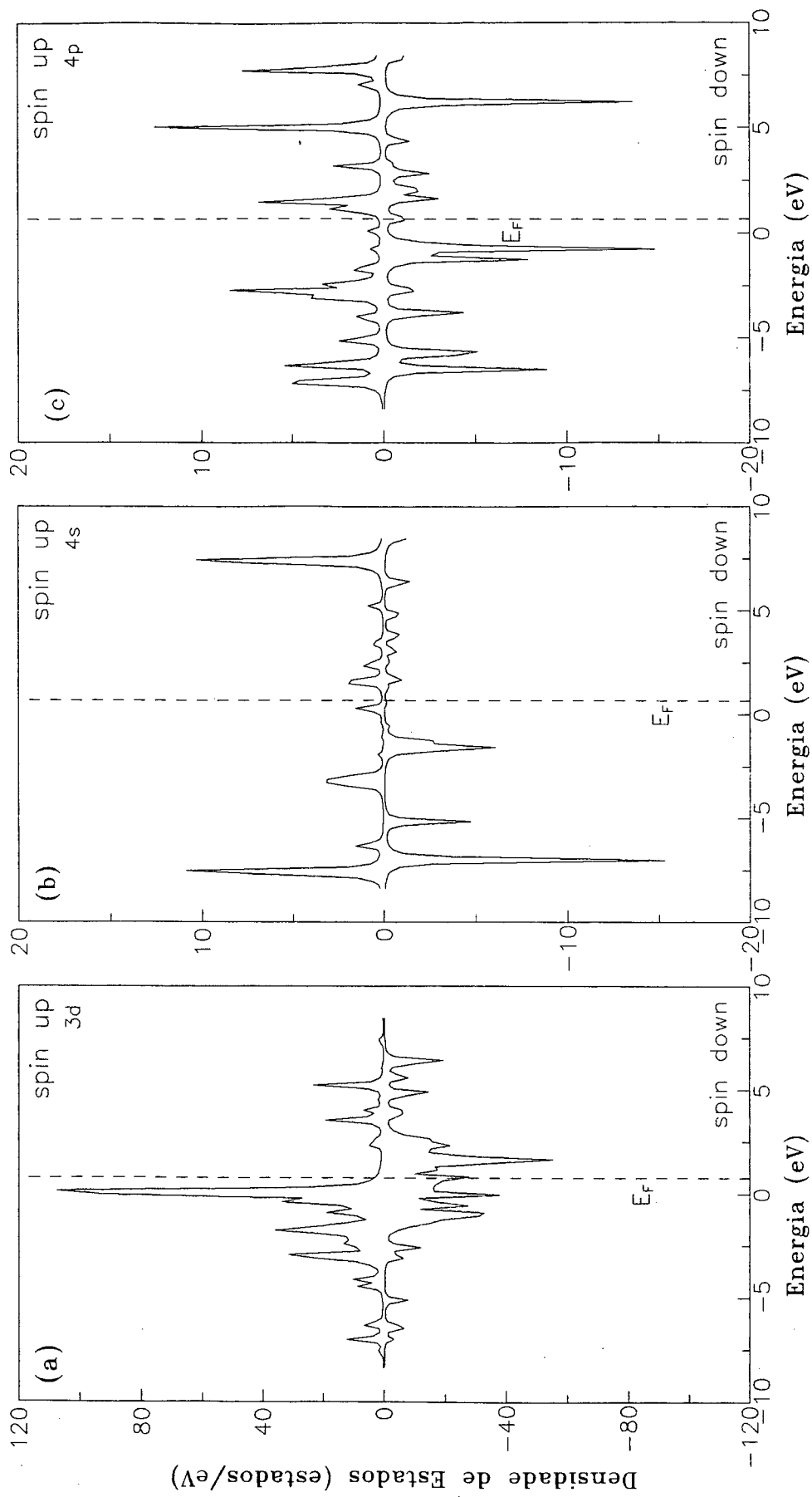


Figura 7.4. PDOS para o sítio FeII na liga com 4 átomos de Mn. A linha vertical indica a energia de Fermi.

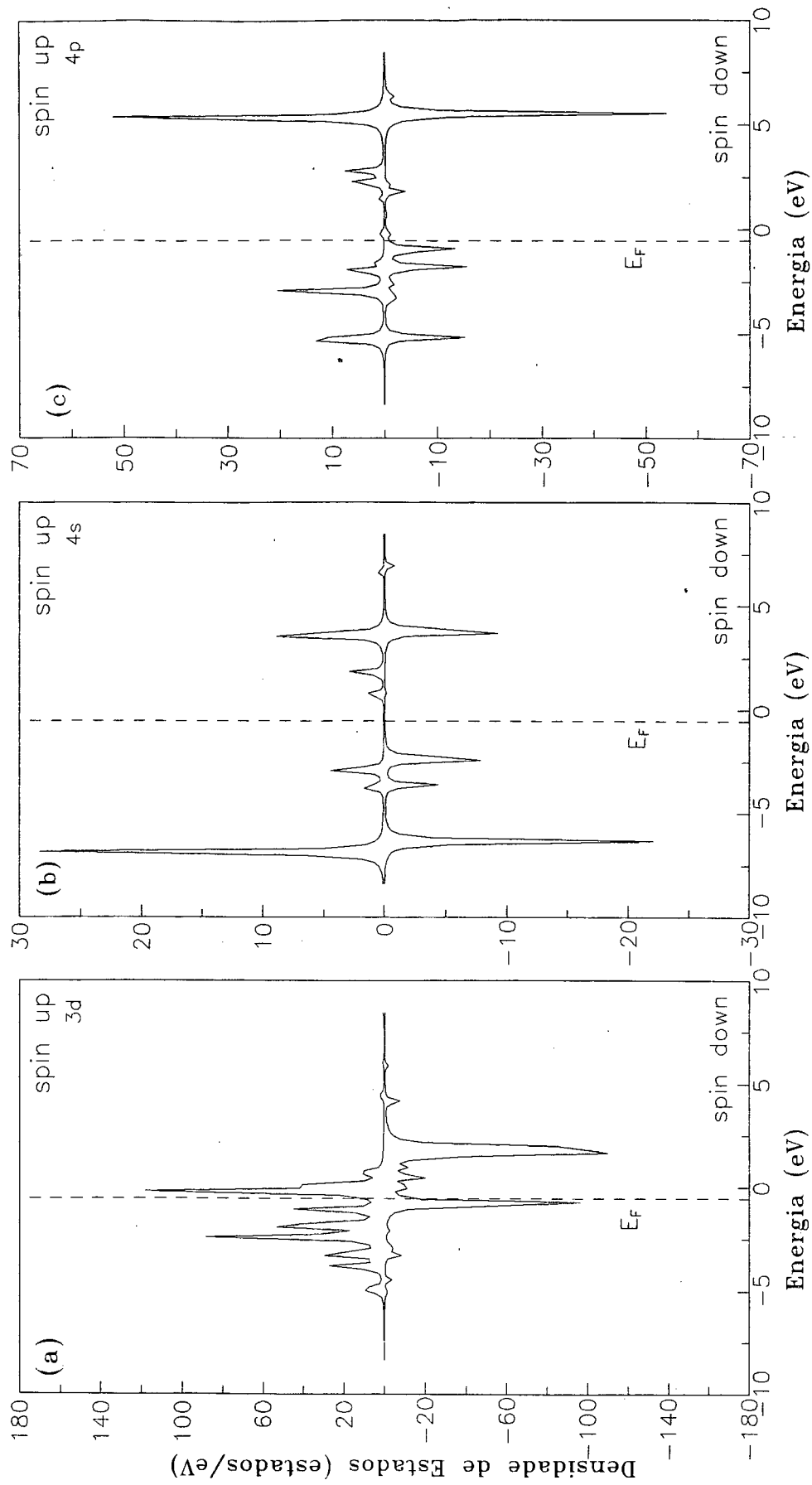


Figura 7.5. PDOS para o sítio FeI na liga com 6 átomos de Mn. A linha vertical indica a energia de Fermi.

Núm. átomos Mn vizinhos.	↑ + ↓		↑ - ↓		$\mu(\mu_b)$ $\pm 0.01$	$E_F(eV)$	$Q(e)$		
	3d	4s	4p	3d				4s	4p
2 Mn	6.496	0.717	0.719	1.983	-0.063	-0.125	1.70	0.67	0.10
4 Mn	6.488	0.691	0.726	1.836	-0.070	-0.126	1.64	0.76	-0.06
6 Mn(NNN)	6.504	0.728	0.839	2.928	-0.021	-0.057	2.85	-0.61	0.12

Tabela 7.1. Tabela com os valores para a população dos níveis, juntamente com spin nas ligas  $\gamma' - Fe_{4-x}Mn_xN$ .  $\mu$  é o momento magnético,  $E_F$  é a energia de Fermi e  $Q$  é a ionização.

O momento magnético para as ligas pode ser analisado na figura 7.6. Note que duas das ligas estão centradas em sítios FeII com átomos Mn como primeiros vizinhos (NN) e uma centrada no sítio FeI com átomos Mn como segundos vizinhos (NNN). Os valores obtidos para o momento magnético são dados em valores relativos e note que o maior valor alcançado é para a liga com 6 átomos Mn ( $2.849 \pm 0.001 \mu_B$ ), a qual está centrada no sítio FeI. Por outro lado, para as ligas centradas no sítio FeII, notamos que o momento magnético diminui com o aumento do número de átomos Mn, veja a tabela 7-1.

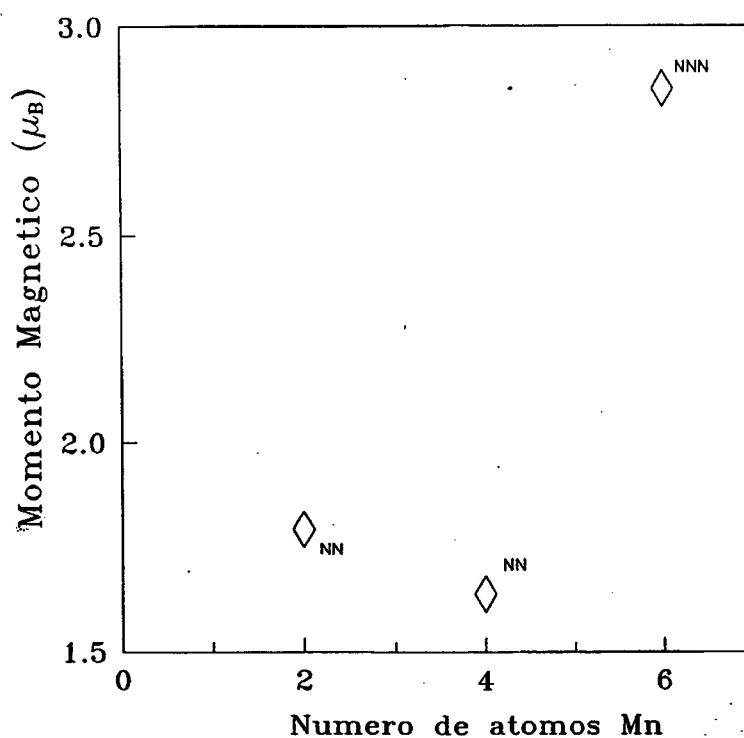


Figura 7.6. Momento magnético calculado no sítio FeII (2NN e 4NN) e no sítio FeI (6NNN) versus o núm. de átomos de Mn na liga.

Os valores calculados para o campo hiperfino (HF) são traçados na figura

7.7. O comportamento é semelhantemente aos valores do momento magnético, sendo que o maior valor (em valor absoluto) alcançado é para a liga com 6 átomos Mn (-630 KG).

Para o desvio isomérico (IS) os dados obtidos podem ser vistos na figura 7.8. O valor de IS para a liga com 6 átomos de Mn foi o mais baixo, comparado com as demais ligas.

Na figura 7.9 é dado os valores encontrados para a ionização, onde podemos ver que a unica liga onde o sítio em questão comporta-se como receptor de elétrons é a liga com 4 átomos de Mn com um valor de -0.06 elétrons para o sítio FeII, já para as demais ligas os sítios FeI e FeII comportam-se como doadores de elétrons. Nota-se também que com a substituição de mais 2 átomos Fe por Mn na liga com 2 átomos de Mn, o sítio FeII passa de doador para receptor de elétrons (veja tabela 7.1).

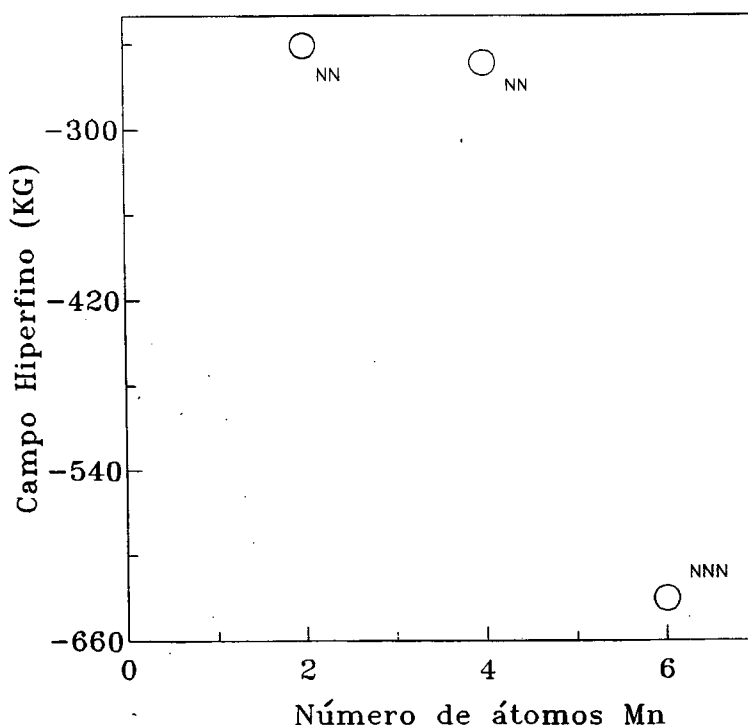


Figura 7.7. Campo hiperfino calculado no sítio FeII e no sítio FeI versus o núm. de átomos de Mn na liga.

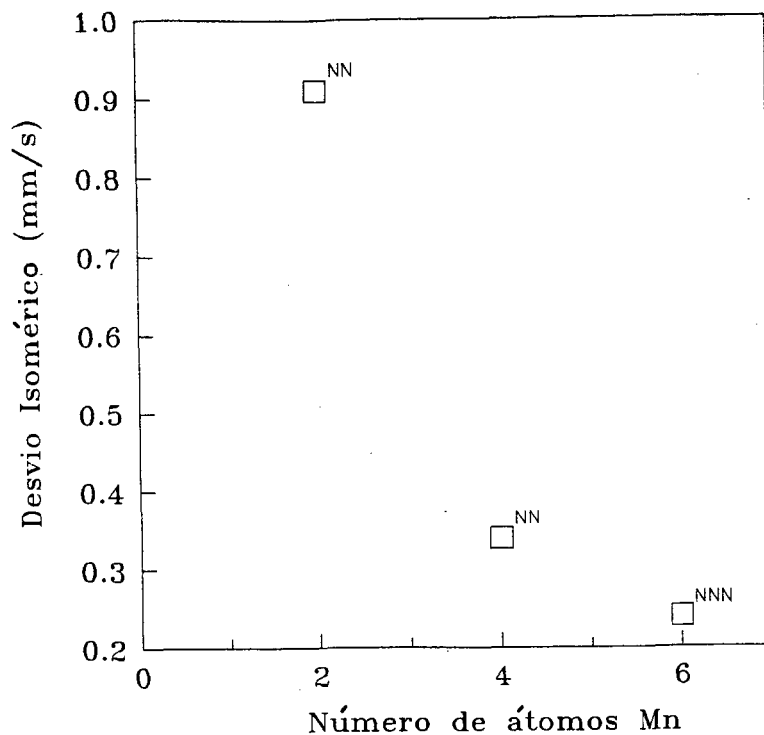


Figura 7.8. Desvio isomérico calculado no sítio FeII e no sítio FeI versus o núm. de átomos Mn na liga.

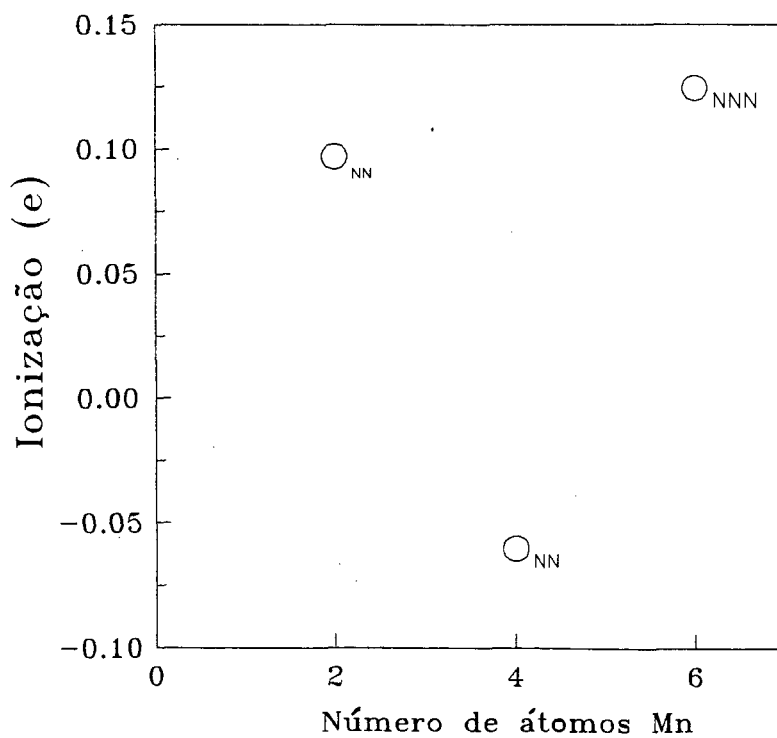


Figura 7.9. Ionização calculada no sítio FeII e no sítio FeI versus o núm. de átomos Mn na liga.

# CAPÍTULO 8

## Conclusão

Utilizamos o método DVM-SCC para investigar a estrutura eletrônica e propriedades magnéticas locais do nitreto de ferro  $\gamma' - Fe_4N$ , bem como de impurezas localizadas  $3d$  na sua rede, e também de algumas ligas  $\gamma' - Fe_{4-x}Mn_xN$ . Para o sistema puro nossos resultados indicaram que os átomos N atuam como receptores de elétrons neste composto. As PDOS calculadas mostraram um caráter mais localizado para elétrons em sítios FeI, que também apresentam uma banda mais estreita se comparada com o sítio FeII. Verificamos ainda o colapso do momento magnético em ambos os sítios de ferro FeI e FeII após 16% de contração do parâmetro de rede, com uma razão de decréscimo diferente em cada sítio. Os resultados calculados para o HF e IS mostraram que o comportamento magnético do composto  $\gamma' - Fe_4N$  é sensível ao espaçamento da rede, cujo ferromagnetismo é estabilizado por elétrons itinerantes.

Com a introdução de impurezas localizadas  $3d$  no  $\gamma' - Fe_4N$ , nossos cálculos indicaram que, para o sítio FeI, do Sc ao Mn, o aumento no momento magnético (em valor absoluto) é devido aos elétrons adicionais de cada impureza preferencialmente

entrarem em estados *spin-down*. Do Co até o Cu há uma inversão no momento magnético pois os elétrons adicionais entram agora em estados *spin-up*, sendo que, para estas impurezas, os estados ficam mais distribuídos em direção à energias mais baixas. No Zn temos um estado quase paramagnético com os estados concentrados em regiões de baixa energia. No sítio FeII os estados estão mais distribuídos, sendo que os estados vazios diminuem e tendem a se concentrar próximos da energia de Fermi. Os elétrons adicionais das impurezas ocupam estados *spin-down* do Sc ao V e do Cr até o Cu em estados *spin-up*, que inverte o sinal do momento magnético para estas impurezas (Cr ao Cu). Para o Zn, o comportamento assemelha-se ao do sítio FeI com um estado quase paramagnético. Os valores calculados para HF mostraram-se sensíveis a introdução de impurezas na rede do  $\gamma' - Fe_4N$ .

Para as ligas  $\gamma' - Fe_{4-x}Mn_xN$  nossos resultados indicaram que, para as ligas centradas no sítio FeII, as contribuições para o coeficiente de calor específico vêm principalmente dos elétrons *spin-down*  $d$ , sendo que, quando inserimos mais átomos de Mn na rede as contribuições de elétrons  $3d$  para o spin diminuem e aumentam as dos elétrons  $4s$  e  $4p$ , diminuindo o momento magnético e aumentando a diferença entre os sítios FeI e FeII. Para a impureza com 6 átomos de Mn centrada no sítio FeI, estes átomos têm pouca influência no momento magnético neste sítio, ao passo que, para o HF, a influência é maior.

Finalmente, acrescentamos que cálculos relativísticos, assim como o emprego de bases extendidas e/ou aglomerados mais extensos poderiam modificar ligeiramente estes resultados. Contudo, a concordância com resultados experimentais indicam a boa qualidade de nossos resultados.



# REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] J. C. Slater. *Quantum Theory of Molecules and Solids*, volume 1, McGraw-Hill.
- [2] P. Hohenberg e W. Khon. *Phys. Rev.*, 136, 3B (1964) 864.
- [3] W. Kohn e J. Sham. *Phys. Rev.*, 140, 4A(1965) 1133.
- [4] U. Von Barth e L. Hedin. *J. Phys. Rev. C: Solid St. Phys.*, 5 (1972) 1629.
- [5] L. Hedin e L. Lundqvist. *J. Phys. C:Solid St. Phys.*, 4 (1971) 2064.
- [6] D. E. Ellis e G. S. Painter. *Phys. Rev.*, B2 (1970) 2887.
- [7] D. E. Ellis e G. S. Painter. *Computational Methods in Band Theory*, pg 271 e 277. Plenum, New York, 1971.
- [8] G. S. Painter e D. E. Ellis. *Phys. Rev.*, B1 (1970) 4747.
- [9] J. C. Slater. *Phys. Rev.*, 81 (1950) 385.
- [10] J. C. Slater. *Quantum Theory of Matter*. MacGraw-Hill, New York, 1968.
- [11] J. C. Slater. *The Self-Consistent Field for Molecules and Solids*. MacGraw-Hill, New York, 1974.
- [12] F. W. Averill e D. E. Ellis. *The Journal of Chem. Phys.*, 59(1973)6412.

- [13] F. L. Pilar. *Elementary Quantum Chemistry*. McGraw-Hill, Book Company.
- [14] C. B. Haselgrove . *Math. Comp.*, 15 (1961) 323.
- [15] D. E. Ellis. *Inter. J. Chem.*, 2S (1967) 5307.
- [16] H. Conroy. *J. Chem. Phys.*, 47 (1967) 5307.
- [17] B. Delley, D. E. Ellis e A. J. Freeman. *J. Magn. and Magn. Mater.*, 30 (1982) 71-86.
- [18] R. S. Mulliken. *J. Chem. Phys.*, 23 (1955) 1833.
- [19] R. S. Mulliken. *J. Chem. Phys.*, 23 (1955) 1841.
- [20] Cyrus Unrigar e D. E. Ellis. *Phys. Rev.*, B21(1980)852.
- [21] D. E. Ellis, G. A. Benesh e E. Byrom. *Phys. Rev.*,B16(1977)3308.
- [22] D. E. Ellis, G. A. Benesh e E. Byron. *Phys. Rev.*, B20 (1979) 1198.
- [23] B. C. Frazer. *Phys. Rev.*, 112 (1958) 751.
- [24] C. Lo, S V. Krishnawamy, R. Messier, R. P. M. Rao e L. N. Mulay. *J. Vac. Sci. Technol.*, 18 (1981) 2.
- [25] C. A. Kuhnen, R. S. de Figueiredo, V. Drago e E. Z. da Silva. *J. Magn. and Magn. Mater.*, 111 (1992) 95.
- [26] Wei Zhou, Li-jia Qu e Qi-ming Zhang. *Phys. Rev.*,B40 (1989) 6393.
- [27] A. Sakuma. *J. Phys. Soc. Jpn.* 60,, 6 (1991) 2007.
- [28] S. Nagakura. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 25 (1968) 468.
- [29] C. Zener. *Phys. Rev.*, 85 (1952) 324.

- [30] B. Delley, D. E. Ellis e A. J. Freeman. *J. Magn. and Magn. Mater.*, 30 (1982) 71.
- [31] D. Guenzburger e D. E. Ellis. *Phys. Rev.*, B31, 1 (1985) 93.
- [32] D. Guenzburger, D. E. Ellis e J. A. Danom. *J. Magn. and Magn. Mater.*, 59 (1985) 139.
- [33] J. V. Mallow, A. J. Freeman e J. P. Desclaux. *Phys. Rev.*, B13 (1976) 1884.