

GIOVANI MANZEPPI FACCIN

ESTUDO *AB INITIO* DE PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E MAGNÉTICAS DE NANOPARTÍCULAS DE METAIS DE TRANSIÇÃO

CAMPINAS 2012

i



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS INSTITUTO DE FÍSICA GLEB WATAGHIN

GIOVANI MANZEPPI FACCIN

ESTUDO *AB INITIO* DE PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E MAGNÉTICAS DE NANOPARTÍCULAS DE METAIS DE TRANSIÇÃO

Orientador: Prof. Dr. Edison Zacarias da Silva

TESE DE DOUTORADO APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA GLEB WATAGHIN DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTOR EM FÍSICA

este exemplar corresponde à redação final da tese defendida pelo aluno giovani manzeppi faccin e orientado pelo prof. Dr. edison zacarias da silva

Assinatura do Orientador

CAMPINAS 2012

FICHA CATALOGRÁFICA

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA POR VALKÍRIA SUCCI VICENTE – CRB8/5398 - BIBLIOTECA DO IFGW UNICAMP

F118.	Faccin, Giovani Manzeppi, 1982- Estudo <i>ab-initio</i> de propriedades estruturais e magnéticas de nanopartículas de metais de transição / Giovani Manzeppi Faccin Campinas, SP : [s.n.], 2012.
	Orientador: Edison Zacarias da Silva. Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin".
	 Nanopartículas. 2. Ferro. 3. Cobalto. 4. Ítrio. Física computacional. 6. Métodos ab-inítio. I. Silva, Edison Zacarias da, 1952- II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física "Gleb Wataghin". III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em inglês. Ab-initio study of magnetic and structural properties of transition metal nanoparticles Palavras-chave em inglês: Nanoparticles Iron Cobalt Yttrium Computational physics Ab-initio methods Área de Concentração: Física Titulação: Doutor em Ciências Banca Examinadora: Edison Zacarias da Silva [Orientador] Alex Antonelli Silvio Antonio Sachetto Vitiello Caetano Rodrigues Miranda Angela Burlamaqui Klautau Data da Defesa: 11-10-2012 Programa de Pós-Graduação em: Física



MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE **GIOVANI MANZEPPI FACCIN – RA 008789** APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA "GLEB WATAGHIN", DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 11 / 10 / 2012.

COMISSÃO JULGADORA: Prof. Dr. Edison Zacarias da Silva - Orientador do Candidato DFMC/IFGW/UNICAMP Profa. Dra. Angela Burlamaqui Klautau – ICEN/UFPA Eal Dand Kaduyus Unando Prof. Dr. Caetano Rodrigues Miranda - CCNH/UFABC Prof. Dr. Sílvio Antonio Sachetto Vitiello – DFMC/IFGW/UNICAMP

les Antone la

Prof. Dr. Alex Antonelli – DFMC/IFGW/UNICAMP

À minha esposa, Carol.

Ingressei na Unicamp no ano de 2001, onde cursei a graduação, o mestrado e o doutorado. Na idade que hoje tenho, posso dizer que passei cerca de um terço da vida vinculado à Universidade Estadual de Campinas.

Desta forma, gostaria de tecer meu primeiro agradecimento à instituição, que me deu a oportunidade e os meios de mudar para melhor tantos aspectos de minha vida.

Muitas pessoas compartilham sua existência conosco num período de tempo tão longo. Sempre correndo o risco de esquecer alguém muito importante, gostaria de também utilizar este espaço para agradecer, em especial, à algumas pessoas presentes nesta jornada:

À minha esposa Carol e a meus pais, Jorge e Maria, pelo amor, apoio, muita paciência e incentivos;

Ao Edison, pela oportunidade de desenvolver este projeto e tantos outros ao longo dos anos, pela compreensão de minhas escolhas profissionais, o apoio e a amizade;

Aos docentes da Universidade que foram meus professores em disciplinas desde o tempo da graduação, que forneceram cartas de recomendação e que sempre ajudaram quando possível. Em especial, ao Alex Antonelli e Sílvio Vitiello, sempre presentes tanto na graduação, como no mestrado e no doutorado;

Aos professores Angela Klautau e Caetano Miranda, pelas sugestões e correções propostas visando aprimorar este trabalho;

Aos amigos que de alguma forma tornaram mais feliz o tempo em que morei em Barão Geraldo;

Aos colegas da UFMS que, dentro de suas possibilidades, atuaram viabilizando viagens, trocas de aula, afastamentos e ajustes diversos que ajudaram a conciliar o curso de doutorado com o trabalho;

Aos meus sogros, Jurandir e Maria Amélia, pelo apoio e estadia sempre à disposição;

To the qe-users mailing list researchers, who devoted some time to help "that guy from Brazil" in the ways of the Quantum Espresso package;

Ao CNPq, que me proveu o sustento através de uma bolsa de estudos nos dois anos iniciais do doutoramento.

RESUMO

Esta tese apresenta um estudo baseado em simulação computacional de propriedades físicas de nanopartículas de ferro, cobalto, ítrio e compostos híbridos destes elementos visando mapear as estruturas mais estáveis destas nanopartículas e seu comportamento magnético. Para este fim, empregamos cálculos de primeiros princípios baseados no formalismo da teoria do funcional da densidade aliados a uma estratégia heurística visando mapear possíveis isômeros de cada nanopartícula e, posteriormente, caracterizar suas propriedades magnéticas. Os principais resultados encontrados são o mapa estrutural dos isômeros mais prováveis e seu o mapa de magnetização, os quais podem servir de guia para a síntese direcionada de novos materiais com propriedades físicas e químicas de interesse.

This thesis presents a computational study regarding physical properties of iron, cobalt and yttrium nanoparticles as well as hybrid composites of these elements aiming to map their most stable structures and their magnetic behavior. To this end, we have used first principles calculations based on the density functional theory formalism coupled with a heuristic strategy aiming to map possible isomers of each nanoparticle and also characterize their magnetic properties. The main results found are a map of the structures of the most likely isomers and also their magnetization map, which can be used as a guide for the directed synthesis of new materials that have physical and chemical properties of interest.

I	FUNDAMENTOS 1
1	INTRODUÇÃO 3
	1.1 Nanociência e Nanotecnologia 3
	1.2 Nanopartículas 4
2	METODOLOGIA 11
	2.1 Aspectos Básicos 11
	2.1.1 O Magnéton de Bohr 11
	2.1.2 A Origem Atômica do Magnetismo 12
	2.1.3 O Efeito Jahn-Teller 16
	2.2 Cálculos <i>Ab-Initio</i> 17
	2.3 O Problema Exato 17
	2.4 A Aproximação de Born-Oppenheimer 18
	2.5 A Teoria do Funcional da Densidade 19
	2.6 O Ciclo de Kohn-Sham 21
	2.7 Funcionais de Troca e Correlação 23
	2.8Funções de Onda em Termos de Ondas Planas25
	2.9 Pseudopotenciais 28
	2.10 A Correção de Caroço Não-Linear 33
	2.11 A Correção Relativística Escalar 34
	2.12 O Teorema de Hellman-Feynman 35
	2.13 A Otimização BFGS 36
	2.14 Procedimento de Heurística Direcionada 38
тт	
	ESTRUTURA E MACHETISMO EM NANOACRECADOS
3	2.1 Método Computacional
	2.2 Nanoagregados de Ferro
	2.2 Nanoagregados de Cohalto E2
	3.4 Nanoagregados de Ítrio 55
	3.5 Nanoagregados Híbridos de Ferro e Cobalto 58
	3.6 Tendências na Magnetização e Energias de Ligação 61
1	CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS 65
4	
III	APÊNDICES <mark>69</mark>
Α	TEOREMAS FUNDAMENTAIS DA TEORIA DO FUNCIONAL
	DA DENSIDADE 71
В	DEMONSTRAÇÃO DO TEOREMA DE HELLMANN-FEYNMAN
С	PUBLICAÇÃO 77
R	EFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 79

75

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Diferentes alótropos para o carbono: a - dia- mante; b - grafite; c - lonsdaleite; d - C_{60} ; e - C_{540} ; f - C_{70} ; g - carbono amorfo; h - nanotubo	
	de carbono. 4	
Figura 2	Dez cores de emissão distinguíveis a olho nu para pontos quânticos de ZnS encapados com CdSe excitados com uma lâmpada infravermelha. A única diferença fundamental entre cada emul-	
	são é o tamanho das nanopartículas dispersas.	5
Figura 3	Elongação espontânea de nanopartículas de FeCo	
	recozidas sobre uma superfície de tungstênio. A	
	área total da figura é de $1\mu m \times 1\mu m$. 6	
Figura 4	Nanopartículas magnéticas podem ser incorpo-	
	radas a outros materiais, neles atuando como	
	uma espécie de "cola", que permite a construção	
	de arranjos complexos. Este efeito pode ser ma-	
	nipulado e inclusive cancelado modificando-se	
	o ambiente químico da emulsão e aplicando-se	
	campos magnéticos externos. 6	
Figura 5	Em cima: células cancerígenas usadas como con-	
	trole. Abaixo: outra amostra de células em in-	
	teração com uma droga experimental para o	
	tratamento de câncer que leva nanopartículas	
	magnéticas em sua composição. 7	
Figura 6	Momentos magnéticos por átomo de agrega-	
	dos de (A): Ni a 78 K; (B): Co a 78 K; (C): Fe a	
	120 K em função do número N de átomos pre-	
	sentes no nanoagregado. As linhas tracejadas	
	ilustram, para comparação, o valor para o mate-	
	rial volumétrico. 8	
Figura 7	Ilustração do efeito Jahn-Teller. A molécula alta-	
	mente simétrica à esquerda possui dois estados	
	degenerados com energia ϵ_E . Ao vibrar ao longo	
	de seus modos normais de vibração, a estrutura	
	distorcida quebra a degenerescência, o que atua	
	reduzindo a energia total do sistema. 16	

Figura 8	Funções de distribuição radial para os orbitais 1s, 2s, 2p, 3s e 3p de dois pseudo-átomos de ferro com elétrons não-interagentes separados pela distância de primeiros vizinhos experimen- tal. Em regiões próximas aos núcleos atômicos as funções oscilam e se sobrepõem significativa- mente. Já na região intersticial, temos um vazio no qual todas as distribuições se aproximam de Zero. 29	
Figura 9	Funções de distribuição radial para os orbitais 3d e 4s de dois pseudo-átomos de ferro com elétrons não-interagentes separados pela distância de primeiros vizinhos experimental. Para estes or- bitais temos uma forte sobreposição eletrônica na região intersticial entre os dois pseudo-átomos.	30
Figura 10	Ilustração do processo de construção de um pseudopotencial e de sua pseudofunção de onda. Para distâncias $r \ge r_c$, o potencial de interação e a pseudo função de onda são idênticos aos originais. Já em $r < r_c$, temos uma função de onda suavizada e um pseudopotencial finito.	2
Figura 11	Partindo de uma mesma configuração de ge- ometria, magnetizações atômicas iniciais e com- primentos de ligação, podemos permutar de maneiras distintas átomos de ferro e cobalto em agregados híbridos. A otimização feita partindo- se de diferentes permutações nem sempre re- sulta na mesma estrutura final tal como ilustrado na figura para o Fe ₃ Co ₃ . Nas figuras, a ener- gia total está ajustada de forma que o zero da energia corresponda à configuração mais es- tával	
Figura 12	Exemplo de mapa de testes gerado em um es- tudo de otimização com algoritmos genéticos. Embora estruturas distintas podem apresentar entalpias muito parecidas, a natureza aleatória do algoritmo tende a implicar na realização de testes essencialmente repetidos para uma mesma estrutura, resultando em tempo adicional no processamento dos dados do estudo. 41	

Figura 13 Desvio na energia total obtidos para uma nanopartícula de teste contendo 6 átomos em função do raio de corte na energia das pseudo-funções de onda. O valor de 120 Ry foi adotado como referência de valor convergido. Em todos os pontos mostrados, o raio de corte para a densidade da carga foi de 12 vezes o valor adotado para as pseudo-funções de onda. 47

Figura 14 Uma coletânea de isômeros de ferro variando entre o Fe_3 e o Fe_7 obtidos a partir de diferentes pontos para otimização. A energia total foi reajustada de forma que, para isômeros com um mesmo número de átomos o zero de energia corresponda ao isômero com menor energia. 51

- Figura 15 Uma coletânea de isômeros de cobalto variando entre o Co₃ e o Co₇ obtidos a partir de diferentes pontos para otimização. A energia total foi reajustada de forma que, para isômeros com um mesmo número de átomos o zero de energia corresponda ao isômero com menor energia. 54
- Figura 16 Uma coletânea de isômeros de ítrio variando entre o Y_3 e o Y_6 obtidos a partir de diferentes pontos para otimização. A energia total foi reajustada de forma que, para isômeros com um mesmo número de átomos o zero de energia corresponda ao isômero mais estável. 56
- Figura 17 Estruturas mais estáveis encontradas para agregados híbridos de ferro e cobalto contendo de três a sete átomos. 60
- Figura 18 Mapas de magnetização (em cima) e energias de ligação (em baixo) normalizados para agregados de ferro e cobalto. A linha tracejada ilustra o caso de agregados híbridos contendo cinco átomos; para cada átomo adicional de ferro presente num agregado Fe_xCo_{5-x} , a magnetização total do agregado aumenta de $1\mu_B$. 62
- Figura 19 Magnetização (esquerda) e energias de ligação (direita) normalizadas para os agregados de ítrio mais estáveis. 63
- Figura 20 Momentos magnéticos médios por átomo para nanoagregados de cobalto (em cima) e ferro (em baixo). No detalhe de cada figura, acrescentamos alguns dos resultados apresentados nesta tese. 67

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Classificação dos fragmentos de acordo com seu				
	tamanho obtidos através da sucessiva divisão de				
	um material em partes menores. 4				
Tabela 2	Estados magnéticos fundamentais para íons com				
	camada 4f a partir das regras de Hund. O valor				
	de $p = \frac{\mu}{\mu_p}$, calculado através da equação 2.6				
	e o respectivo valor experimental são mostra-				
	dos. 13				
Tabela 3	Procedimento de sondagem preliminar para difer-				
-	entes geometrias de nanoagregados de ítrio con-				
	tendo quatro átomos. Na coluna de Entrada,				
	temos a geometria inicial do cálculo, e na de				
	Saída, a geometria final (neste exemplo foram				
	iguais, mas nem sempre é o caso). Na terceira				
	coluna temos a diferença na energia total entre				
	a estrutura mais estável encontrada e as demais				
	estruturas. Finalmente, na quarta coluna, temos				
	a magnetização total de cada configuração en-				
	contrada. 38				
Tabela 4	Diferenças na energia total e magnetização entre				
-	estruturas otimizadas sem restrições de simetria				
	a partir de um mesmo tetrahedro distorcido de				
	Y_4 . A única diferença entre o ponto de partida				
	de cada otimização foi a magnetização inicial de				
	cada átomo da estrutura. 39				
Tabela 5	Comparação entre propriedades estruturais (parâ-				
	metro de rede a ₀), elásticas (módulo de com-				
	pressibilidade volumétrica <i>B</i>) e magnéticas (mo-				
	mento magnético médio por átomo μ) calcula-				
	dos em comparação com medidas experimentais				
	da literatura para cristais de ferro (bcc), cobalto				
	(hcp) e ítrio (hcp). Para os cristais com simetria				
	hcp, a razão c_0/a_0 experimental foi usada. 48				

Parte I

FUNDAMENTOS

Nas próximas seções metodologias baseadas em técnicas *abinitio* são apresentadas. Embora o foco do presente trabalho consista exclusivamente em aplicações destas técnicas ao estudo de agregados atômicos, a presença de um capítulo que descreva estes métodos é relevante ao entendimento dos procedimentos adotados para a obtenção dos resultados apresentados na parte II. Conforme citado ao longo do texto, os diferentes aspectos tratados na primeira parte desta tese estão descritos em detalhes nos artigos originais, bem como em diferentes livros, artigos de revisão e teses, dos quais foram extraídas diferentes partes, as quais foram adaptadas e unidas aqui em um formato conveniente ao entendimento dos capítulos posteriores deste trabalho.



1.1 NANOCIÊNCIA E NANOTECNOLOGIA

Em 29 de Dezembro de 1959, no encontro anual da Sociedade Americana de Física, o prêmio Nobel Richard P. Feynman proferiu uma palestra denominada "Existe muito espaço lá embaixo"[2]. Nesta palestra foi apresentada uma visão de miniaturização extrema na qual, a partir de extrapolações das leis físicas conhecidas, procurou-se verificar os limites físicos da redução do tamanho de máquinas. Uma das conclusões desta palestra, dada já no próprio título, é a de que a miniaturização poderia avançar em princípio muito além do patamar existente à época.

Mais de 50 anos depois muitos avanços foram feitos; merecem destaque, por exemplo, a invenção de ferramentas experimentais para o estudo de nanomateriais tais como microscópios de força atômica[3] e de tunelamento[4], bem como avanços de metodologia teórica, alguns dos quais descritos no próximo capítulo, que facilitaram o processo de estudo e entendimento de fenômenos que ocorrem nesta escala de tamanho.

Muito existe ainda a se fazer até que se atinja um patamar de manufatura molecular tal como o descrito por Feynman. Todavia, tais máquinas existem na natureza aos milhões na forma de seres vivos, os quais fabricam as moléculas de que necessitam de forma eficiente, a partir de uma abortagem *bottom-up*. Na ausência de leis físicas fundamentais que impeçam a manufatura nesta escala de tamanho, em princípio sua realização em laboratório para variadas aplicações tecnológicas passa a ser questão de tempo e de trabalho.

Um aspecto importante da nanociência, do ponto de vista de busca por novos materiais, é o fato de que uma mesma espécie atômica pode se comportar de maneira diferente dependendo da escala de tamanho na qual construímos dispositivos e da forma como os átomos estão arranjados neste material. Componentes feitos em determinada escala de tamanho que possuam propriedades de interesse peculiares podem em princípio ser agrupados, visando a construção de dispositivos inovadores. Na figura 1[5] temos um exemplo deste processo, ilustrado no caso do carbono. Diferentes alótropos, tais como o diamante e o grafite, possuem propriedades radicalmente diferentes, embora sejam compostos da mesma espécie atômica. Estes últimos existem em amostras macroscópicas e são conhecidos há muito tempo. Já outros alótropos, tais como o C_{60} , o nanotubo de carbono e o grafeno¹ são

No Brasil o investimento em nanotecnologia consta, na Estratégia Nacional de Ciência, Tecnologia e Inovação 2012-2015[1] como uma das "áreas estratégicas e portadoras de futuro", para as quais existe um direcionamento especial do fomento à pesquisa por parte de agências governamentais.

¹ A descoberta deste foi tema do prêmio Nobel de Física de 2010.



Figura 1: Diferentes alótropos para o carbono: a - diamante; b - grafite; c - lonsdaleite; d - C_{60} ; e - C_{540} ; f - C_{70} ; g - carbono amorfo; h - nanotubo de carbono.

Conjunto	N° de Átomos	N° de Átomos Internos N° de Átomos na Superfície		
Nanopartículas	$10^0 a 10^3$	0 a 3		
Partículas Finas	$10^3 a 10^5$	3 a 30		
Material Volumétrico	> 10 ⁵	> 30		

Tabela 1: Classificação dos fragmentos de acordo com seu tamanho obtidos através da sucessiva divisão de um material em partes menores.

mais recentes, e possuem propriedades físicas distintas dos demais. O estudo, entendimento e fabricação de materiais nanoestruturados são o objetivo da nanociência. Espera-se que, futuramente, sua produção em massa e uso em projetos de engenharia levem a uma nova geração de nanotecnologias com impacto relevante na engenharia e no cotidiano humano.

1.2 NANOPARTÍCULAS

Ao dividirmos um material em partes, e suas partes em novas partes, e assim sucessivamente, eventualmente atingiremos os menores constituintes deste material que ainda possuem as mesmas propriedades físico-químicas que o material macroscópico original apresenta. Dependendo do material e da propriedade em questão, o ponto a partir do qual as propriedades tipicamente encontradas mudam pode variar; de qualquer forma, para muitos materiais será muito antes de se atingir o tamanho do átomo.

Na tabela 1, extraída da referência [6], temos uma classificação aproximada de partículas em função de seu número de átomos. Observe que, tipicamente, partículas contendo mais do que 10⁵ átomos tendem a apresentar propriedades similares às do material macroscópico. No outro extremo da tabela, temos os átomos e moléculas funda-

A fração de átomos na superfície de uma nanopartícula é muito maior que a fração presente em amostras macroscópicas. Estes átomos superficiais se encontram num ambiente eletrônico muito distinto dos do interior da partícula, o que resulta em uma contribuição não-desprezível para o surgimento de propriedades físico-químicas diferenciadas, na nanopartícula, em comparação às do material macroscópico.



Figura 2: Dez cores de emissão distinguíveis a olho nu para pontos quânticos de ZnS encapados com CdSe excitados com uma lâmpada infravermelha. A única diferença fundamental entre cada emulsão é o tamanho das nanopartículas dispersas.

mentais isolados, os quais terão propriedades distintas do material volumétrico. Já no meio termo, toda uma faixa de valores de tamanho que engloba nanoagregados e partículas finas se apresenta como uma transição entre estes extremos, na qual propriedades relevantes podem se apresentar.

Um exemplo clássico deste efeito de tamanho para a física de materiais aparece na figura 2, extraída da referência [7]. Neste exemplo, dependendo do tamanho da partícula de um mesmo material, uma cor de emissão diferente se apresenta. Do ponto de vista do desenvolvimento de marcadores para uso em materiais biológicos, tal propriedade é extremamente útil. Isto torna importante o desenvolvimento de técnicas de síntese e caracterização experimentais para estes materiais, bem como a realização de cálculos que possam de alguma forma indicar quais nanopartículas podem apresentar propriedades de interesse.

Diversas propriedades interessantes têm sido descobertas envolvendo nanopartículas. Em especial, nesta tese, ênfase é dada ao caso de nanopartículas magnéticas.

Para se ter uma idéia da variedade de aplicações possíveis, podemos mencionar, por exemplo, um estudo teórico recente[8] que verificou a viabilidade do uso de nanopartículas de ferro para a catálise de metano. Já em um outro estudo[9], este experimental, verificou-se que a deposição de nanopartículas híbridas contendo ferro e cobalto em tungstênio, seguida de um processo de recozimento controlado, leva à elongação espontânea das nanopartículas, formando assim uma espécie de nanofio cuja direção pode ser controlada através da orientação cristalina presente na superfície. Este tipo de resultado pode estabelecer mecanismos de construção de nanodispositivos cujos conectores podem ser soldas aplicadas em larga escala usando nanopartículas como insumo; isto, sem mencionar possibilidades de aplicação que façam uso do fato do material ser magnético. A foto deste experimento,

A capacidade de se produzir e caracterizar nanopartículas contendo determinado número desejado de átomos é a chave para o desenvolvimento de tecnologias envolvendo estes materiais.



Figura 3: Elongação espontânea de nanopartículas de FeCo recozidas sobre uma superfície de tungstênio. A área total da figura é de $1\mu m \times 1\mu m$.



Figura 4: Nanopartículas magnéticas podem ser incorporadas a outros materiais, neles atuando como uma espécie de "cola", que permite a construção de arranjos complexos. Este efeito pode ser manipulado e inclusive cancelado modificando-se o ambiente químico da emulsão e aplicando-se campos magnéticos externos.

extraída da referência [9] e ilustrando as nanopartículas elongadas, aparece na figura 3.

Outro exemplo interessante faz uso do fato de que as propriedades magnéticas de uma nanopartícula não tendem a depender tão fortemente da emulsão na qual ela se encontra quanto suas propriedades eletrostáticas ou de interação química. Isto permite construir componentes que contenham uma mistura de nanopartículas magnéticas e outros materiais, cujo comportamento na emulsão pode ser controlado em função de mudanças nas características químicas do ambiente ou através da aplicação de campos eletromagnéticos externos. Manipulando estas condições, é possível fazer estas nanopartículas se auto-arranjarem formando estruturas complexas e, caso desejado, desmontar o arranjo usando campos magnéticos. Um exemplo deste mecanismo aparece na referência[10], de onde foi extraída a figura 4.

Na área de medicina, várias linhas de pesquisa existem visando empregar nanotecnologia para direcionar a aplicação de drogas a alvos específicos, regenerar tecidos ou para facilitar a realização de exames. Um exemplo de desenvolvimento recente nesta área é um estudo[11],

A variedade de fenômenos diferenciados que se manifestam em nanopartículas torna importante o desenvolvimento de mecanismos para sua síntese e caracterização.



Control

Dox@cRGD_TCL-SPION



Figura 5: Em cima: células cancerígenas usadas como controle. Abaixo: outra amostra de células em interação com uma droga experimental para o tratamento de câncer que leva nanopartículas magnéticas em sua composição.

do qual foi extraída a figura 5, no qual moléculas projetadas para atacar células cancerígenas são ligadas a nanopartículas magnéticas, gerando assim um medicamento que, simultaneamente, possui efeito terapêutico e também serve de contraste para que estas células sejam facilmente detectadas em exames.

Dada a grande variedade de possíveis aplicações para materiais baseados em nanopartículas, e em especial, tecnologias que façam uso daquelas que apresentam alguma propriedade magnética diferente, torna-se relevante estudar o comportamento magnético de nanopartículas de diferentes materiais em função de sua forma e número de átomos. Neste sentido, temos na figura 6, extraída da referência [18], um conjunto de medidas experimentais do momento magnético atômico médio de nanopartículas de ferro, cobalto e níquel, os quais, em cristais macroscópicos, apresentam comportamento ferromagnético. Observe que, para agregados particularmente pequenos destes materiais, temos um fenômeno de aumento significativo da magnetização, a qual atinge na faixa de tamanhos medidos valores quase 50% maiores do que o encontrado no material volumétrico. Note também que, devido às dificuldades intrínsecas presentes na medida de agregados extremamente pequenos, os valores medidos se limitam a agregados cuja composição seja da ordem de 20 átomos ou maior.

Nanopartículas magnéticas são promissoras para muitas aplicações tecnológicas. Por exemplo, aplicações relacionadas ao armazenamento de dados[12], procedimentos *médicos*[11, 13–15] *e* patentes relacionadas a tintas magnéticas[16, 17] foram recentemente propostos.



Figura 6: Momentos magnéticos por átomo de agregados de (A): Ni a 78 K;
(B): Co a 78 K; (C): Fe a 120 K em função do número N de átomos presentes no nanoagregado. As linhas tracejadas ilustram, para comparação, o valor para o material volumétrico.

A caracterização do que ocorre com o momento magnético atômico em agregados de metais de transição quando estes possuem tamanhos ínfimos, próximos ao do átomo, é o objetivo principal desta tese. Para este fim, fizemos uso de métodos de simulação computacional visando estimar as propriedades estruturais e magnéticas destas nanoestruturas, de forma a conhecer seu comportamento em amostras contendo poucos átomos, tentando assim complementar informações presentes na figura 6, bem como se possível encontrar novos dados de interesse. Um dos principais resultados deste estudo, conforme explicado nos capítulos posteriores, é a construção do mapa de magnetização destas nanopartículas, o qual pode ser usado como referência por interessados que busquem desenvolver aplicações dependentes do comportamento magnético de cada material. Além disso, o conhecimento da organização estrutural em cada caso também é relevante, sendo portanto também apresentado para os sistemas estudados.

No próximo capítulo uma breve descrição da metodologia computacional empregada é feita. No capítulo seguinte, os resultados obtidos são apresentados. Esta tese visa estimar, através de métodos de simulação computacional, propriedades de nanopartículas magnéticas em faixas de tamanho nas quais medidas experimentais são difíceis de se obter.

2

2.1 ASPECTOS BÁSICOS

Nesta seção três conceitos úteis ao entendimento dos resultados desta tese são brevemente descritos: a unidade de medida de magnetização adotada, dada em termos do Magnéton de Bohr; a origem atômica do magnetismo, e finalmente, o efeito Jahn-Teller.

2.1.1 O Magnéton de Bohr

O objeto fundamental em magnetismo é o momento magnético. No eletromagnetismo clássico isso equivale a um ciclo de corrente. Suponha uma corrente *I* em torno de um caminho fechado arbitrariamente pequeno de área $|d\vec{S}|$. O momento magnético $d\vec{\mu}$ é dado por:

$$d\vec{\mu} = Id\vec{S};\tag{2.1}$$

e possui unidades de $A \cdot m^2$. Façamos aqui um cálculo bastante simplista, porém útil, para o caso de um átomo de hidrogênio. A corrente elétrica em torno do átomo *I* é dada por:

$$I = -\frac{e}{T} = -\frac{e}{\frac{2\pi r}{v}};$$
(2.2)

onde *e* é a carga do elétron, *T* seu período, *r* o raio de sua órbita circular e $v = |\vec{v}|$ sua velocidade. O módulo do momento angular eletrônico, $|\vec{L}| = |\vec{r} \times \vec{p}| = m_e v r$ precisa ser igual a \hbar no estado fundamental. Logo:

$$m_e vr = \hbar \to v = \frac{\hbar}{m_e r}.$$
 (2.3)

Substituindo a equação 2.3 na 2.2, e então levando este resultado até a 2.1, temos:

$$d\vec{\mu} = \left(-\frac{e\hbar}{2\pi m_e r^2}\right)d\vec{S} \to \vec{\mu} = \left(-\frac{e\hbar}{2\pi m_e r^2}\right)\pi r^2 = -\frac{e\hbar}{2m_e} \equiv -\mu_B;$$
(2.4)

onde o magnéton de Bohr é definido como sendo:

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} = 9.274 \times 10^{-24} \text{ A} \cdot \text{m}^2.$$
 (2.5)

O magnéton de Bohr é uma unidade conveniente para medidas do momento magnético na escala atômica. Nesta tese os resultados É comum, na literatura especializada, catalogar as propriedades magnéticas de nanoestruturas em termos de múltiplos do magnéton de Bohr. mostrados sempre estarão calculados em termos desta unidade; se necessário, a equação 2.5 pode ser utilizada para converter os resultados para outros sistemas de medida.

2.1.2 A Origem Atômica do Magnetismo

Na escala microscópica, as propriedades magnéticas de um sólido são derivadas de propriedades do estado fundamental de camadas eletrônicas incompletas. A resposta magnética observada em dado sistema depende na maneira como as propriedades de spin e órbita destes elétrons se combinam após obedecerem o princípio de exclusão de Pauling e minimizarem a repulsão Coulombiana. Este fato se torna evidente nas três regras empíricas de Hund para a determinação do estado fundamental da estrutura eletrônica de um átomo:

2.1.2.1 Regras de Hund

- Organize a função de onda eletrônica de modo a maximizar o valor do momento angular de spin (*S*). Desta forma a energia Coulombiana é minimizada através do princípio de exclusão de Pauling, o qual previne que elétrons com spins paralelos estejam no mesmo local, reduzindo assim a repulsão Coulombiana entre eles.
- 2. O próximo passo é, dada a função de onda determinada pela regra anterior, maximizar o valor do momento angular orbital (*L*). Isto também minimiza a energia, e pode ser entendido imaginando-se que elétrons que orbitam girando na mesma direção podem repelir uns aos outros mais efetivamente e assim reduzir a repulsão Coulombiana.
- 3. Finalmente, o valor do momento angular total (*J*) é determinado usando-se J = |L - S| se a camada tiver menos de sua metade ocupada, e J = |L + S| se tiver mais de sua metade ocupada. Esta terceira regra é uma tentativa de minimizar a energia da interação spin-órbita. Em muitos casos, tais como íons de metais de transição, a energia de spin-órbita não é tão significativa¹ quanto outros termos de energia tais como o campo gerado por átomos vizinhos, o que leva ao desobedecimento da terceira regra de Hund. Já para íons de terras raras, a terceira regra funciona bem.

As regras de Hund são importantes guias qualitativos ao magnetismo atômico devido à sua simplicidade. Todavia, não são uma explicação geral para o magnetismo em matéria condensada.

Íon	Camada	S	L	J	р	<i>p</i> exp.
Ce ³⁺	$4f^{1}$	$\frac{1}{2}$	3	$\frac{5}{2}$	2.54	2.51
Pr ³⁺	$4f^{2}$	1	5	4	3.58	3.56
Nd ³⁺	$4f^{3}$	$\frac{3}{2}$	6	$\frac{9}{2}$	3.62	3.3-3.7
Pm ³⁺	$4f^{4}$	2	6	4	2.68	-
Sm ³⁺	$4f^{5}$	$\frac{5}{2}$	5	$\frac{5}{2}$	0.85	1.74
Eu ³⁺	$4f^{6}$	3	3	0	0.0	3.4
Gd ³⁺	$4f^{7}$	$\frac{7}{2}$	0	$\frac{7}{2}$	7.94	7.98
Tb ³⁺	$4f^{8}$	3	3	6	9.72	9.77
Dy ³⁺	$4f^{9}$	$\frac{5}{2}$	5	$\frac{15}{2}$	10.63	10.63
Ho^{3+}	$4f^{10}$	2	6	8	10.60	10.4
E <i>r</i> ³⁺	$4f^{11}$	$\frac{3}{2}$	6	$\frac{15}{2}$	9.59	9.5
Tm^{3+}	$4f^{12}$	1	5	6	7.57	7.61
Tb^{3+}	$4f^{13}$	$\frac{1}{2}$	3	$\frac{7}{2}$	4.53	4.5
Lu^{3+}	$4f^{14}$	0	0	0	0	0

Tabela 2: Estados magnéticos fundamentais para íons com camada 4f a partir das regras de Hund. O valor de $p = \frac{\mu}{\mu_B}$, calculado através da equação 2.6 e o respectivo valor experimental são mostrados.

2.1.2.2 O Momento Magnético Atômico Efetivo

O momento magnético para íons paramagnéticos pode ser estimado através de uma expressão analítica fechada. Considerações de mecânica estatística unidas com as leis de Hund levam a um resultado para íons, dado por[19]:

$$\mu = \left[\frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}\right] \sqrt{J(J+1)} \mu_B;$$
(2.6)

na qual o termo entre colchetes é conhecido como *valor g de Landé*. A tabela 2, extraída da referência [19], ilustra estes valores para íons de terras raras, para os quais certo acordo com a experiência existe.

Embora razoavelmente bem sucedida para a realização de estimativas para íons, a equação 2.6 não possui aplicabilidade geral. Um modelo completo para o magnetismo em qualquer tipo de material ainda não existe; todavia, sabemos que a origem do magnetismo se dá em um problema de muitos corpos interagentes descrito no formalismo da teoria quântica de campos relativística. Em um nível básico, o magnetismo se origina das propriedades orbitais e de spin dos elétrons, os quais podem estar localizados em orbitais específicos As propriedades magnéticas de alguns sistemas, tais como íons paramagnéticos, podem ser estimadas através de expressões analíticas fechadas.

¹ Isto justifica o uso da aproximação relativística escalar no tratamento destes sistemas, a qual ignora ou aproxima efeitos de spin-órbita, enquanto mantém os demais termos relativísticos da equação de Dirac no cálculo.

ou intinerantes em bandas de condução. O comportamento intinerante é exemplificado pelos metais de transição com camada 3d aberta, enquanto que o comportamento localizado é exemplificado pelos membros da série dos lantanídeos, de camada 4f aberta. Já em sistemas envolvendo a série dos actinídeos, ambos os tipos de magnetismo se encontram presentes.

Elétrons presentes em camadas *s* e *p* possuem grande densidade de probabilidade próxima ao núcleo e, consequentemente, tendem a se mover em altas velocidades, cujos valores não são desprezíveis se comparados à velocidade da luz. Isto implica que a versão não-relativística da mecânica quântica possui limitações para a adequada descrição destes sistemas; de fato, correções de estrutura fina da ordem de $\left(\frac{v}{c}\right)^4$, tais como o aumento relativístico da massa e o acoplamento de spinórbita, não são considerados por esta teoria. Além disto, o spin, o qual é uma propriedade fundamental do elétron e que é particularmente importante em magnetismo, não aparece embutido na equação de Schrödinger de forma natural. Para resolver estes problemas, um tratamento relativístico da mostrada acoplada ao potencial (\vec{A}, V) :

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \left[c\vec{\alpha} \cdot \left(\vec{p} - \frac{q\vec{A}}{c} \right) + \beta mc^2 + qV \right] \Psi;$$
 (2.7)

onde \vec{p} é o operador de momento, \vec{A} é o potencial vetor, V é um potencial escalar, e $\vec{\alpha}$ e β são as matrizes de Dirac 4 × 4:

$$\vec{\alpha} = \begin{pmatrix} 0 & \vec{\sigma} \\ \vec{\sigma} & 0 \end{pmatrix} \quad \mathbf{e} \quad \beta = \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{pmatrix}; \tag{2.8}$$

nas quais σ são as matrizes de Pauli² e *I* é uma matriz identidade 2 × 2.

Para que a equação faça sentido, as funções de onda precisam ser vetores coluna de quatro componentes escritas na forma:

$$\Psi = \begin{pmatrix} \Phi \\ \chi \end{pmatrix}; \tag{2.9}$$

onde Φ e χ são spinors com duas componentes.

Esta equação permite verificar que o magnetismo, como fenômeno quântico, é influenciado por efeitos relativísticos. Para isso, podemos dividir a equação de Dirac em duas equações acopladas em $\Phi e \chi$, definir o potencial vetor $\vec{A} = \vec{0}$ e supor que o potencial *V* tenha simetria esférica. Expandindo o sistema resultante até a quarta ordem $(\frac{v}{c})^4$ [20] resulta em $\mathcal{H}\Phi = E\Phi$, sendo:

2 A matrizes são:
$$\sigma_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$
; $\sigma_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}$ e $\sigma_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$.

A equação de Dirac ilustra a influência de efeitos relativísticos sobre a origem quântica de fenômenos magnéticos em matéria condensada. Este tipo de constatação ultrapassa as noções empíricas fornecidas pelas Leis de Hund.

$$\mathcal{H} = \underbrace{\frac{p^2}{2m} + V(r)}_{\text{Eq. Schrödinger Ajuste da massa}} \underbrace{-\frac{p^4}{8m^3c^2}}_{\text{Spin-Órbita}} + \underbrace{\frac{1}{2m^2c^2}\frac{1}{r}\frac{dV}{dr}\left[\mathbf{S}\cdot\mathbf{L}\right]}_{\text{Spin-Órbita}}$$
$$-\underbrace{\frac{\hbar^2}{4m^2c^2}\frac{dV}{dr}\frac{\partial}{\partial r}}_{\text{Darwin}}.$$
(2.10)

Observe que a equação 2.10 consiste na Hamiltoniana da equação de Schrödinger acrescida de correções. A primeira delas, feita para a energia cinética do sistema (através da massa) produz efeitos particularmente notáveis em orbitais eletrônicos s e p. Estes possuem alta densidade de probabilidade próxima ao núcleo atômico. Nesta região a velocidade do elétron se aproxima de *c*, o que torna o termo de correção de massa não-desprezível; este termo por sua vez atua aumentando a massa efetiva do sistema, o que resulta em uma contração destes orbitais. Isto implica em uma pequena expansão dos orbitais *d* e *f* devido à blindagem feita pelos orbitais internos *s* e *p*. Orbitais *d* e *f* têm papel fundamental na composição do momento magnético atômico, logo a correção de massa atua, através de um efeito relativístico indireto, na definição do momento magnético.

O momento magnético atômico efetivo se origina na combinação dos momentos magnéticos de spin e de órbita:

$$\mu_{\text{spin}} = -2\left(\frac{e}{2m}\right)\mathbf{S} \ e \ \mu_{\text{orbita}} = -\left(\frac{e}{2m}\right)\mathbf{L};$$
 (2.11)

estes momentos angulares de spin são acoplados, o que implica que o elétron interage com o campo eletromagnético produzido pelo núcleo ao longo de sua órbita, conforme pode-se verificar no quarto termo da expansão 2.10. O acoplamento é relativamente fraco para alguns elementos da tabela periódica, o que nos permite nestes casos simplesmente ignorá-lo ou ainda, aproximá-lo. Quando isto é feito, chamamos a aproximação de *relativística escalar*. Similarmente, quando este efeito é considerado explicitamente no cálculo, dizemos se tratar de um cálculo *relativístico completo*. Do ponto de vista de custo computacional, existem grandes vantagens em adotar-se uma aproximação relativística escalar; desta forma, salvo em sistemas nos quais esta seja fundamental para o entendimento, é prática comum adotar tal aproximação.

O último termo da equação 2.10 pode ser interpretado como uma correção relativística para o potencial V, e atua suavizando as interações eletrostáticas entre o elétron e o núcleo. Este efeito é particularmente importante em orbitais s, nos quais modifica suas energias deixando-as próximas das dos orbitais p[20].

Cálculos envolvendo o acoplamento entre momentos magnéticos de spin e *de órbita tipicamente* apresentam alto custo computacional, sendo portanto evitados em simulações nas quais este efeito não interfere significativamente nos resultados.



Figura 7: Ilustração do efeito Jahn-Teller. A molécula altamente simétrica à esquerda possui dois estados degenerados com energia ϵ_E . Ao vibrar ao longo de seus modos normais de vibração, a estrutura distorcida quebra a degenerescência, o que atua reduzindo a energia total do sistema.

2.1.3 *O Efeito Jahn-Teller*

Uma primeira leitura das Leis de Hund pode dar a impressão de existência de um processo sequencial, no qual uma vez escolhida determinada estrutura atômica para o material, podemos então calcular sua estrutura eletrônica, e a partir daí as propriedades magnéticas do mesmo serão consequências imediatas da forma como os elétrons se organizam para preencher os níveis de energia do sistema. Na verdade, o processo pode ser um pouco mais complicado, uma vez que as propriedades eletrônicas do sistema podem atuar modificando a estrutura atômica original do mesmo, o que torna a determinação desta estrutura um problema de solução não elementar.

O efeito Jahn-Teller ocorre em situações nas quais é energeticamente mais favorável para o sistema migrar para uma configuração na qual sua energia potencial elástica não seja mínima, em troca de minimizar a energia potencial eletrônica através da distorção estrutural. Este efeito ocorre tipicamente em complexos em forma de octahedros constituídos de metais de transição, tais como alguns nanoagregados estudados nesta tese, e aparece ilustrado na figura 7.

O efeito Jahn-Teller implica na existência de estruturas geometricamente complexas em nanoagregados de metais de transição, o que os torna uma aplicação interessante para métodos de simulação computacional.
Em baixas temperaturas, o sistema pode oscilar levemente em torno de seus modos normais, dando início à distorção causada pelo efeito. Ao oscilar, todavia, parte de sua energia cinética é removida do sistema por ação da baixa temperatura, resultando numa molécula cuja estrutura fundamental seja distorcida.

Para estudar compostos sujeitos a este efeito, é fundamental otimizar suas estruturas partindo-se de configurações iniciais variadas e realizar um processo de relaxamento sem restrições de simetria. Isto resulta em um protocolos de cálculo computacionalmente custosos; todavia não dispensáveis nestes casos.

2.2 CÁLCULOS ab-initio

Um dos ganhadores do prêmio Nobel de química de 1998 foi W. Kohn, pelo desenvolvimento da teoria do funcional da densidade[21]. Em sua *Nobel Lecture*[22] este nos conta que existe uma tradição oral a qual afirma que, logo após a criação e validação da equação de Schrödinger para sistemas pequenos, tais como H_2 e He, P. M. Dirac declarou que a química havia chegado ao fim - seu conteúdo estaria totalmente contido na equação de Schrödinger, e a partir dela todos os fenômenos químicos poderiam ser explicados. Logo em seguida, este teria adicionado: "pena que para a maioria dos casos esta equação é muito complexa para ser solucionada".

De fato, soluções exatas para a equação de Schrödinger existem para poucos sistemas. Todavia, soluções aproximadas podem ser obtidas para a solução de problemas de muitos elétrons, o que nos permite, respeitando-se os limites das aproximações adotadas, realizar estudos e previsões sobre o comportamento da matéria na escala nanométrica.

2.3 O PROBLEMA EXATO

Podemos descrever o problema exato que desejamos tratar partindo-se da Hamiltoniana de um sistema cristalino, a qual contém a física do sistema de muitos corpos³:

$$H = \sum_{i} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \right) + \sum_{\alpha} \left(-\frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 \right) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{|\vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_{\beta}|} - \sum_{i,\alpha} \frac{Z_{\alpha} e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_{\alpha}|}; \qquad (2.12)$$

onde o primeiro termo corresponde à energia cinética eletrônica, m é a massa do elétron e ∇_i^2 é o Laplaciano atuando sobre as coordenadas eletrônicas \vec{r}_i . O segundo termo é a energia cinética correspondente

No cálculo ab-initio, em princípio, pode-se prever todas as propriedades físicas de um material partindo-se apenas de seus elementos constituintes.

³ Nesta seção o formalismo está apresentado no formato não-relativístico. Correções relativísticas ao formalismo serão discutidas mais à frente no texto.

ao movimento dos núcleos, onde M_{α} é a massa nuclear e ∇_{α}^2 o Laplaciano atuando sobre as coordenadas nucleares \vec{R}_{α} . O terceiro termo corresponde às interações entre elétrons $i \in j$, e o quarto termo, às interações entre núcleos α e β , nas quais Z_{α} representa a carga do núcleo α e similarmente, Z_{β} , a carga do núcleo β . Finalmente, no quinto termo, temos representada a atração entre elétrons e núcleos. A solução da equação de Schrödinger com esta Hamiltoniana:

$$H\Psi(\mathbf{R},\mathbf{r}) = E_T\Psi(\mathbf{R},\mathbf{r}); \qquad (2.13)$$

onde $\mathbf{R} = \left\{ \vec{R}_{\alpha} \right\}$ é o conjunto de todas as coordenadas nucleares \vec{R}_{α} , $\mathbf{r} = {\vec{r}_i}$ é a mesma quantidade para todos os elétrons do sistema e E_T é a energia total do sistema em princípio nos fornece a informação necessária para o cálculo de todos os observáveis do cristal. O problema, todavia, é como encontrar esta solução, uma vez que ela depende essencialmente da solução de um problema de otimização de várias variáveis contendo um imenso número de variáveis independentes. Para tornar este problema possível de se resolver num tempo hábil, podemos aplicar algumas aproximações ao problema exato. Isso pode nos levar, por exemplo, ao desenvolvimento de modelos que não sejam de primeiros princípios, tais como modelos empíricos, os quais dependem de parâmetros externos; estes podem funcionar bem desde que limitados a um conjunto de sistemas e condições externas específico. Caso não optemos por utilizar modelos empíricos, podemos nos manter num cálculo estritamente de primeiros princípios, tendo em mente, todavia, que as aproximações adotadas podem comprometer a exatidão do resultado final ou ainda, fornecer resultados que não sejam completamente gerais.

A APROXIMAÇÃO DE BORN-OPPENHEIMER 2.4

Numa situação de equilíbrio termodinâmico, a energia cinética média das partículas constituintes do cristal (núcleos e elétrons) tende a ser da mesma ordem de grandeza. Todavia, como a massa de cada um dos núcleons atômicos é da ordem de mil vezes maior que a massa do elétron⁴, a velocidade de um núcleo atômico ao longo de seu processo vibracional no cristal tende a ser muito menor que a velocidade dos elétrons (pelo menos duas ordens de magnitude). Consequentemente, a escala de tempo das excitações eletrônicas (o inverso de sua largura de banda) é muito menor do que a dos íons (o inverso de suas frequências de fônons). Isso implica, na prática, que ao calcularmos a estrutura eletrônica do material podemos supor que os núcleos atômicos irão se encontrar parados e, ao calcularmos a dinâmica dos núcleos, estes estarão sofrendo a influência de um

Embora a formulação do problema exato do comportamento de ита пиvет eletrônica num cristal de íons já exista há décadas, sua solução não pode ser feita sem aproximações devido ao seu custo computacional extremamente elevado.

⁴ A massa do elétron equivale a aproximadamente $\frac{1}{1836}$ da massa do próton/neutron.[23]

potencial eletrônico médio ao invés de um potencial instantâneo. Esta suposição é denominada *aproximação de Born-Oppenheimer*, ou ainda, *aproximação adiabática*[24]. Ela nos permite desacoplar a função de onda do sistema de elétrons e íons em duas partes:

$$\Psi(\mathbf{R},\mathbf{r}) = \Phi(\mathbf{R})\psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}); \qquad (2.14)$$

de modo que função de onda iônica $\Phi(\mathbf{R})$ seja a solução da equação de Schrödinger:

$$\sum_{\alpha} \left(-\frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 + E(\mathbf{R}) \right) \Phi(\mathbf{R}) = \epsilon \Phi(\mathbf{R}); \quad (2.15)$$

na qual $E(\mathbf{R})$ é denominada *Superfície de Energia Potencial de Born-Oppenheimer* a qual corresponde à energia do estado fundamental do sistema eletrônico quando os núcleos estão fixos na configuração \mathbf{R} . Esta superfície é computada resolvendo-se a equação de Schrödinger para os elétrons:

$$H_e \psi^c_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) = E_c(\mathbf{R}) \psi^c_{\mathbf{R}}(\mathbf{r});$$

$$H_{e} = \sum_{i} \left(-\frac{\hbar^{2}}{2m} \nabla_{i}^{2} \right) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^{2}}{\left| \vec{r}_{i} - \vec{r}_{j} \right|} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^{2}}{\left| \vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_{\beta} \right|} - \sum_{i,\alpha} \frac{Z_{\alpha} e^{2}}{\left| \vec{r}_{i} - \vec{R}_{\alpha} \right|};$$
(2.16)

onde *c* é um índice para o estado eletrônico. Ao fatorarmos a função de onda na equação 2.14 estamos desprezando o efeito do operador de energia cinética dos núcleos nas funções de onda eletrônicas $\psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})$, o que equivale a manter os elétrons fixos num estado *c* ao longo de cada passo da integração numérica das equações de movimento nucleares. Embora esta simplificação facilite significativamente a resolução do problema, ainda não temos um sistema de equações simples de se tratar, pois a função de onda total do sistema ainda depende de todas as interações eletrônicas mútuas, as quais não estão desacopladas entre si. Consequentemente, mais algumas aproximações terão que ser adotadas antes de termos um problema tratável numericamente num tempo hábil.

2.5 A TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE

Ao resolvermos a equação 2.16, temos essencialmente uma Hamiltoniana contendo, em seu primeiro termo, um termo de energia cinética eletrônica, e nos demais termos, potenciais de interação envolvendo elétrons e núcleos. A função de onda do sistema é encontrada minimizando-se a energia total do mesmo com respeito à densidade eletrônica. Neste estado de mínimo, teremos: A aproximação de Born-Oppenheimer desacopla as funcões de onda eletrônicas das iônicas. simplificando significativamente o cálculo da função de onda total do cristal. Isto se dá através de uma simplificação de modelo: durante o cálculo das funções de onda eletrônicas em certo instante no tempo, supomos que os núcleos atômicos estarão sempre fixos em suas posições.

$$E_0(\mathbf{R}) = \langle \psi_0(\mathbf{r}, \mathbf{R}) | H_e(\mathbf{R}) | \psi_0(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \rangle; \qquad (2.17)$$

onde $\psi_0(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ é a função de onda do estado fundamental da Hamiltoniana H_e , $\mathbf{r} = {\vec{r}_i}$ é o conjunto de todas as coordenadas eletrônicas e $\mathbf{R} = \left\{ \vec{R}_{\alpha} \right\}$ o conjunto de todas as coordenadas iônicas. A solução desta expressão é a energia do estado fundamental, composta da soma dos seguintes termos[25]:

$$E_{0}(\mathbf{R}) = \underbrace{E_{ee}\left[n_{\mathbf{R}}(\vec{r})\right]}_{\text{interação }e^{-}e^{-}} + \underbrace{\left(\frac{e^{2}}{2}\sum_{\alpha\neq\beta}\frac{Z_{\alpha}Z_{\beta}}{\left|\vec{r}_{\alpha}-\vec{R}_{\beta}\right|}\right)}_{\text{interação ion-ion}} - \underbrace{\int n_{\mathbf{R}}(\vec{r})\left(\sum_{i,\alpha}\frac{Z_{\alpha}e^{2}}{\left|\vec{r}_{i}-\vec{R}_{\alpha}\right|}\right)d^{3}r}_{\text{interação }e^{-}\text{ ion}}$$
(2.18)

onde $n_{\mathbf{R}}(\vec{r})$ é a densidade de carga eletrônica do estado fundamental associada à configuração iônica R. O termo de interação interiônico pode ser calculado de forma exata, supondo-se os núcleos partículas pontuais no contexto de eletromagnetismo clássico. Na aproximação de Born-Oppenheimer, ao longo da solução da estrutura eletrônica, o valor de $E_{ii}(R)$ será uma constante. Já o termo $E_{ee}[n_{\mathbf{R}}(\vec{r})]$ representa a maior dificuldade do cálculo: ele compreende o potencial de Hartree somado aos termos de troca e correlação. Finalmente, a interação elétron-íon pode ser resolvida através da construção de um pseudopotencial que represente o termo $V_R(r)$, como veremos adiante.

A teoria do funcional da densidade é hoje o modelo padrão para cálculos ab-initio. O formalismo da teoria começa a partir do trabalho de Hohenberg e Kohn[21], no qual provam-se dois teoremas referentes ao comportamento de um gás de elétrons não-homogêneo. Os teoremas seguem abaixo, e suas demonstrações se encontram no apêndice Β.

- Teorema 1: Para um sistema de partículas interagentes num potencial externo⁵ $V_{ext}(\vec{r})$, o potencial $V_{ext}(\vec{r})$ é determinado unicamente, a menos de uma constante, pelo estado fundamental da densidade eletrônica $n_0(\vec{r})$.
- Corolário 1: Todas as propriedades do sistema de partículas são determinadas sabendo-se apenas a densidade do estado fundamental

Essencialmente, os teoremas fundamentais da teoria do funcional da densidade nos permitem trabalhar com a densidade eletrônica ao invés de funções de onda de muitos corpos, sem perda de generalidade para a descrição do estado fundamental.

⁵ O potencial externo, em nosso contexto, corresponde às interações entre elétrons e íons, e se for o caso, entre elétrons e campos eletromagnéticos externos.

 $n_0(\vec{r})$. Isso ocorre pois, uma vez que pelo Teorema 1 a Hamiltoniana do sistema é completamente determinada, a menos de uma constante aditiva, isso implica na determinação de todas as funções de onda de muitos corpos para todos os estados do sistema.

- Teorema 2: Um funcional universal para a energia E_c(**R**) escrito em termos da densidade eletrônica n(r) pode ser definido, válido para qualquer potencial externo V_{ext}(r). Para dado V_{ext}(r) particular, a energia do estado fundamental exata do sistema corresponde ao valor do mínimo global deste funcional, e a densidade n(r) que minimiza este funcional é a densidade n₀(r) exata do estado fundamental.
- Corolário 2: O funcional E_c(**R**) é tudo de que precisamos, em princípio, para determinar a energia e densidades exatas do estado fundamental. No caso de estados excitados, outros métodos precisam ser utilizados para sua determinação[26].

Para resolver a equação 2.18 precisamos de uma formulação adequada para o termo $E_{ee}[n_{\mathbf{R}}(\vec{r})]$, e além disso, do conhecimento da densidade de carga eletrônica $n_{\mathbf{R}}(\vec{r})$ do estado fundamental. Aqui entra o teorema de Hohenberg e Kohn, que nos permite encontrar a energia fundamental do sistema minimizando um funcional associado à densidade $n_{\mathbf{R}}(\vec{r})$, o qual leva à densidade do estado fundamental sem a necessidade de se resolver explicitamente o sistema de equações diferenciais presente no formalismo de funções de onda tradicional. Isto é feito através do ciclo auto-consistente de Kohn-Sham.

2.6 O CICLO DE KOHN-SHAM

Uma vez que o estado fundamental do sistema de elétrons interagentes depende unicamente da densidade eletrônica, em princípio uma aproximação para a densidade pode ser construída mapeando-se o problema de elétrons interagentes no caso limite no qual temos interações entre elétrons não-interagentes somadas a correções referentes às interações de muitos corpos. Aplicando-se esta hipótese, o termo $E_{ee} [n_{\mathbf{R}}(\vec{r})]$ da equação 2.18 se torna[27]:

$$E_{ee}[n_{\mathbf{R}}(\vec{r})] = K_0[n_{\mathbf{R}}(\vec{r})] + E_H[n_{\mathbf{R}}(\vec{r})] + E_{xc}[n_{\mathbf{R}}(\vec{r})]; \qquad (2.19)$$

$$E_{H}[n_{\mathbf{R}}(\vec{r})] = \frac{e^{2}}{2} \int \int \frac{n_{\mathbf{R}}(\vec{r}) n_{\mathbf{R}}(\vec{r}') d^{3}r d^{3}r'}{|\vec{r} - \vec{r}'|}; \qquad (2.20)$$

onde $K_0[n_{\mathbf{R}}(\vec{r})]$ é um funcional da energia cinética eletrônica para o sistema de elétrons não interagentes, o termo $E_H[n_{\mathbf{R}}(\vec{r})]$ corresponde à integral na densidade da interação eletrostática clássica somada ao

Ao mapear o problema de elétrons interagentes num de elétrons não interagentes adicionado de uma correção de troca e correlação, ganha-se exatidão na medida de que parte da energia total, representada nos termos de energia cinética e de Hartree dos elétrons não interagentes passa a ser calculada de forma exata, o que é mais preciso do que simplesmente aproximar toda a interação elétron-elétron. Neste formato, apenas a energia de troca e correlação precisa ser aproximada, e ali se encontra, portanto, a maior fonte de limitações da teoria.

longo da distribuição de carga⁶ e o termo $E_{xc}[n_{\mathbf{R}}(\vec{r})]$ representa a energia de troca e correlação, a qual inclui os efeitos de muitos corpos e cujo cálculo costuma ser feito de maneira aproximada. Uma vez que a única aproximação existente, em princípio, se encontra no cálculo da energia de troca e correlação, a qualidade da aproximação utilizada na estimativa desta grandeza é decisiva do ponto de vista de um cálculo realista.

Estando trabalhando agora com um sistema de elétrons não interagentes, podemos escrever a densidade deste sistema em termos de orbitais de uma partícula ϕ :

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N} |\phi_i(\vec{r})|^2.$$
(2.21)

Minimizando-se a energia $E_0(\mathbf{R})$ com relação aos orbitais ϕ_i , e adotando multiplicadores de Lagrange para a ortonormalização de ϕ_i :

$$\int \phi_i^*\left(\vec{r}\right)\phi_j\left(\vec{r}\right)d^3r = \delta_{ij}; \qquad (2.22)$$

pode-se chegar à um conjunto de equações de uma partícula conhecidas como equações de Kohn-Sham[27]:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_i^2 + V^{KS}\left(\vec{r}\right)\right]\phi_i\left(\vec{r}\right) = \epsilon_i\phi_i\left(\vec{r}\right); \qquad (2.23)$$

nas quais o potencial $V^{KS}(\vec{r})$ é dado por:

$$V^{KS}(\vec{r}) = V_{fon}(\vec{r}) + e^2 \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' + \frac{\delta E_{xc}[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})};$$
(2.24)

onde o primeiro termo corresponde ao potencial iônico que atua sobre os elétrons, o segundo termo é o potencial de Hartree, e o terceiro, o potencial de troca e correlação. Os termos de Hartree e de troca e correlação dependem da densidade eletrônica, que por sua vez, depende, através da equação 2.21 da solução da equação 2.23. Consequentemente, a solução deste sistema de equações precisa ser desenvolvida de forma numérica, utilizando-se métodos iterativos, até que uma situação auto-consistente seja atingida. A partir desta solução auto-consistente, a energia total do sistema pode ser calculada utilizando-se os autovalores das equações de Kohn-Sham da seguinte forma:

$$E_{0}(\mathbf{R}) = \sum_{i=1}^{N} \epsilon_{i} - \frac{e^{2}}{2} \int \frac{n_{\mathbf{R}}(\vec{r})n_{\mathbf{R}}(\vec{r}')d^{3}rd^{3}r'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} - \int \frac{\delta E_{xc}[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} n(\vec{r}) d^{3}r + E_{\mathbf{XC}}[n(\vec{r})].$$
(2.25)

A equação 2.25 é uma expressão exata para a energia total do sistema; todavia o termo $E_{\rm XC}[n(\vec{r})]$ é desconhecido e requer uma aproximação. Isto é feito através de funcionais de troca e correlação.

As equações de Kohn-Sham são resolvidas numericamente, através de um ciclo auto-consistente. Em aplicações práticas, este processo iterativo pode demandar recursos computacionais consideráveis.

⁶ Este termo da equação é conhecido como energia de Hartree.

2.7 FUNCIONAIS DE TROCA E CORRELAÇÃO

Uma aproximação relativamente simples porém muito bem sucedida para a correção de troca e correlação é a *aproximação de densidade local* (LDA), a qual aparece no artigo original de Kohn e Sham[27]. Nesta aproximação a energia de troca e correlação exata é expandida em termos de potências do operador de gradiente:

$$E_{\rm XC}[n(\vec{r})] = \int \epsilon_{\rm XC}[n(\vec{r})]n(\vec{r})d^3r + \int \epsilon_{\rm XC}^{(2)}[n(\vec{r})] |\nabla n(\vec{r})|^2 d^3r + \dots;$$
(2.26)

onde $\epsilon_{xc}^{(2)}$ é a porção de troca e correlação do segundo termo da expansão da energia. Na aproximação de densidade local, supomos que cada elemento de volume do sistema contribui para a energia de troca e correlação como se fosse um sistema homogêneo com a mesma densidade local $n(\vec{r})$. Isso implica em anular o segundo e demais termos da expansão da equação 2.26, o que resulta em:

$$E_{\mathbf{XC}}[n(\vec{r})] \approx \int \epsilon_{\mathbf{XC}}^{\operatorname{hom}}[n(\vec{r})] n(\vec{r}) d^{3}r. \qquad (2.27)$$

O potencial de troca e correlação que aparece como o terceiro termo da equação 2.24 se torna, nesta aproximação:

$$\frac{\delta E_{\rm XC}\left[n\left(\vec{r}\right)\right]}{\delta n\left(\vec{r}\right)} \approx \epsilon_{\rm XC}^{\rm hom}\left[n\left(\vec{r}\right)\right] + n\left(\vec{r}\right) + \frac{d\epsilon_{\rm XC}^{\rm hom}\left[n\left(\vec{r}\right)\right]}{dn\left(\vec{r}\right)}.$$
 (2.28)

Esta aproximação funciona bem no cálculo de propriedades estruturais de sistemas nos quais a densidade eletrônica varia lentamente, sendo muito adotada na literatura⁷.

Outra proposta no sentido de formular um funcional para a energia de troca e correlação é a denominada aproximação de gradiente generalizado (GGA), na qual inclue-se, além da densidade eletrônica, também suas derivadas na formulação do potencial de troca e correlação. Nesta formulação, a energia de troca e correlação é expressa no formato:

$$E_{\rm XC}^{\rm gga}\left[n\left(\vec{r}\right)\right] = \int d^3 r \epsilon_{\rm XC}\left[n\left(\vec{r}\right), \nabla n\left(\vec{r}\right)\right]; \qquad (2.29)$$

no qual a função $\epsilon_{\text{XC}}[n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r})]$ corresponde a uma estimativa para a energia de troca e correlação do gás de elétrons, a qual não necessariamente é homogênea.

A partir das equações 2.27 e 2.29, é imediata a relevância de se solucionar o problema da determinação dos termos de $\epsilon_{\text{XC}}^{\text{hom}}[n(\vec{r})]$ e de $\epsilon_{\text{XC}}[n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r})]$, de forma a se poder realizar cálculos confiáveis. Isto ocorrerá se duas condições forem satisfeitas: primeiramente, a forma A aproximação de densidade local (LDA) possui enorme relevância histórica, tendo sido adotada em inúmeros trabalhos envolvendo gases de elétrons, especialmente num passado no qual recursos computacionais eram consideravelmente limitados e escassos.

⁷ Embora é importante ressaltar que, para a maioria dos materiais reais, a hipótese de variação homogênea da densidade eletrônica não é válida.

proposta para a contribuição de cada elemento de volume para a energia de troca e correlação precisa corresponder à realidade na natureza, e segundo, dada certa proposta de descrição, sua contribuição precisa ser calculada, tabelada e comparada à resultados experimentais.

Do ponto de vista de tabelar a contribuição no caso da proposta de aproximação de densidade local, uma contribuição importante apareceu nos cálculos de Monte Carlo quântico de Ceperley e Alder[28], cujos resultados serviram de referência para o teste de parametrizações desenvolvidas por Perdew e Zunger[29] e Vosko, Wilk e Nusair[30]. Dentro da hipótese da LDA, estes trabalhos apresentam tabelas numéricas e equações paramétricas para o cálculo de $\epsilon_{\mathrm{XC}}^{\mathrm{hom}}\left[n\left(\vec{r}\right)\right]$ em função de parâmetros determináveis a partir da densidade eletrônica. Todavia, estas soluções esbarram na limitação de hipótese da teoria, que supõe estar tratando de um gás de elétrons uniforme. Já no trabalho de Perdew e Zunger[29] esta limitação é considerada, e como proposta para contornar o problema os autores propuseram uma correção de auto-interação para a energia de troca e correlação. Na equação 2.19, a interação eletrônica exata é decomposta em três termos: a energia cinética, o termo de Hartree e o termo de troca e correlação. A correção de auto-interação atua no sentido de estimar, a partir do termo de Hartree, qual é o erro existente em dada aproximação para a energia de troca e correlação (que poderia ser, por exemplo, a equação 2.27). Isto é feito a partir da seguinte constatação, válida para o caso particular de um único orbital o completamente ocupado com um elétron de spin $\sigma = \pm \frac{1}{2}$ (repare que E_{XC} abaixo é exata):

$$E_H[n_{o\sigma}] + E_{\mathbf{XC}}[n_{o\sigma}] = 0; \qquad (2.30)$$

onde $E_H[n_{o\sigma}]$ é calculada a partir da densidade eletrônica descrita em termos dos números quânticos *o* e σ . Se repetirmos o cálculo da equação 2.30 utilizando um valor aproximado para a energia de troca e correlação, a soma dos termos na equação 2.30 deixará de ser nula. Consequentemente:

$$\delta_{o\sigma} = E_H [n_{o\sigma}] + E_{\mathbf{XC}}^{\mathbf{approx}} [n_{o\sigma}], \quad \delta_{o\sigma} \neq 0.$$
(2.31)

Somando essa diferença ao longo de todos os orbitais e spins do sistema, temos uma estimativa do erro presente na aproximação da energia de troca e correlação original, o qual pode ser subtraído da energia de troca e correlação aproximada, levando assim a uma energia de troca e correlação com correção de auto-interação E_{xc}^{sic} :

$$E_{\text{xc}}^{\text{sic}} = E_{\text{xc}}^{\text{approx}} \left[n\left(\vec{r} \right) \right] - \sum_{o,\sigma} \delta_{o\sigma}.$$
 (2.32)

Este resultado leva a uma estimativa de uma correção para a energia de troca e correlação, visando reduzir os efeitos das limitações existentes do ponto de vista de formato e parametrização da energia de troca e correlação. Outras propostas neste sentido também existem,

Na aproximação de gradiente generalizado (GGA) o funcional de troca e correlação inclui não apenas a densidade eletrônica, mas também seu gradiente, visando descrever de forma mais adequada a energia de troca e correlação. sendo talvez a mais conhecida a correção $+U[_{31}, _{32}]$, na qual, em função de um parâmetro externo U (o qual pode ser estimado para cada sistema em particular), correções são adicionadas visando melhorar a precisão da metodologia. O problema deste tipo de método é que estas correções precisam ser avaliadas caso-a-caso, o que as tornam pouco práticas do ponto de vista de metodologia de uso geral. Consequentemente, um avanço de base na metodologia pode ser mais interessante, já que teria aplicabilidade geral, sem a necessidade de se avaliar correções para cada situação.

Neste aspecto, a criação de parametrizações do tipo gradiente generalizado é relevante. Uma proposta bastante popular neste sentido apareceu no trabalho de Perdew e Wang[33]. Posteriormente, uma melhoria neste funcional foi feita por Perdew, Burke e Ernzerhof[34– 36] (aproximação PBE), na qual a formulação da expressão para o cálculo da contribuição na energia foi simplificada e refeita visando reproduzir com maior foco propriedades relevantes à energia total do sistema em condições típicas encontradas em sistemas reais. Esta formulação atingiu considerável sucesso, tendo sido implementada em diversos softwares para estudo de materiais, e em particular, é a aproximação que adotamos nos estudos desta tese.

Embora esteja fora do escopo deste estudo, é importante ressaltar que outras propostas para estimar a energia de troca e correlação existem e estão em desenvolvimento. Um exemplo imediato é o caso de formulações do tipo meta-GGA[37], nas quais além do gradiente da densidade eletrônica, inclui-se também a energia cinética do gás de elétrons não-interagentes como um parâmetro para o funcional. A maior limitação destas propostas, todavia, é o custo computacional a elas associado, o que as torna muitas vezes proibitivas do ponto de vista do estudo de sistemas contendo muitos átomos.

2.8 FUNÇÕES DE ONDA EM TERMOS DE ONDAS PLANAS

Para resolver as equações 2.23 é preciso descrever as funções de onda de uma partícula ϕ em termos de expansões construídas sobre uma base funcional adequada. Escolhas tradicionais para esta base incluem combinações de orbitais atômicos[38] e ondas planas[24]; outras possibilidades recentemente propostas incluem bases não-lineares tais quais as adotadas em métodos de elementos finitos[39, 40]. Nesta tese, a metodologia empregada se baseia no formalismo de ondas planas, no qual as funções de onda ϕ são escritas na forma:

$$\phi_{\vec{k}v}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}u_{\vec{k}v}(\vec{r});$$
(2.33)

onde \vec{k} é o momento cristalino eletrônico, v é um índice discreto (índice de banda) que classifica estados correspondentes a um mesmo vetor \vec{k} e $u_{\vec{k}v}(\vec{r})$ é uma função que possui a mesma periodicidade do cristal:

O teorema de Bloch é aplicado no método original com vistas a aplicações voltadas para sistemas periódicos. Todavia, podemos facilmente aplicar o mesmo formalismo a sistemas finitos, tais como nanopartículas estudadas nesta tese, através de adequações no tamanho da célula periódica de simulação.

$$u_{\vec{k}v}\left(\vec{r}+\vec{R}\right) = u_{\vec{k}v}\left(\vec{r}\right).$$
 (2.34)

Esta escolha substitui o problema de se computar um número infinito de funções de onda eletrônicas para o cristal pelo problema de se computar um número finito de funções de onda periódicas num número infinito de pontos \vec{k} (este resultado é consequência do teorema de Bloch[41]). Devido à invariância translacional do sistema diferentes pontos \vec{k} podem ser tratados independentemente. De fato, a Hamiltoniana comuta com os operadores que geram translações através de pontos da rede e é portanto bloco-diagonal na base de autovetores destes operadores que correspondem a funções de onda de Bloch na forma dada na equação 2.33. Neste contexto, o índice de banda v indexa os autovalores da Hamiltoniana pertencentes a um mesmo bloco \vec{k} .

Os vetores \vec{k} são definidos dentro da primeira zona de Brillouin do espaço recíproco do cristal, a qual também possui estrutura periódica cujos vetores fundamentais da rede \vec{b}_i são relacionados aos vetores do espaço real \vec{u}_i por:

$$\vec{b}_i \cdot \vec{u}_j = 2\pi \delta_{ij}$$
 $i, j = 1, 2, 3.$ (2.35)

Substituindo a equação 2.33 na 2.23 e aplicando uma vez o operador de momento, teremos[42]:

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m_e}\left(-i\nabla+\vec{k}\right)+V^{KS}(\vec{r})\right]u_{\vec{k}v}\left(\vec{r}\right)=\epsilon_{\vec{k}v}u_{\vec{k}v}\left(\vec{r}\right);$$
(2.36)

a qual pode ser resolvida expandido-se a função de onda periódica $u_{\vec{k}v}(\vec{r})$ em ondas planas:

$$u_{\vec{k}v}\left(\vec{r}\right) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{G} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} c_{\vec{k}v}\left(\vec{G}\right); \qquad (2.37)$$

nas quais \vec{G} são vetores no espaço recíproco construídos como combinações lineares dos vetores \vec{b}_i e Ω é o volume da célula primitiva. Substituindo a equação 2.37 na 2.36 e integrando em \vec{r} obtemos a equação secular[24, 32]:

$$\sum_{\vec{G}'} \left[\frac{\hbar^2}{2m_e} \left| \vec{k} + \vec{G} \right|^2 \delta_{\vec{G},\vec{G}'} + V^{KS} \left(\vec{G} - \vec{G}' \right) \right] c_{\vec{k}v} \left(\vec{G}' \right) = \epsilon_{\vec{k}v} c_{\vec{k}v} \left(\vec{G} \right).$$
(2.38)

Para resolver a equação 2.38 uma soma sobre um número infinito de vetores \vec{G} deve ser feita, o que não é muito prático. O que se faz então é truncar esta soma, adotando-se como critério[43]:

$$\frac{\hbar^2}{2m_e} \left| \vec{k} + \vec{G} \right|^2 \le E_{\text{corte}}; \tag{2.39}$$

Um mérito importante da expansão em ondas planas é o fato da precisão da aproximação ser facilmente controlada em termos da energia de corte na equação 2.39. Em contrapartida, o método possui como desvantagem o fato da expansão ser feita em toda a célula unitária, o que pode consumir consideráveis recursos computacionais no estudo de células grandes, tais como por exemplo as adotadas no estudo de moléculas isoladas. o qual representa a energia cinética máxima das ondas planas. Quanto maior o valor de E_{corte} melhor fica a convergência do cálculo da energia total e das funções de onda eletrônicas. É interessante notar que, para a maioria dos casos, esta convergência não é linear, o que nos permite testá-la para diversos valores de E_{corte} avaliando assim o grau de confiabilidade do cálculo em termos de convergência da expansão em ondas planas. Este teste de convergência é uma das primeiras tarefas a se fazer antes de iniciar qualquer cálculo de produção, tais como os que apresentaremos mais à frente.

A soma sobre os estados eletrônicos que definem propriedades físicas, como por exemplo, a energia de banda e a densidade eletrônica correspondem a integrais sobre a zona de Brillouin e sobre o índice de bandas v. Esta integração pode fazer uso da simetria do cristal, ficando confinada a uma pequena região. Todavia, é preciso encontrar uma forma de se fazer a integração numérica que seja eficiente. Existem várias propostas nestes sentido[44–47]; em particular nesta tese usamos a de Monkhorst and Pack[46, 47], implementada no pacote Quantum Espresso[48]. Este método se baseia no uso de considerações de simetria específicas para cada tipo de rede de Bravais, de forma a realizar uma integração numérica usando o menor número de pontos especiais possível para cada tipo de cristal, visando assim realizar um cálculo computacionalmente eficiente.

Um problema que pode surgir durante o processo de integração numérica em metais é o de instabilidade no ciclo autoconsistente devido a estimativas ruins para integrais na superfície de energia no nível de Fermi. Se a malha de pontos \vec{k} não for fina o suficiente, de forma a ocorrerem pequenas flutuações numéricas na estimativa desta energia, isso pode levar à inclusão ou exclusão de um número não-desprezível de estados eletrônicos nas somas realizadas no espaço recíproco, levando a flutuações potencialmente relevantes nas quantidades calculadas ao longo da integração.

Uma das primeiras soluções para este problema aparece no método de tetrahedros[49], o qual consiste em decompor a zona de Brillouin em volumes elementares com quebras de simetria e conectar as bandas de energia entre pontos \vec{k} vizinhos via interpolação linear. Embora historicamente importante, este método possui falhas relevantes[50], as quais o tornam pouco confiável para o estudo de sistemas metálicos. Posteriormente, outras técnicas foram propostas, em sua maioria consistindo na introdução de uma suavização na distribuição de Fermi, a qual distribui o peso dos estados próximos a este nível, evitando assim grandes flutuações nas quantidades calculadas caso as estimativas para as integrais na zona de Brillouin tenham erros que levem a inclusão ou exclusão de estados importantes na integração. A função de convolução adotada para efetuar esta suavização pode ser escolhida de diferentes formas: pela distribuição de Fermi em temperaturas finitas, utilizando-se funções gaussianas[51], fatores de

A técnica de suavização de Methfessel e Paxton, tal como implementada no pacote Quantum Espresso, possui como vantagem a dependência de um único parâmetro, que define em função de sua escolha, a qualidade da aproximação feita para as integrais no espaço recíproco realizadas ao longo de uma simulação.

suavização frios[52], entre outros. Nesta tese a técnica de suavização de Methfessel e Paxton é adotada[53], a qual é implementada no pacote Quantum Espresso[48]. Este método utiliza uma expansão numa base de polinômios de Hermite para construir aproximações suaves para funções descontínuas que fazem parte do argumento de integrais no espaço recíproco que precisam ser calculadas através de métodos de quadratura. O método é desenvolvido de forma a depender apenas do parâmetro de alargamento σ , o qual leva a resultados mais precisos (e computacionalmente mais custosos, demandando amostragens em um maior número de pontos \vec{k}) quanto menor for seu valor. Desta forma, testes de convergência que verifiquem o valor da energia total e grandezas de interesse em função do valor adotado para σ são relevantes antes de se efetuar cálculos de produção, tais como os apresentados mais à frente nesta tese.

2.9 PSEUDOPOTENCIAIS

A técnica do pseudopotencial atua reduzindo o número total de funções de onda eletrônicas tratadas explicitamente durante a simulação, o que diminui o custo computacional da mesma.

A expansão em ondas planas utiliza a mesma resolução para a descrição das funções de onda eletrônicas em todo o espaço. Todavia, a necessidade de resolução varia ao longo do espaço: em regiões intersticiais do cristal, temos uma baixa densidade eletrônica; já em regiões próximas dos núcleos atômicos temos uma alta densidade eletrônica, a qual demandaria um grande número de vetores G para uma descrição adequada. Em princípio, uma primeira forma de se tentar tratar o problema da resolução é simplesmente usar muitos vetores G, de forma a descrever com alta precisão toda a célula de simulação. Na prática, isso resulta em custos computacionais intratáveis para sistemas de interesse, mesmo nos dias atuais. Consequentemente, faz-se necessário o desenvolvimento de alguma técnica que possa tratar o problema de resolução na descrição das funções de onda de forma heterogênea, propiciando um maior detalhe na descrição de regiões de alto interesse, e um menor detalhe nas de baixo interesse. A técnica padrão neste sentido, em termos de cálculos ab-initio, é a técnica do pseudopotencial[24].

Na figura 8 temos um gráfico contendo a função de distribuição radial⁸ de funções de onda dos orbitais 1s, 2s, 2p, 3s e 3p para dois pseudo átomos de ferro separados de 4.69 r_B^9 contendo elétrons nãointeragentes na eletrosfera, para diferentes orbitais eletrônicos. Embora a representação seja simplista, uma vez que se baseia em orbitais ajustados à carga elétrica do ferro, do ponto de vista qualitativo serve para ilustrar a idéia física na qual a técnica do pseudopotencial se

⁸ A função de distribuição radial nos fornece a probabilidade de se encontrar um elétron em função da distância deste do núcleo atômico. Por exemplo, para orbitais *s*, ela é dada por $f(r) = 4\pi r^2 \Psi^2(r)$, sendo $\Psi(r)$ a função de onda do orbital.

⁹ Esta é a distância de equilíbrio experimental entre primeiros vizinhos para o ferro cristalino na estrutura bcc.



Figura 8: Funções de distribuição radial para os orbitais 1s, 2s, 2p, 3s e 3p de dois pseudo-átomos de ferro com elétrons não-interagentes separados pela distância de primeiros vizinhos experimental. Em regiões próximas aos núcleos atômicos as funções oscilam e se sobrepõem significativamente. Já na região intersticial, temos um vazio no qual todas as distribuições se aproximam de zero.

baseia: a separação dos elétrons em dois grupos, os de caroço, e os de de valência.

Elétrons considerados de caroço são aqueles cujas funções de onda se anulam em distâncias do núcleo atômico menores que a distância típica de separação dos átomos no material de interesse¹⁰. Estes elétrons não participam diretamente das ligações químicas do material, embora sua influência indireta nos elétrons externos, que geram as ligações químicas, não seja desprezível.

Já elétrons de valência possuem um perfil de distribuição tal como o mostrado na figura 9 . Neste caso, temos uma forte sobreposição de funções de onda eletrônicas na região intersticial do material, envolvendo elétrons de diferentes átomos. Esta sobreposição resulta nas ligações químicas que constituem o material, e precisa ser calculada explicitamente, através da solução da equação de Schrödinger.

A técnica do pseudopotencial parte do princípio de que a nuvem eletrônica associada a elétrons de caroço ficará sempre restrita ao interior de cada átomo e será pouco perturbada por agentes externos. Consequentemente, a aproximação adotada é a de que *os elétrons de caroço estão congelados numa mesma configuração eletrônica*, independentemente do meio no qual o átomo será inserido no cálculo. Isto nos Elétrons que não participam diretamente de ligações químicas não têm suas funções de onda calculadas explicitamente a cada iteração. Ao invés disto, seu efeito sobre os elétrons de valência é calculado uma única vez e sempre reaproveitado através do pseudopotencial.

¹⁰ Observe que esta distância depende da *pressão* à qual o material está submetido. Para estudos em altas pressões, elétrons que seriam considerados de caroço para um cristal no vácuo precisam ser tratados como de valência se o material está fortemente comprimido.



Figura 9: Funções de distribuição radial para os orbitais 3d e 4s de dois pseudo-átomos de ferro com elétrons não-interagentes separados pela distância de primeiros vizinhos experimental. Para estes orbitais temos uma forte sobreposição eletrônica na região intersticial entre os dois pseudo-átomos.

permite resolver *a priori* a densidade eletrônica destes elétrons e usar este resultado já pronto ao longo da simulação para o cálculo explícito da densidade eletrônica dos elétrons de valência, os quais irão sentir o potencial de interação dos elétrons de caroço e também do meio externo.

Esta aproximação não apenas reduz o número de elétrons do problema; ela também simplifica enormente a descrição da função de onda $\psi_0(\mathbf{r}, \mathbf{R})$. Isso se dá pois, uma vez que supomos congelados os elétrons de caroço, então não é mais necessário trabalhar, na região de caroço, com a função de onda de muitos corpos original, a qual em geral possui uma forma complicada que requer muitos vetores Gpara uma descrição adequada. Ao invés disso, podemos calcular para a região de caroço uma função de onda suave, cuja descrição possa ser feita com o mínimo possível de vetores G, mas que resulte num potencial de interação sentido pelos elétrons de valência idêntico ao que seria sentido caso usássemos a função contendo todos os elétrons. Esta troca reduz fortemente o custo computacional do cálculo, e está ilustrada na figura 10. Para distâncias maiores que um raio de corte r_c pré-determinado, a função de onda do sistema é idêntica, no cálculo com pseudopotenciais, à função de onda contendo todos os elétrons. Para distâncias menores que r_c , a função de onda original é substituída por uma aproximação suave, que conserve a carga total presente na esfera determinada por r_c e que seja contínua em r_c , de forma a gerar um potencial de interação além de r_c idêntico ao que se obteria utilizando a função de onda original do sistema. É imediato notar que

É importante ter certeza de que a aproximação de pseudopotencial é válida para o sistema estudado, certificando-se de que os elétrons tratados como de caroço de fato não possuem sobreposição de carga significativa com os de valência. A obtenção desta informação nem sempre é trivial, geralmente envolvendo cálculos preliminares contendo todos os elétrons do sistema.



Figura 10: Ilustração do processo de construção de um pseudopotencial e de sua pseudofunção de onda. Para distâncias $r \ge r_c$, o potencial de interação e a pseudo função de onda são idênticos aos originais. Já em $r < r_c$, temos uma função de onda suavizada e um pseudopotencial finito.

 r_c é um fator determinante da transferabilidade do pseudopotencial: quanto menor seu valor, maior será a transferabilidade; todavia, ao adotar um r_c pequeno, pode ser necessário migrar um maior número de elétrons de caroço para valência, o que compromete a eficiência computacional do cálculo.

Para reproduzir adequadamente as propriedades de espalhamento das funções de onda eletrônicas para diferentes momentos angulares, faz-se necessário separar o pseudopotencial em uma parte local (a qual coincide com o potencial real fora do caroço) e uma parte não-local (a qual é nula fora do caroço), a qual atua de forma diferente em cada canal de momento angular. Uma forma de se implementar esta separação é utilizando um formato semi-local[54–57] na qual a não-localidade é construída nas coordenadas angulares:

$$\hat{V}(\vec{r}) = V_{\text{local}}(\vec{r}) + \sum_{l=0}^{l_{\text{max}}} V_l(\vec{r}) \hat{P}_l(\vec{r}); \qquad (2.40)$$

onde \hat{P}_l é o operador de projeção no subspaço *l* de momento angular. Para tornar o cálculo eficiente, Kleinman e Bylander[58] substituíram a expressão 2.40 por uma forma completamente separável:

$$V(\vec{r}) = V_{\text{local}}(\vec{r}) + \sum_{i} |i > V_i < i|;$$
 (2.41)

onde as funções de onda |i > são pseudo estados atômicos modificados tais que o potencial de Kleinman e Bylander reproduza a ação do potencial semilocal original das pseudofunções de onda atômicas. Este A classe de pseudopotenciais ultra-suaves inova ao produzir pseudopotenciais dinâmicos, que possuem certa capacidade de adaptação ao ambiente eletrônico local, o que melhora sua transferabilidade. formato representou um ganho computacional significativo: o número de integrais de $V(\vec{r})$ necessárias para o cálculo da energia total se reduziu de $m_n \left(\frac{n+1}{2}\right)$ para m_n para cada índice l da soma no momento angular da equação 2.40, onde n é o número de ondas planas adotadas no cálculo e m o número de pontos amostrais da zona de Brillouin.

Posteriormente Vanderbilt e colaboradores[59, 60] projetaram um método (*pseudopotenciais ultra-suaves*) para melhorar a transferabilidade de pseudopotenciais e reduzir o custo computacional necessário para descrever as pseudofunções de onda nos caroços atômicos. Neste método, as faixas de energia associadas a cada um dos estados ocupados no cristal são calculadas utilizando-se mais de um projetor, de forma que o índice *i* na equação 2.41 percorra não apenas os estados de referência atômicos mas também, para cada momento angular, um conjunto de valores de energia em torno dos quais as propriedades de espalhamento do íon são reproduzidas. Isso demanda uma generalização da expressão 2.41, de forma que sua parte não-local se torne:

$$V_{nl} = \sum_{i,j} B_{i,j} |\beta_i\rangle \langle \beta_j|; \qquad (2.42)$$

onde as funções de onda $|\beta_i| >$ são contruídas a partir de pseudofunções de onda escolhidas baseadas nas faixas de energia ϵ_i das equações de Kohn-Sham e a partir do pseudopotencial local, estando localizadas na região de caroço. A matriz B_{ij} é um operador hermitiano construído utilizando-se as mesmas quantidades. Estas mudanças melhoram a transferabilidade do pseudopotencial, e além disso, relaxam a restrição de conservação de norma das pseudofunções, o que permite escolhê-las de forma a serem o mais suaves possível nas regiões de caroço. Uma vez que neste formalismo as funções $|\beta_i| >$ são construídas a partir de faixas de energia escolhidas do sistema, este pseudopotencial deixa de ser estático, e passa a ser recalculado a cada iteração do cálculo, em função da densidade de carga eletrônica. Este detalhe aumenta a transferabilidade de pseudopotenciais construídos neste formalismo, embora aumente levemente o custo computacional do cálculo.

Existem diversos métodos para se efetuar o procedimento de otimização de pseudopotenciais visando determinar as constantes que descrevem o pseudopotencial e as pseudofunções de onda dada certa espécie atômica e configuração eletrônica. Um dos primeiros métodos desenvolvidos neste sentido e que foi amplamente empregado na literatura é o de Bachelet, Hamann e Schlüter[61]. Posteriormente, Troullier e Martins[62], propuseram uma forma alternativa computacionalmente mais eficiente para cálculos no formalismo de ondas planas, na qual se utilizam expansões em exponenciais para a descrição da pseudofunção de onda e do pseudopotencial que dependem da determinação de coeficientes associados a uma interpolação feita

Métodos de otimização de pseudopotenciais atuam definindo critérios para a construção do potencial visando continuidade para a função e suas derivadas, bem como rápida convergência na base de ondas planas para a energia total do sistema. com polinômios de quarto grau. Temos também o método de Rappe, Rabe, Kaxiras e Joannopoulos[63], também dedicado a otimizar cálculos no formalismo de ondas planas, no qual a interpolação se baseia em expansões em funções de Bessel para as pseudofunções e o pseudopotencial. Este último método é compatível com o formalismo de pseudopotenciais ultra-suaves, e foi o adotado na construção dos pseudopotenciais empregados nos estudos desta tese.

2.10 A CORREÇÃO DE CAROÇO NÃO-LINEAR

O método de pseudopotenciais com ondas planas se baseia na hipótese de que a densidade de carga eletrônica pode ser separada em um termo de valência $n_v(\vec{r})$ e uma contribuição de caroço congelado $n_c(\vec{r})$. Em sua forma original a Hamiltoniana e os potenciais de troca e correlação no sólido são calculados utilizando-se apenas a densidade de valência $n_v(\vec{r})$. Isto não equivale a uma aproximação para o potencial de Hartree, e resulta em um problema para o cálculo do potencial de troca e correlação, o qual não é linear na densidade eletrônica. Ao se separar a densidade de energia de troca e correlação em contribuições independentes de valência e de caroço:

$$\epsilon_{\mathbf{XC}}\left[n_{v}\left(\vec{r}\right)+n_{c}\left(\vec{r}\right)\right]\approx\epsilon_{\mathbf{XC}}\left[n_{v}\left(\vec{r}\right)\right]+\epsilon_{\mathbf{XC}}\left[n_{c}\left(\vec{r}\right)\right];\qquad(2.43)$$

passamos a ter um potencial iônico em dado canal l de momento angular e de spin σ dado por:

$$V_{\text{fon}}^{l\sigma}(\vec{r}) = V^{l\sigma}(\vec{r}) - V_{\text{ee}}[n_{v}(\vec{r})] - V_{\text{XC}}[n_{v}(\vec{r}), \zeta_{v}(\vec{r})]; \qquad (2.44)$$

onde $V^{l\sigma}(\vec{r})$ é o potencial do átomo neutro, $V_{ee}[n_v(\vec{r})]$ é o potencial de Hartree e $V_{XC}[n_v(\vec{r}), \zeta_v(\vec{r})]$ o potencial de troca e correlação calculado apenas com os elétrons de valência, no qual a polarizabilidade de spin da carga de valência é dada por:

$$\zeta_{v}(\vec{r}) = \frac{n_{v}^{+}(\vec{r}) - n_{v}^{-}(\vec{r})}{n_{v}(\vec{r})}.$$
(2.45)

Esta aproximação só funciona bem se o sistema que desejamos estudar não possui grande sobreposição de funções de onda entre elétrons de caroço e de valência. Se houver tal sobreposição, em princípio, a solução simples para o problema seria incluir estados de caroço que tenham forte sobreposição com os de valência no conjunto de valência, calculando-se portanto todos eles explicitamente. Isso todavia aumenta significativamente o custo computacional do cálculo, tanto do ponto de vista de processamento dos dados, como também do ponto de vista de consumo de memória, uma vez que um maior número de funções de onda teria que ser armazenado. A correção de caroço não-linear atua no sentido de corrigir no potencial de troca e correlação influências de elétrons de caroco sobre os de valência que poderiam ser ignoradas devido à aproximação de pseudopotencial. É relevante especialmente para elétrons de orbitais d ef.

Uma proposta para melhorar a formulação é a adoção da correção de caroço não-linear[64–66], na qual a equação 2.44 passa a ser escrita na forma:

$$V_{\text{fon}}^{l\sigma}(\vec{r}) = V^{l\sigma}(\vec{r}) - V_{\text{ee}}[n_{v}(\vec{r})] - V_{\text{XC}}[n_{v}(\vec{r}) + n_{c}(\vec{r}), \zeta(\vec{r})]; \quad (2.46)$$

ou seja, o potencial de troca e correlação passa agora a ser calculado considerando-se explicitamente a densidade de caroço. Na prática, isto é implementado criando-se uma função que seja igual à densidade de caroço acima de uma distância $r > r_0$, onde r_0 é um valor escolhido na criação do pseudopotencial, e para $r < r_0$, a densidade de caroço fica sendo dada por:

$$n_c^{\text{parcial}}\left(\vec{r}\right) = \frac{A\sin\left(Br\right)}{r};$$
(2.47)

onde *A* e *B* são calculados usando-se o valor de $n_c(\vec{r}_0)$ e $\nabla n_c(\vec{r}_0)$. Esta função é a utilizada na equação 2.46.

Com este mecanismo, os efeitos de sobreposição entre elétrons de caroço e valência passam a ser considerados no cálculo. Consequentemente, em sistemas tais como metais de transição contendo bandas d, como os estudados nesta tese, ou ainda, estados f presentes em terras raras, passamos a ter uma melhor descrição da estrutura eletrônica do material.

2.11 A CORREÇÃO RELATIVÍSTICA ESCALAR

Elétrons próximos ao núcleo atômico atingem energias cinéticas altas o suficiente para que efeitos relativísticos sejam perceptíveis, mesmo para átomos leves. Em particular, para o caso de elementos mais pesados (por exemplo, terras raras) estes efeitos se tornam grandes o suficientes para que sua inclusão em um cálculo de estrutura eletrônica seja mandatória.

O aumento de massa relativístico de elétrons próximos ao núcleo leva a uma contração da distribuição de carga eletrônica em torno do núcleo quando comparado a um tratamento não-relativístico. Isso pode levar a superestimativas no comprimento de ligações atômicas de 0.1 Å ou mais. Estes efeitos também alteram a energia relativa de estados *s*, *p*, *d* e *f*, o que pode impactar os mecanismos de ligação química[67].

Em princípio, a solução para o problema seria a solução das equações de Dirac[68] do sistema. Esta opção, todavia, gera uma dificuldade do ponto de vista de otimização estrutural de materiais: no cálculo relativístico completo, a orientação da magnetização atômica é arbitrária e definida de forma auto-consistente em função do meio no qual o átomo está inserido. Isso significa que, nesta situação, além de otimizar as coordenadas atômicas da estrutura, também é preciso

A correcão relativística escalar inclui correções que podem ser implementadas diretamente em códigos de simulação não-relativísticos sem grandes mudanças de metodologia. Sua maior limitação se dá pelo fato de aproximar efeitos de acoplamento spin-órbita eletrônicos. otimizar, ao mesmo tempo, a orientação magnética de cada átomo no material. Isto aumenta significativamente o número de graus de liberdade a se tratar no cálculo, o que torna seu tempo de computação bastante extenso.

Uma forma de se inserir efeitos relativísticos sem o problema de aumento no número de graus de liberdade é a realização de um tratamento relativístico escalar[69], no qual faz-se uma média ponderada pelas projeções do momento angular total ao longo de cada eixo de direção nas equações de Dirac do sistema. Neste procedimento, os efeitos de spin-órbita são aproximados¹¹, porém os demais efeitos relativísticos, tais como Darwin¹² e a variação da massa com a velocidade, ficam computados sem aproximações. Uma vez que o acoplamento de spin-órbita está aproximado, a direção da magnetização atômica não pode ser arbitrária; neste caso ela pode ser apenas para cima ou para baixo. Embora fisicamente isso seja irreal, do ponto de vista técnico a aproximação é útil na medida de que, ao otimizar uma estrutura molecular, teremos menos graus de liberdade por átomo. Uma vez obtida uma estrutura otimizada sem o acoplamento de spinórbita explícito para determinada molécula ou nanoestrutura, sempre é possível usar este resultado como ponto de partida para um cálculo relativístico completo, se desejado.

Do ponto de vista de implementação, correções relativísticas escalares podem ser inclusas no momento de geração do pseudopotencial. Isto leva a pseudofunções de onda deformadas pelos efeitos relativísticos (e portanto contendo estes efeitos), as quais podem ser então utilizadas num cálculo auto-consistente tradicional, não-relativístico. Este fato torna a técnica também importante do ponto de vista de implementação, pois esta característica permite seu uso aproveitando-se códigos não-relativísticos previamente existentes.

2.12 O TEOREMA DE HELLMAN-FEYNMAN

O teorema de Hellman-Feynman[70, 71] ilustra um mecanismo muito utilizado para o cálculo das forças interatômicas em simulações *abinitio*. Partindo-se da aproximação de Born-Oppenheimer, o teorema mostra que a primeira derivada dos autovalores de uma Hamiltoniana, H_{λ} , que depende de um parâmetro λ é dada pelo valor esperado da derivada da Hamiltoniana, de forma que possa ser usada como:

12 Este efeito atua apenas em orbitais s, modificando sua energia de forma que esta fique próxima da energia de um orbital p. O efeito equivale a uma suavização das interações eletrostáticas entre elétron e núcleo devido a rápidas oscilações quânticas do elétron. Na literatura, também é chamado de *zitterbewegung*[20].

O Teorema de Hellmann-Feynman apresenta o mecanismo usado para o cálculo das forças interatômicas em cálculos de primeiros princípios.

¹¹ Ao mudarmos o referencial do núcleo para o elétron, estaremos numa situação na qual o núcleo orbita o elétron. Nesta situação a carga elétrica efetiva nuclear gera uma corrente elétrica, a qual gera um campo magnético. Este campo interage com o campo magnético intrínseco eletrônico, originado de seu momento angular. Estes dois vetores de campo magnético se acoplam, de forma que a energia do sistema dependa de sua orientação relativa. Este efeito é chamado de *acoplamento spin-órbita*.

$$\frac{d}{d\lambda} [E_{\lambda}] = \langle \psi(\lambda) | \frac{d}{d\lambda} [H_{\lambda}] | \psi(\lambda) \rangle; \qquad (2.48)$$

onde ψ_{λ} é a autofunção de H_{λ} correspondente ao autovalor E_{λ} . A demonstração do teorema está feita no apêndice B. Na aproximação de Born-Oppenheimer as coordenadas nucleares atuam como parâmetros na Hamiltoniana eletrônica, cujo estado fundamental determina a superfície de energia que aparece na equação de Schrödinger para o núcleo (equação 2.15). Aplicando-se o teorema a esta Hamiltoniana, a força \vec{F}_{α} que atua em cada núcleo será:

$$\vec{F}_{\alpha} = -\frac{\partial E_0\left(\mathbf{R}\right)}{\partial \vec{R}_{\alpha}} = \left\langle \Psi_0\left(\mathbf{r}, \mathbf{R}\right) \left| \frac{\partial H\left(\mathbf{r}, \mathbf{R}\right)}{\partial \vec{R}_{\alpha}} \right| \Psi_0\left(\mathbf{r}, \mathbf{R}\right) \right\rangle; \quad (2.49)$$

onde $\Psi_0(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ é a função de onda eletrônica da Hamiltoniana de Born-Oppenheimer para certa energia E_0 , $\mathbf{r} \equiv {\vec{r}_i}$ é o conjunto de todas as coordenadas eletrônicas e $\mathbf{R} \equiv {\vec{R}_i}$ é o conjunto de todas as coordenadas nucleares. Esta Hamiltoniana depende em \mathbf{R} através de interação elétron-núcleo que acopla os graus de liberdade eletrônicos através da densidade de carga eletrônica. Pelo teorema de Hellman-Feynman isso implica que a força do átomo α será dada por[25]:

$$\vec{F}_{\alpha} = \underbrace{\int n_{\vec{R}}(\vec{r}) \frac{\partial}{\partial \vec{R}_{\alpha}} \left(\sum_{i,\alpha} \frac{Z_{\alpha} e^2}{\left| \vec{r}_i - \vec{R}_{\alpha} \right|} d\vec{r} \right)}_{\text{interação elétron-íon}} - \underbrace{\frac{\partial}{\partial \vec{R}_{\alpha}} \left(\frac{e^2}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{\vec{R}_{\alpha\beta}} \right)}_{\text{interação ion-íon}}; \quad (2.50)$$

onde $n_{\vec{K}}(\vec{r})$ é a densidade de carga eletrônica do estado fundamental correspondente à configuração nuclear **R**, a qual obtemos a partir do ciclo de Kohm-Sham, e a parte correspondente à interação interiônica, após avaliada, será apenas a um número que pode ser calculado de forma exata para cada configuração.

2.13 A OTIMIZAÇÃO BFGS

O método BFGS é usado para mover os átomos durante o processo de otimização visando realizar um mínimo possível de passos iterativos no processo.

A otimização de Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS)[72–75] corresponde a uma melhoria do algoritmo de Newton para otimizações de funções. Neste método, em cada passo da otimização faz-se uma estimativa do valor da função e de suas primeiras derivadas; a partir desta informação computa-se a matriz Hessiana das segundas derivadas via método de diferenças finitas. No pacote Quantum Espresso[48], o qual utilizamos neste trabalho, a função a se otimizar é a energia total do sistema e suas primeiras derivadas, que computamos pelo teorema de Hellman-Feyman. Seja a função a se minimizar $E(\vec{x})$, e seu gradiente $\vec{F}(\vec{x}) = -\nabla_{\vec{x}} E(\vec{x})$. A minimização é feita através de uma série de passos discretos x_k , k = 1, 2, ..., n. Em cada estágio da otimização, um novo passo é tomado na direção \vec{d}_k definida por:

$$B_k \vec{d}_k = \vec{F}(\vec{x}_{k-1});$$
 (2.51)

onde B_k corresponde a uma estimativa para a matriz Hessiana, contendo as segundas derivadas da energia, obtidas via diferenças finitas, na iteração k.

A definição do comprimento do passo adotado, no Quantum Espresso, é feita através de um procedimento de raio de confiança[76]. O algoritmo estima um raio de confiança no qual uma expansão em segunda ordem de $E(\vec{x})$ é considerada precisa o suficiente; em seguida, se move para o mínimo estimado caso ele esteja no raio de confiança; caso não esteja, move-se para o extremo do raio de confiança, rumo à posição estimada para o mínimo. Uma vez que um comprimento de passo λ_k foi decidido, o passo é definido como:

$$\vec{s}_k = \lambda_k d_k.$$
 (2.52)

A partir daí, um novo raio de confiança é computado baseandose no anterior e em um procedimento de rescalonamento; o fator de rescalonamento depende de quanto bem a estimativa da função computada se deu na iteração anterior em comparação com o valor atual.

A expressão adotada para estimar a matriz Hessiana para o próximo passo será então:

$$B_{k+1} = B_K + \frac{\delta F_k \delta F_k^T}{\delta F_k^T s_k} - \frac{B_k s_k (B_k s_k)^T}{s_k^T B_k s_k};$$
 (2.53)

onde $\delta F_k = F(x_k + 1) - F(x_k)$, e s_k é o passo anterior.

O algoritmo BFGS tende a convergir mais rapidamente que métodos de gradiente conjugado ou dinâmicas amortecidas, uma vez que ele utiliza informação adicional acumulada sobre a curvatura local da função estudada visando adotar uma rota mais direta rumo ao ponto de mínimo. Isto é fundamental, pois cada avaliação da energia total do sistema e de suas derivadas corresponde a um procedimento computacionalmente custoso; desta forma, quanto menos passos o algoritmo necessitar fazer para otimizar a energia do sistema no espaço de fase, melhor.

Esta propriedade se mostrou relevante nos estudos aplicados apresentados na Parte II desta tese, uma vez que o problema de custo computacional presente em cada teste estrutural para as nanopartículas precisa ser contornado através de procedimentos que não afetem a precisão do resultado final, situação na qual o método BFGS atua satisfatoriamente. Calcular numericamente as matrizes Hessianas da equação 2.53 é computacionalmente mais custoso do que o cálculo de derivadas feito no método de gradiente conjugado. Porém o menor número de passos de simulação obtido no método BFGS tende a compensar esta diferença.

ENTRADA	SAÍDA	$E - E_{\mathbf{MIN}}\left(\mathbf{Ry}\right)$	MAGNETIZAÇÃO (μ_B)	
Tetrahedro	Tetrahedro	0.00	4.00	
Losango	Losango	0.06	6.00	
Quadrado	Quadrado	0.08	2.00	
"Y"	"Y"	0.16	6.00	
Linear	Linear	0.21	4.00	

Tabela 3: Procedimento de sondagem preliminar para diferentes geometrias de nanoagregados de ítrio contendo quatro átomos. Na coluna de Entrada, temos a geometria inicial do cálculo, e na de Saída, a geometria final (neste exemplo foram iguais, mas nem sempre é o caso). Na terceira coluna temos a diferença na energia total entre a estrutura mais estável encontrada e as demais estruturas. Finalmente, na quarta coluna, temos a magnetização total de cada configuração encontrada.

2.14 PROCEDIMENTO DE HEURÍSTICA DIRECIONADA

O custo computacional do processamento dos dados de simulação desta tese é muito elevado, o que torna necessária uma escolha cuidadosa do procedimento de otimização empregado.

O processo de otimização empregado neste estudo demanda explorar um espaço de fase no qual consideramos, para cada átomo do agregado, quatro graus de liberdade: suas três coordenadas espaciais e a magnetização inicial do átomo, com a qual é construída a densidade de carga preliminar para posterior inserção no ciclo de Kohn-Sham. Idealmente, gostaríamos de explorar de maneira completa este espaço de fase visando encontrar as configurações mais estáveis de forma exata. Infelizmente, este procedimento é inviável devido ao problema de custo computacional elevado de cada tentativa de otimização estrutural¹³.

Neste contexto, optamos por estudar o sistema através de um procedimento de heurística direcionada, no qual para cada agregado contendo um mesmo número de átomos, otimizações feitas para geometrias distintas e suas variantes distorcidas são empregadas de forma a verificar a eficácia de diferentes rotas de otimização. Este processo se dá em duas etapas, sendo a primeira uma etapa de sondagem preliminar feita buscando identificar geometrias promissores, a qual é seguida de um estudo detalhado focado apenas nas geometrias de interesse.

Para ilustrar este procedimento, considere o processo de otimização de um nanoagregado de ítrio contendo quatro átomos. Conforme ilustrado na tabela 3, podemos organizar estes átomos em diferentes configurações geométricas, incluindo tetrahedros, losangos, quadrados, estruturas lineares e, finalmente, um formato de "Y".

¹³ Para se ter uma noção quantitativa: cada otimização realizada demandou em torno de 7 ± 5 dias de processamento contínuo em computadores de alto desempenho, com o cálculo paralelizado em 16 núcleos de processamento.

CONFIGURAÇÃO	$E - E_{MIN}$ (RY)	MAGNETIZAÇÃO (μ_B)	
	0.000	2.00	
↓↑↓↑	0.003	0.00	
↓↑↑↓	0.003	0.00	
	0.003	0.00	
<u></u>	0.022	4.00	

Tabela 4: Diferenças na energia total e magnetização entre estruturas otimizadas sem restrições de simetria a partir de um mesmo tetrahedro distorcido de Y_4 . A única diferença entre o ponto de partida de cada otimização foi a magnetização inicial de cada átomo da estrutura.

Para sondar estas diferentes configurações, fixamos a magnetização inicial em todos os casos de forma idêntica (a escolha feita foi empregar configurações ferromagnéticas) e procedemos com o relaxamento destas estruturas através do algoritmo BFGS, detalhado na seção 2.13, até que este otimize a estrutura rumo a um mínimo local da energia total. No caso do Y₄, isso resulta nas configurações mostradas na tabela 3. Dois fatos importantes se apresentam: o primeiro é que a magnetização do agregado, grandeza que desejamos conhecer, oscila consideravalmente em função da geometria. O segundo é que existem geometrias cujas energias totais se encontram bastante distantes da energia associada à configuração até o momento dada como mais estável.

Esta sondagem inicial nos permite focar, num segundo estágio, apenas nas geometrias mais promissoras, evitando o custo computacional de se testar configurações associadas a geometrias que, *muito provavelmente*, não serão aquelas encontradas no experimento. No caso do Y₄, isso corresponde a realizar um estudo detalhado do espaço configuracional para variantes do tetrahedro. A partir dos resultados ali obtidos, teremos subsídios para decidir sobre a necessidade de se estudar configurações da próxima geometria, no caso o losango, e assim por diante.

Focando então na geometria de tetrahedro, passamos a otimizar sem restrições de simetria a configuração de tetrahedro regular partindo de diferentes magnetizações iniciais para cada átomo, seguida pela repetição deste processo para variantes na forma de tetrahedros distorcidos, visando testar as configurações finais obtidas em cada caso. Na tabela 4 temos uma ilustração dos resultados obtidos quando realizamos a otimização partindo-se de um dos tetrahedros distorcidos, com diferentes magnetizações iniciais. Observe que neste exemplo, a configuração ferromagnética se mostrou a menos estável, estando 22 mRy acima da mais estável. Assim como no estudo com variantes geométricas, a magnetização final do agregado oscila consideravelA estratégia heurística consiste em, inicialmente, adotar uma mesma magnetização inicial para todas as geometrias de interesse, o que equivale a eliminar uma dimensão do espaço de fase do problema de otimização.



Figura 11: Partindo de uma mesma configuração de geometria, magnetizações atômicas iniciais e comprimentos de ligação, podemos permutar de maneiras distintas átomos de ferro e cobalto em agregados híbridos. A otimização feita partindo-se de diferentes permutações nem sempre resulta na mesma estrutura final tal como ilustrado na figura para o Fe₃Co₃. Nas figuras, a energia total está ajustada de forma que o zero da energia corresponda à configuração mais estável.

mente em função da configuração inicial usada como ponto de partida para a otimização estrutural.

Tendo em vista que a banda de flutuação de energia entre diferentes configurações de tetrahedros de Y_4 é muito menor do que a diferença de energia obtida na sondagem inicial entre a estrutura de tetrahedro e de losango (no caso era de 60 mRy), encerramos aqui o estudo deste agregado, elegendo a primeira configuração da tabela 4, a qual neste caso, coincidentemente, foi a de menor energia obtida entre todas as variantes de tetrahedros estudadas, como sendo a mais estável. Naturalmente, em casos nos quais a banda de variação nas energias totais do estudo detalhado se aproximar da diferença obtida entre as duas estruturas mais estáveis da sondagem preliminar, não nos resta opção senão realizar o estudo detalhado para ambas as geometrias. Isso ocorreu, por exemplo, no caso das geometrias de bipirâmide trigonal e pirâmide quadrada para agregados de ferro contendo cinco átomos, ilustradas na figura 14.

Complicação adicional ocorre no caso de agregados híbridos, para os quais múltiplas permutações entre espécies atômicas são possíveis. Uma ilustração do problema aparece na figura 11, na qual partindose de uma mesma configuração geométrica, magnetizações atômicas iniciais e comprimentos de ligação, aplicamos diferentes permutações entre as espécias atômicas presentes visando testar distintas rotas de otimização. Para diferentes permutações, estruturas finais diferentes podem ser encontradas, tal como por exemplo no segundo agregado da esquerda para a direita na figura 11. Isto torna importante também testar, no caso de agregados híbridos, o efeito de diferentes permutações entre espécies atômicas no processo de mapeamento estrutural.

O número de permutações, para uma mesma geometria, magnetização e comprimentos de ligação iniciais cresce rapidamente em função do número de átomos e diversidade de espécies atômicas presentes. Por exemplo, no caso do agregado de Fe₃Co₃, temos 64 permutações

Após a sondagem inicial, somente o espaço de fase das geometrias mais promissoras é estudado em maior detalhe.



Figura 12: Exemplo de mapa de testes gerado em um estudo de otimização com algoritmos genéticos. Embora estruturas distintas podem apresentar entalpias muito parecidas, a natureza aleatória do algoritmo tende a implicar na realização de testes essencialmente repetidos para uma mesma estrutura, resultando em tempo adicional no processamento dos dados do estudo.

possíveis por geometria. Adicionando-se mais um átomo de ferro ao agregado, este número sobe para 128. Um número de permutações tão elevado torna, em princípio, o problema intratável; todavia, muitas destas permutações são equivalentes, e portanto podemos descartar os casos onde aparecem repetições de uma mesma estrutura inicial. Este procedimento reduz significativamente a quantidade de estruturas a se testar, tornando o estudo do problema viável.

É interessante comparar este procedimento, adaptado especificamente para o estudo de agregados híbridos, com os resultados típicos de uma heurística tradicional. Na figura 12 temos, por exemplo, um histograma extraído da referência [77] que representa uma população de estruturas testadas visando determinar a organização cristalina de um sistema modelo, modelado através de potenciais empíricos. Embora seja perfeitamente possível que duas estruturas distintas possuam entalpias próximas, é inevitável que a natureza aleatória do procedimento meta-heurístico resulte na ocorrência de testes muitos parecidos para uma mesma estrutura. Isto não é um grande problema se o custo computacional de cada teste for pequeno; todavia, em casos como o estudado neste tese, é importante evitar cálculos duplicados, que não adicionem novas informações relevantes. Neste sentido, a construção de uma heurística cujo funcionamento seja direcionado interativamente visando minimizar este problema se mostra importante.

O conjunto de métodos descritos neste capítulo, conforme implementados no pacote Quantum Espresso[48], foi empregado para o estudo de propriedades estruturais e magnéticas de nanopartículas de metais de transição. Resultados deste estudo se encontram descritos nas próximas páginas, bem como na literatura[78]. O procedimento de heurística direcionada analisa amostras heterogêneas do espaço de fase, cuja granularidade é readequada a cada teste, visando maximizar as chances de localizar as melhores estruturas e, ao mesmo tempo, evitar realizar testes repetidos que não adicionem novas informações.

Parte II

RESULTADOS

Nas próximas seções resultados obtidos através da aplicação de metodologias de primeiros princípios descritas na parte I são apresentados, com foco no estudo de propriedades estruturais e magnéticas de nanopartículas. Partindo da motivação experimental ilustrada na figura 6, foi desenvolvido um estudo de otimização estrutural para nanoagregados de ferro, cobalto e ítrio e alguns de seus híbridos, visando estimar suas estruturas mais prováveis, bem como mapear suas propriedades magnéticas. O resultado deste estudo pode servir de apoio a grupos experimentais interessados na síntese de materiais cujas propriedades desejadas sejam similares às aqui indicadas.

3

ESTRUTURA E MAGNETISMO EM NANOAGREGADOS

3.1 MÉTODO COMPUTACIONAL

Os cálculos de teoria do funcional da densidade aqui apresentados foram feitos com o pacote Quantum Espresso (QE), versão 4.3 ou posterior, utilizando pseudopotenciais ultrasuaves[59, 60] gerados de acordo com o esquema de Rappe-Rabe-Kaxiras-Joannopoulos (RRKJ)[63] os quais foram usados previamente por outros autores e disponibilizados para domínio público no website do QE[79].

Visando adotar pseudopotenciais cuja configuração eletrônica de referência seja o mais próxima possível da existente nos sistemas estudados, de forma a evitar abusar da transferabilidade dos mesmos, as seguintes configurações eletrônicas de valência foram adotadas como referência:

- Átomos de ferro: $3d^74s^14p^0$;
- Átomos de cobalto: $3d^84s^14p^0$;
- Átomos de ítrio: $4s^24p^65s^24d^15p^0$;

No caso dos átomos de ferro, um estudo[80] feito nos anos 90 verificou, no caso do metal volumétrico e também de pequenos aglomerados, que a configuração eletrônica deste elemento nestes materiais se torna mais próxima da que apresentamos aqui do que do estado fundamental do átomo isolado no vácuo, tal como obtida via diagrama de Pauling. Estudos posteriores[81] feitos para agregados de ferro com bons resultados também empregaram esta configuração de valência. Essencialmente, neste elemento temos hibridização com migração em média de um elétron de orbital *s* para orbital *d*. No pseudopotencial, o orbital 4*p* vazio é mantido visando facilitar a descrição de sistemas complexos, tais como estados excitados, se necessário.

Para os átomos de cobalto temos um mecanismo de hibridização similar ao presente no ferro, o que sugere o uso de uma configuração eletrônica similar. De fato, trabalhos anteriores[82] testaram a população eletrônica em agregados de cobalto, verificando tal fato.

No caso de átomos de ítrio, um estudo[83] dos anos 90 feito para o metal volumétrico verificou a existência de forte sobreposição de carga entre orbitais que via diagrama de Pauling seriam de valência $(5s^24d^1)$ e alguns dos orbitais que seriam em princípio de caroço $(4s^24p^6)$. Para lidar com este problema, temos duas opções: a primeira seria inserir uma correção na energia de troca e correlação para os Pseudopotenciais são construídos visando reproduzir configurações de valência pré-determinadas. Ao empregar o pseudopotencial no estudo de dada estrutura, a configuração eletrônica presente não será idêntica à referência usada para construir o pseudopotencial. Quanto mais distantes forem a situação da simulação e a da referência, maiores os erros presentes no cálculo.

orbitais de valência de forma a compensar este efeito de sobreposição de carga. Outra alternativa é simplesmente transformar os orbitais problemáticos em orbitais de valência, tratando-os explicitamente no cálculo. Nesta tese optamos pela segunda opção, uma vez que isto evita erros e dificuldades adicionais criados por uma eventual correção na energia de troca e correlação.

Efeitos relativísticos foram considerados dentro de um formalismo relativístico escalar[84]. O principal motivo desta escolha é seu efeito sobre o custo computacional do cálculo, uma vez que permite que, no caso de agregados isolados no vácuo, possamos limitar a integração de pontos \vec{k} apenas em Γ fazendo uso de algoritmos especiais implementados no Quantum Espresso que aceleram a velocidade do cálculo quando este é feito apenas neste ponto. No caso de um cálculo relativístico completo, não se encontram até o momento implementados no Quantum Espresso os mesmos algoritmos específicos para Γ disponíveis na versão relativística escalar, o que implica na necessidade de se integrar numa malha de pontos *k* convencional, com maior custo computacional. Uma vez que neste estudo foram simulados centenas de agregados, o impacto desta escolha no custo computacional total foi significativo.

Pseudopotenciais contendo correções de caroço não-lineares[64, 65] foram empregados uma vez que existe uma sobreposição significativa entre densidades de carga de caroço e de valência em metais de transição. A aproximação de gradiente generalizado utilizando a expressão de Perdew-Burke-Ernzherof (PBE)[34–36] foi adotada para a descrição dos funcionais de troca e correlação.

Integrações no espaço recíproco foram feitas através da técnica de pontos especiais de Monkhorst e Pack[44–47], com a amostragem de pontos usual para cálculos de referência envolvendo o material cristalino, e apenas em Γ para os agregados metálicos.

A técnica de suavização de Methfessel e Paxton[53] foi utilizada sobre a distribuição de Fermi com um alargamento de 0.5 mRy, o qual é inferior ao requerido na maioria dos cálculos de teoria do funcional da densidade. Os agregados estudados foram relaxados utilizando o algoritmo de Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS)[72–76] até que ambas as forças de Hellmann-Feyman fossem inferiores a 10^{-4} Ry/au e a diferença na energia total entre sucessivas tentativas de otimização fossem inferiores a 10^{-6} Ry. Para minimizar distorções de condição de contorno, e ao mesmo tempo balancear adequadamente o custo computacional do cálculo, adotamos uma supercélula cúbica de lado 30 au.

Foram realizados extensos testes preliminares de convergência em função de vários parâmetros de cálculo. A maior fonte de erros de convergência é originada do critério de corte na descrição das pseudofunções de onda, o qual, com um corte na energia de 100 Ry para as pseudofunções de onda eletrônicas e 1200 Ry para a densidade de

A configuração de parâmetros é feita visando balancear as necessidades de precisão e convergência no cálculo com as de redução de custo computacional.



Figura 13: Desvio na energia total obtidos para uma nanopartícula de teste contendo 6 átomos em função do raio de corte na energia das pseudo-funções de onda. O valor de 120 Ry foi adotado como referência de valor convergido. Em todos os pontos mostrados, o raio de corte para a densidade da carga foi de 12 vezes o valor adotado para as pseudo-funções de onda.

carga, leva a erros de convergência da ordem de 10^{-3} Ry ou inferior na energia total, conforme ilustrado na figura 13. Alterações em todos os demais parâmetros de simulação, tais como tamanho da supercélula, número de pontos \vec{k} e critério de suavização da distribuição de Fermi levaram a erros de convergência de pelo menos uma ordem de grandeza menores do que este. Testando-se elemento a elemento, o ítrio é o que demonstrou convergir mais facilmente, seguido do ferro e finalmente do cobalto. Em função da intenção de se estudar agregados híbridos, adotamos em todo o estudo os parâmetros mais exigentes, referentes à convergência para o cobalto.

Uma forma de se testar o funcionamento do método como um todo consiste em realizar testes comparativos com a literatura. Neste sentido, estimamos propriedades estruturais, elásticas e magnéticas de referência para cristais de cada elemento, visando computar o desvio em relação à medidas experimentais. Na tabela 5 temos os resultados obtidos, os quais apresentam bom acordo com medidas de laboratório, com erros inferiores a 2% para os parâmetros de rede, inferiores a 20% para o módulo de compressibilidade volumétrica e inferiores a 6% para os momentos magnéticos médios, que representam margens de erro comuns para estas grandezas. Nestas estimativas foram usadas células unitárias contendo apenas dois átomos cada uma, com uma rede de $25 \times 25 \times 25$ pontos \vec{k} na integração do espaço recíproco.

Nos cálculos apresentados para nanoagregados, o protocolo de relaxamento das estruturas, uma vez iniciada uma simulação de otimização estrutural, é feito sem nenhum tipo de restrição de simetria.

Tendo em vista a impossibilidade de se mapear o espaço de fase estrutural completo para todos os agregados, para cada um foi gerada Estudos mais antigos, com uma ou duas décadas de publicação, costumavam restringir a otimização das estruturas dentro de critérios de simetria devido às limitações de capacidade computacional da época. Na atualidade tal abordagem se mostra muito inadequada, devido à manifestações de efeitos tais como o Jahn-Teller.

Grandeza	Ferro	Cobalto	Ítrio
a_0 (Å)- CALC.	2.8554	2.490	3.59
a_0 (Å) - Exp.	2.8675[85]	2.497[86]	3.65[87]
B(GPA) - calc.	141	211	48
B(GPA) - Exp.	173[85]	191[88]	42[87]
$\mu\left(\frac{\mu_{\rm B}}{\text{{\rm \acute{A}TOMO}}}\right)$ - CALC.	2.34	1.64	0.00
$\mu\left(\frac{\mu_{B}}{\text{átomo}}\right) - \text{Exp.}$	2.22[85]	1.72[88]	0.00

Tabela 5: Comparação entre propriedades estruturais (parâmetro de rede a_0), elásticas (módulo de compressibilidade volumétrica *B*) e magnéticas (momento magnético médio por átomo μ) calculados em comparação com medidas experimentais da literatura para cristais de ferro (bcc), cobalto (hcp) e ítrio (hcp). Para os cristais com simetria hcp, a razão c_0/a_0 experimental foi usada.

uma amostra de configurações relevantes, incluindo configurações geométricas simétricas, suas análogas distorcidas e também diferentes configurações eletrônicas associadas à configurações distintas de magnetização para cada átomo do agregado, de forma se a tentar, dentro do possível, explorar de maneira direcionada o espaço de configurações de cada nanopartícula visando obter estruturas otimizadas relevantes.

Um exemplo detalhado deste procedimento aparece no apêndice ??.

Nas próximas seções são mostrados resultados selecionados deste estudo, contendo as estruturas mais relevantes obtidas e suas propriedades.

3.2 NANOAGREGADOS DE FERRO

O dímero de ferro é objeto de estudo há décadas, com pesquisadores obtendo resultados variados dependendo da metodologia empregada. Por exemplo, cálculos teóricos para a distância de equilíbrio variam entre 1.96 - 2.40 Å[81, 89-101], enquanto que estimativas para a freqüência de vibração se encontram entre 204 - 449 cm⁻¹[89-93, 97, 98, 100]. Medidas experimentais para as mesmas propriedades existem, e indicam uma distância de equilíbrio de 2.02 ± 0.02 Å[102, 103] e uma freqüência de vibração de 300 ± 15 cm⁻¹[102, 103]. Esta aparente falta de consenso nas estimativas teóricas se dá pelo fato de que o ferro apresenta um alto efeito de correlação em sua estrutura eletrônica. Conseqüentemente, dependendo da exatidão do funcional utilizado para aproximar as contribuições de troca e correlação no cálculo, diferentes resultados podem ser obtidos. Estudos mais recentes feitos com DFT+U e outros métodos de química quântica de alta precisão[89, 90, 98] mostram que o dímero de ferro apresenta es-

Repare que resultados obtidos para o dímero de ferro por diferentes autores e métodos teóricos oscilam consideravelmente uns em relação aos outros. Do ponto de vista de simulação, este sistema é ainda hoje desafiador, tendo sido alvo de trabalhos exclusivamente a ele dedicados nos últimos anos[89, 90].

tados de energia quase degenerados; desta forma cálculos feitos com diferentes metodologias podem convergir a diferentes estados, dependendo das aproximações e erros de convergência presentes em cada cálculo. Isso torna importante a comparação de resultados obtidos com diferentes metodologias entre si e, se possível, com experimentos, visando verificar se existe um consenso ou não com relação ao estado fundamental do sistema. Em nossos cálculos para o dímero de ferro encontramos uma distância de equilíbrio de 1.96 Å e uma freqüência vibracional de 371 cm⁻¹, resultado similar aos obtidos na referência [81] utilizando a aproximação LSDA. A título de comparação, também resolvemos o mesmo sistema utilizando GGA+U com a correção U = 3.1 eV para o GGA, conforme sugerido em [98] através de uma estimativa de resposta linear. Neste caso, obtivemos uma distância de equilíbrio de 2.12 Å e uma freqüência vibracional de 325 cm⁻¹. O uso do GGA+U no caso do dímero levou a um estado cuja distância de equilíbrio se encontra mais distante do dado experimental em relação ao GGA comum; já a freqüência vibracional foi corrigida para melhor, ficando mais próxima do valor experimental. Outra propriedade de interesse neste trabalho é a estimativa da magnetização do material; no caso do dímero de ferro estimativas teóricas apontam para 6[80, 81, 94, 96, 99–101], 7.6[93] e 8[90] μ_B (este último resultado é um cálculo de GGA+U), enquanto que o experimento aponta para $6 \pm 1 \mu_B$ [104]. Nosso resultado, no caso do GGA convencional foi de 6 μ_B , em linha com outros cálculos teóricos similares e com o experimento; no caso do GGA+U, obtivemos 8 μ_B^1 , o que embora não corresponda à realidade experimental, está em linha com o que se obtém em cálculos desta metodologia. Considerando-se a variedade de resultados apontados na literatura, fica claro que dímeros de metais de transição são sistemas complexos cujo entendimento profundo requer o uso de métodos de alta precisão em seu estudo. Um trabalho nesta direção é um cálculo recente de Monte Carlo Quântico (MCQ)[89] no qual cada estado do dímero de ferro é testado. Nesta análise, descobriu-se que diferentes estados eletrônicos competem entre si com energias muito próximas, e que, após inserir correções ao MCQ, um deles pode ser encontrado como sendo o fundamental. Este mesmo estado é o que se obtém no cálculo GGA convencional quando este cálculo está bem convergido.

O trímero de ferro também já foi bastante estudado na literatura. A análise experimental da freqüência vibracional [106] indica que o Fe₃ apresenta uma estrutura não-linear. De fato, cálculos de LDA, LSDA e LDA+U indicam que triângulos equiláteros com lados na faixa de 2.11 - 2.37 Å[81, 94, 101] correspondem à estrutura do agregado. Já cálculos usando diferentes tipos de funcional na aproximação GGA

Situação similar à do Fe₂ ocorre para o Fe₃, com trabalhos recentes dedicados apenas à compreensão deste sistema[105].

¹ O uso da correção +U favorece a ocupação completa de orbitais *d*, o que faz o sistema tender a ficar mais polarizado. Isso pode levar a estados com maior magnetização que o GGA convencional.

sugerem triângulos isósceles com lados na faixa de 2.31 - 2.33 Å (lado que aparece duas vezes) e 2.06 - 2.18 Å (lado que aparece uma vez). Esta distorção é atribuída ao efeito Jahn-Teller[97, 100, 105, 107]. Existe também um trabalho que sugere um triângulo isósceles com lados de 2.24 Å (lado que aparece duas vezes) e 2.41 Å (lado que aparece uma vez)[100]. Em nosso estudo, relaxamos o agregado de Fe3 a partir de diferentes configurações iniciais e tabelamos os diferentes isômeros encontrados, alguns dos quais aparecem na figura 14; em particular, nosso cálculo sugere um triângulo distorcido via efeito Jahn-Teller como sendo o isômero de menor energia. Este resultado segue em linha com o que se encontra na literatura, e em particular é muito próximo do encontrado na referência [107], embora na literatura existam também cálculos que apontem para um mínimo correspondente a uma estrutura linear[108]. Para o momento magnético do Fe₃ existe uma medida experimental que aponta para $8.1 \pm 1.0 \mu_B$ [104]. Já as estimativas teóricas indicam uma vasta gama de valores: 8.00 $\mu_B[81, 94]$, 10.00 μ_B [100, 107], 11.94 μ_B [93] e 12.00 μ_B [101, 107], sendo estas últimas cálculos de GGA+U. Em nosso cálculo obtivemos uma magnetização de 10.00 μ_B para o triângulo isósceles.

Para o Fe₄ e agregados maiores, estudos da literatura feitos com diferentes métodos tendem a convergir para conclusões afins do ponto de vista estrutural, mas ainda mantendo variações importantes do ponto de vista de magnetismo.

Agregados de Fe4 foram estudados por alguns autores. A maioria dos resultados apontam para tetraedros distorcidos[81, 94, 100, 101, 107] cujos lados medem de 2.17 – 2.42 Å e de 2.26 – 2.46 Å. Nosso resultado está de acordo com a literatura, no qual obtivemos um tetraedro distorcido com lados de 2.33 Å e 2.41 Å, conforme mostrado na figura 14. Para a magnetização, não existe acordo na literatura: cálculos LSDA e BPW91[81, 93, 94, 100] apontam para 12.00 μ_B , enquanto que LDA+U, GGA+U e outro cálculo de BPW91 sugerem 14.00 μ_B [107, 108] e 16.00 μ_B [101, 107]. Nosso resultado foi de 16.00 μ_B . É interessante observar que na referência [107] o autor otimizou um tetraedro perfeito utilizando GGA+U e obteve 12.00 μ_B . Ao se aliviar a restrição de que o tetraedro tivesse que ser perfeito, o sistema relaxou para um tetraedro distorcido com momentos variando entre 14.00 μ_B e 16.00 μ_B , dependendo do valor de +U utilizado. Isso ilustra o fato de que pequenas alterações estruturais podem levar a aumentos ou reduções significativas na magnetização do agregado.

Dentro de nosso conhecimento, todas as referências da literatura para o agregado de Fe₅[81, 93, 94, 100, 108, 109] encontraram estruturas do tipo bipirâmide triangular, cujos comprimentos de ligação estão na faixa de 2.21 – 2.67 Å. Nosso resultado está de acordo com a literatura, conforme mostrado na figura 14. A magnetização do agregado, todavia, possui valores em discussão: resultados de 14.00 μ_B [94], 16.00 μ_B [81] e 17.25 μ_B [93] foram relatados na aproximação LSDA, enquanto que valores de 16.00 μ_B [100] e 18.00 μ_B [108, 109] foram relatados nas aproximações BPW91 e B3LYP. Nosso cálculo de GGA resultou em 18.00 μ_B .



Figura 14: Uma coletânea de isômeros de ferro variando entre o Fe₃ e o Fe₇ obtidos a partir de diferentes pontos para otimização. A energia total foi reajustada de forma que, para isômeros com um mesmo número de átomos o zero de energia corresponda ao isômero com menor energia.

Para o Fe₆ a geometria do tipo octahedro se mostrou a mais estável, em acordo com outros estudos da literatura[81, 93, 100, 108–110], e apresentando magnetização total de 20.0 μ_B , resultado também encontrado nas referências [81, 100, 108–110]. Um estudo antigo baseado no método LSDA encontrou a magnetização de 19.80 μ_B [93].

Para o Fe₇ todos os trabalhos na literatura apontam para uma estrutura do tipo bipirâmide pentagonal; nosso resultado está de acordo com este consenso. Estimativas para a magnetização deste agregado incluem os valores de cerca de 20.30 μ_B de estudos antigos com o método LSDA[93] e também de 22.00 μ_B de cálculos mais recentes[81, 100]. Nosso estudo também resultou em 22.00 μ_B . É importante ressaltar que alguns isômeros podem atingir magnetizações maiores que a bipirâmide pentagonal, tais como por exemplo a estrutura (7-4) na figura 14. Em princípio, tais estruturas podem ser fixadas em sua geometria utilizando apoios moleculares, tal como feito experimentalmente para o Fe₆ recentemente[111]; consequentemente, o mapeamento mesmo de estruturas que não correspondam ao mínimo de energia no vácuo pode vir a ser importante caso estas apresentem alguma propriedade fora do comum.

3.3 NANOAGREGADOS DE COBALTO

Medidas recentes para a distância de equilíbrio experimental do dímero de cobalto ainda não existem. Um estimativa experimental antiga sugere a distância de equilíbrio de 2.31 Å[114], enquanto que estimativas teóricas apontam para valores na faixa de 1.74 – 2.13 Å[99, 112, 115–120]. Um estudo com o método GVVPT2 específico para o dímero de cobalto[112] apontou que o estado fundamental² possui natureza multiconfiguracional, contendo estados do tipo quinteto quase degenerados cuja descrição precisa requer correções de segunda ordem nas perturbações de energia. Isto vai além do método GGA padrão; de fato, em nosso cálculo foi encontrada uma distância de equilíbrio de 1.94 Å, a qual é similar a outros resultados encontrados no mesmo nível de teoria[99, 115].

A frequência vibracional do Co₂ foi estimada, experimentalmente, em 280 ± 20 cm⁻¹[121], 297 ± 5 cm⁻¹[122] e 335 cm⁻¹[114], enquanto que estudos teóricos obtiveram valores que oscilam na faixa de 193 – 495 cm⁻¹[112, 116–118]. Em nosso estudo encontramos o valor de 378 cm⁻¹, muito próximo de resultados obtidos via método LSDA[116]. Finalmente, nosso cálculo convergiu a um estado que apresenta magnetização de 4.18 μ_B , enquanto que na literatura valores de 4.00 μ_B [99, 115, 116] e 4.40 μ_B [123] foram encontrados.

O trímero de cobalto é mais um exemplo de estrutura molecular para a qual ainda não há consenso na literatura quanto às suas pro-

Para o Co₂ e Co₃ temos situação similar à que ocorre com o ferro: pouco acordo entre diferentes métodos teóricos, com grande oscilação no valor de propriedades estimadas. Isto motivou trabalhos recentes dedicados apenas para o Co₂[112, 113].

² Este estado apresenta uma distância de equilíbrio de 2.06 Å e frequência vibracional de 193 cm⁻¹.
priedades estruturais. Estudos teóricos relatam a estrutura mais estável como sendo triângulos equiláteros cujos lados medem 2.28 Å[119], triângulos obtusos obtidos via LSDA e GGA[116], triângulos isósceles obtidos via GGA[115] e também estruturas lineares obtidas via GGA e B₃LYP[108, 118]. Na frente experimental, trímeros de cobalto depositados em matrizes de argônio e kriptônio sugerem um estado fundamental na geometria de triângulos equiláteros[124], enquanto que outro experimento feito para o Co_3^- indica que, para o ânion, uma estrutura linear corresponde ao mínimo de energia[125]. Em nosso estudo, encontramos o mínimo correspondendo a um triângulo escaleno com lados de $2.53 \times 2.05 \times 2.10$ Å, conforme mostrado na figura 15. Outras estruturas triangulares com lados diferentes foram encontradas em algumas de nossas tentativas, com energias muito próximas da do isômero mais estável. Este fato, juntamente à grande variedade de resultados relatados na literatura sugerem que a superfície de energia do Co₃ é complexa, de forma que otimizações possam convergir a resultados bem distintos dependendo de suas condições iniciais para a otimização e também da precisão da metodologia empregada. Neste caso seria desejável um estudo detalhado do espaço de configurações do Co₃ empregando métodos de alta-precisão química, superiores aos utilizados nesta tese, visando explicar melhor este fenômeno.

A magnetização do Co₃ também possui valores disputados; em alguns cálculos o valor de 7.00 μ_B foi encontrado[116, 118, 119], e em outros o valor de 5.00 μ_B [115] é sugerido³. Nosso cálculo resultou em 7.00 μ_B , em linha com a maioria dos resultados publicados na literatura.

Referências da literatura para a estrutura do Co₄ apontam para um tetrahedro distorcido[115, 116, 119] e para um losângo distorcido[108, 118]. Em nossos cálculos, relaxamos diferentes estruturas: o losango, o quadrado, o tetrahedro, um agregado plano em forma de "Y" e também a versão linear, tanto para versões geometricamente regulares quanto para versões distorcidas, bem como para diferentes configurações de magnetização inicial. A estrutura mais estável encontrada foi o losango regular, com energia total de 0.03 Ry abaixo da energia do tetrahedro. Em todas as referências da literatura[108, 115, 116, 118, 119] uma magnetização de 10.00 μ_B foi encontrada; nosso resultado concorda com este consenso da literatura.

A estrutura do Co₅ é disputada na literatura. Resultados incluem uma pirâmide quadrada[119], uma estrutura do tipo trapezóide[118], uma pirâmide losangular[108] e bipirâmides trigonais[109, 115, 123]. Após relaxar todas estas estruturas e algumas variantes distorcidas, encontramos como sendo a mais estável a bipirâmide trigonal. Na literatura, magnetizações de 11.00 μ_B [108, 118], 12.90 μ_B [123] Referências teóricas para agregados de cobalto começam a concordar entre si de forma mais significativa a partir do Co₆. Em agregados menores, ainda não há um consenso na literatura com relação às propriedades estimadas.

³ Nesta referência, o estado fundamental se encontra muito próximo de um outro estado que possui 7.00 μ_B de magnetização.



Figura 15: Uma coletânea de isômeros de cobalto variando entre o Co_3 e o Co_7 obtidos a partir de diferentes pontos para otimização. A energia total foi reajustada de forma que, para isômeros com um mesmo número de átomos o zero de energia corresponda ao isômero com menor energia.

54

e 13.00 μ_B [109, 115, 119] são relatadas. Nosso cálculo resultou em 13.00 μ_B .

Para o Co₆ estruturas do tipo octahedro, com variantes regulares e distocidas são relatadas na literatura[108, 109, 115, 118, 119, 123], todas com magnetização de 14.00 μ_B . Nosso resultado concorda com este consenso; encontramos um octahedro perfeito com magnetização de 14.00 μ_B e comprimento de ligação de 2.27 Å.

Para o Co₇ cálculos mais antigos apontam para uma estrutura do tipo bipirâmide pentagonal, enquanto os mais recentes apontam para um octahedro coberto[115, 123]. Nosso resultado concorda com estes últimos, com a ressalva de que a estrutura de bipirâmide pentagonal apresenta uma energia de ligação muito próxima da do octahedro coberto. Para a magnetização, ambos os resultados da literatura e os que obtivemos concordam com o valor de 15.00 μ_B .

3.4 NANOAGREGADOS DE ÍTRIO

Para o dímero de ítrio, uma estimativa grosseira baseada em interpolações indiretas de dados experimentais sugere a distância de equilíbrio de 2.65 Å[126]. Já na linha teórica, estimativas feitas utilizando diferentes funcionais e métodos sugerem valores na faixa de 2.78 - 3.03 Å[127-131]. Nosso estudo resultou no valor de 2.91 Å, em linha com o que se obtém em metodologias similares. Na estimativa da resposta elástica do dímero, obtivemos para a frequência vibracional o valor de $\omega = 185.0 \text{ cm}^{-1}$. Diferentemente da distância de equilíbrio, a frequência vibracional possui medidas experimentais de boa qualidade, que apontam para o valor $\omega_e = 184.4 \text{ cm}^{-1}$ [126], essencialmente igual ao encontrado em nosso teste. Outros cálculos teóricos, feitos com diversas metodologias, apontam para frequências vibracionais oscilando na faixa de $180 - 194 \text{ cm}^{-1}$ [128–131]. Finalmente, para a magnetização do dímero, em nosso estudo a configuração de menor energia corresponde a um estado com magnetização total de 4.00 μ_b . Este resultado é idêntico aos obtidos em outros trabalhos da literatura[128, 131] onde esta grandeza é estimada teoricamente.

Os agregados (3-1) a (3-4) da figura 16 ilustram alguns exemplos de mínimos locais para os quais a otimização converge, dependendo das localizações iniciais de cada átomo e também de suas orientações de spin iniciais (por exemplo, o mínimo da figura (3-1) pode ser obtido reotimizando-se as estruturas (3-2) ou (3-3) com configuração de spin inicial anti-ferromagnética). Resultados da literatura para as distâncias de equilíbrio do trímero apontam para um triângulo isósceles com lados de 2×3.03 Å e 1×3.23 Å obtido com um funcional BPW[128], uma estrutura triangular com lado médio de 3.179 Å⁴[129], um triângulo essencialmente equilátero com lados de

Nanoagregados de ítrio são melhor descritos pela metodologia do que seus pares de ferro e cobalto. Mesmo nas estruturas menores temos bom acordo com a experiência, bem como resultados teóricos que em geral estão muito próximos entre si.

⁴ Neste estudo o autor não deixou claro se trata-se de um triângulo isósceles ou equilátero.



Figura 16: Uma coletânea de isômeros de ítrio variando entre o Y_3 e o Y_6 obtidos a partir de diferentes pontos para otimização. A energia total foi reajustada de forma que, para isômeros com um mesmo número de átomos o zero de energia corresponda ao isômero mais estável.

 $r = 2 \times 3.157$ Å e $r = 1 \times 3.150$ Å obtido num cálculo com funcionais do tipo Gaussian[130] e finalmente um triângulo equilátero (lados não informados) obtido com o funcional PW91[131]. Um estudo experimental^[132] sugere que a estrutura corresponde a um triângulo isósceles a 4K. Nosso resultado convergiu para um triângulo equilátero com lados de 3.16 Å, essencialmente igual ao obtido na referência [130]. É interessante analisar melhor a origem destas diferenças. No estudo[128] que obteve o triângulo isósceles como mínimo, o funcional adotado possui uma correção que introduz um parâmetro empírico calculado visando melhorar as energias de troca atômicas. Isso reflete em melhores resultados para estruturas muito pequenas, tais como átomos isolados, dímeros ou trímeros. Já nosso resultado, e também o a referência [131], utilizam funcionais sem correções empíricas dedicadas a sistemas específicos; desta forma, são de uso mais geral porém obviamente irão ter resultados piores ao se comparar com o funcional BPW. Para a magnetização deste agregado, a estrutura que encontramos apresenta 1.00 μ_B , em acordo com o descrito nas referências [128, 131].

Para o Y_4 temos um raro consenso na literatura: todos os estudos[128– 131] apontam para uma estrutura do tipo tetrahedro distorcido, com lados de 3 × 3.295 Å e 3 × 3.171 Å[130], e analogamente, raios médios de 3.22 Å[128] e 3.245 Å[128, 129]. Nosso resultado está em acordo com o relatado por estes autores; a estrutura encontrada corresponde à estrutura (4-1) da figura 16. Para a magnetização, outros autores encontraram o valor de 2.00 μ_B [128, 131]; nosso cálculo também resultou neste valor.

Para o Y₅ apenas um estudo teórico na literatura obteve uma estrutura planar como a mais estável[134]; já os demais estudos, todos teóricos, obtiveram bipirâmides triangulares[128–131]; as distâncias de ligação relatadas são de 3.207 Å e 3.348 Å[130], e também valores médios de 3.27 Å[129] e 3.21 Å[128]. Em nosso estudo obtivemos um mínimo local correspondendo à estrutura encontrada na referência [128] (estrutura (5-3)); já nosso mínimo global corresponde uma bipirâmide triangular com distâncias de ligação de 6×3.30 Å e 3×3.14 A. Para a magnetização, uma medida experimental aponta para o valor de 1.25 \pm 0.02 μ_B [133], enquanto que estimativas teóricas sugerem o valor de 1.00 μ_B [128, 131]. A estrutura mais estável que calculamos possui magnetização de 3.00 μ_B ; este resultado não confere com outros cálculos teóricos da literatura. Visando investigar o motivo disto, tomamos o cuidado de na otimização testar explicitamente as estruturas relatadas pelos demais autores, as quais convergem em nosso cálculo para mínimos locais tais como o (5-2) e (5-3) da figura 16.

Estudos teóricos feitos para o Y_6 apontam para duas geometrias: a bipirâmide triangular encapada[129, 130] e o octahedro distorcido[128, 131]. Dentre estes estudos, aqueles que relatam os comprimentos de

Medidas experimentais de magnetização para agregados de ítrio com cinco ou mais átomos, feitas em um único trabalho[133], possuem pouco acordo com estimativas teóricas. Já os estudos teóricos em geral possuem bom acordo entre si, indicando magnetizações superiores às medidas experimentalmente.

ligação apontam para valores médios entre 3.30 Å[130] e 3.33 Å[129]. Em nosso estudo obtivemos um octahedro distorcido, com comprimento de ligações de 3.30 Å e 3.25 Å. Para a magnetização, todos os estudos teóricos da literatura apontam para o valor de 4.00 μ_B [128, 131]; nossos cálculos estão em acordo com este resultado. Finalmente, uma medida experimental[133] aponta para o valor de 2.28 ± 0.01 μ_B .

3.5 NANOAGREGADOS HÍBRIDOS DE FERRO E COBALTO

O mapeamento estrutural e magnético de nanoagregados híbridos visa buscar combinações que venham a apresentar propriedades de interesse, bem como verificar a eventual ocorrência de regras empíricas que definam o comportamento estrutural ou magnético destes materiais.

58

Até o momento, poucos autores estudaram agregados híbridos de ferro e cobalto[108, 109, 123]; onde possível, iremos comparar nossos resultados com os deles. Naturalmente, devido às diferenças entre os formalismos teóricos empregados em cada trabalho da literatura, é de se esperar a existência de algumas discrepâncias ao se comparar os resultados entre si⁵. Apenas em uma[123] destas referências da literatura um cálculo do tipo GGA convencional foi empregado, o que nos permite um comparação direta entre nossos resultados e os desta referência. Nesta comparação, é interessante notar a escolha feita pelos autores do artigo[123] no momento de gerar seus pseudopotenciais; as configurações de valência $3d^64s^2$ para o ferro e $3d^74s^2$ para o cobalto, corretas para os respectivos átomos isolados, foram empregadas. Esta escolha não é errada em princípio; todavia, pode não ser sempre a mais adequada, uma vez que para estruturas multiatômicas, cujos ambientes eletrônicos são diferentes dos dos átomos isolados, configurações mais próximas de 3*d*⁷4*s*¹ para o ferro[80, 81] e de $3d^84s^1$ para o cobalto[115] são encontradas. Consequentemente, ao se escolher como referência para interpolação do pseudopotencial uma configuração eletrônica distante da encontrada nas estruturas que se deseja estudar, opta-se por possivelmente confiar demais na qualidade da transferabilidade do pseudopotencial gerado, o que nem sempre acontece de maneira satisfatória. Acreditamos que este detalhe técnico, aliado às limitações naturais dos funcionais aproximados de troca e correlação aplicados a sistemas altamente correlacionados tais como metais de transição explicam algumas magnetizações únicas encontradas na referência [123] para os agregados híbridos de ferro e cobalto.

Começando com o dímero de FeCo, encontramos uma distância de equilíbrio de 1.90 Å e uma frequência vibracional de 344 cm⁻¹. Este resultado se compara com distâncias de equilíbrio de 1.94 Å[123] e também de 2.10 Å[108], esta última obtida com o funcional B3LYP. Dentro de nosso conhecimento, a frequência vibracional deste dímero

⁵ Metais de transição apresentam fortes efeitos de correlação em suas estruturas eletrônicas, o que os torna difíceis de se descrever. Diferentes aproximações para os efeitos de troca e correlação facilmente podem levar a resultados quantitativos distintos, mesmo se um cálculo cuidadoso for realizado. Consequentemente, é relevante comparar resultados obtidos com diferentes metodologias e usar esta informação, onde necessário, como ponto de partida para cálculos de alta precisão.

ainda não foi relatada na literatura, logo não há com o que comparar nosso resultado. Para a magnetização deste agregado, valores de $5.00 \ \mu_B[108]$ e $5.01 \ \mu_B[123]$ são relatados na literatura; nosso cálculo resultou em $5.00 \ \mu_B$.

A figura 17 contém apenas os isômeros mais estáveis encontrados para agregados híbridos de ferro e cobalto. No caso do Fe₁Co₂, um triângulo distorcido com lados de $2.21 \times 2.13 \times 2.18$ Å e magnetização total de 8.00 μ_B se mostrou o isômero mais estável em nosso cálculo; isto contrasta com a estrutura linear distorcida encontrada na referência[108] e com o triângulo isósceles encontrado na referência [123]. Para a magnetização, resultados de 8.00 μ_B [108] e 8.10 μ_B [123] são relatados na literatura. Para o Fe₂Co₁, encontramos um triângulo isósceles com lados de 2 × 2.12 Å e 2.32 Å e magnetização total de 9.00 μ_B ; este resultado está em acordo com a referência [108].

Híbridos contendo quatro átomos apresentam, na literatura, estruturas do tipo losango distorcido para todas as misturas[108, 123]. Para o Fe₁Co₃, magnetizações de 11.61 μ_B [108] e 11.11 μ_B [123] são relatadas. Nosso cálculo também resultou numa estrutura do tipo losango distorcido, porém com magnetização total de 11.00 μ_B . Para o Fe₂Co₂, magnetizações de 11.95 μ_B [108] e [108]12.06 μ_B são relatadas; nosso cálculo resultou em 12.00 μ_B e também numa estrutura de losango. Finalmente, para o Fe₃Co₁ encontramos uma estrutura diferente da relatada em [108]; nosso mínimo convergiu a um tetrahedro distorcido com magnetização total de 13.00 μ_B , em contraste com o losango com magnetização de 13.29 μ_B relatado em [108].

Trabalhos anteriores [108, 109, 123] para o Fe₁Co₄ relatam estruturas do tipo bipirâmide triangular (simetrias C_s ou C_{2v}) com magnetizações relatadas de 12.00 μ_B [108], 13.72 μ_B [123] e 14.00 μ_B [123]. Em nosso cálculo encontramos dois isômeros com energias muito próximas: a bipirâmide triangular e a pirâmide quadrada, esta última possuindo energia menor por apenas 0.01 Ry; ambos estes isômeros apresentam uma magnetização de 14.00 μ_B . No caso do Fe₂Co₃, outros cálculos encontraram uma estrutura do tipo bipirâmide triangular, com magnetização de 13.00 μ_B [108] e 15.00 μ_B [109]. Nosso resultado convergiu para a mesma estrutura, apresentando magnetização de 15.00 μ_B . Para o Fe₃Co₂, resultados da literatura apontam para uma bipirâmide triangular com magnetização de 16.00 μ_B [108, 109]. Nosso cálculo convergiu para a mesma estrutura, com magnetização de 16.00 μ_B . Finalmente, para o Fe₄Co₁ são relatadas na literatura as estruturas de pirâmide losangular[108] e bipirâmide triangular[109], ambas com magnetização de 17.00 μ_B . Nosso resultado foi o de uma bipirâmide triangular com magnetização de 17.00 μ_B .

Na literatura todos os agregados híbridos de seis átomos apresentam a estrutura de octahedro[108, 109, 123]. Nosso resultado está de acordo com este consenso. Para a magnetização, relata-se na literatura que o agregado Fe_1Co_5 possui diferentes estados de multiplicidade de Quando as estruturas mais estáveis para agregados puros de dois elementos diferentes possuem geometrias distintas, podemos ter no agregado híbrido a emergência de geometrias diferentes das encontradas nos agregados puros; um exemplo deste efeito ocorre no Fe₂Co₅. Isto implica que a adição de impurezas nos agregados pode ser usada como método para forçar geometrias que normalmente não apareceriam, as quais podem possuir magnetizações diferenciadas, com propriedades de interesse.



Figura 17: Estruturas mais estáveis encontradas para agregados híbridos de ferro e cobalto contendo de três a sete átomos.

60

spin com magnetizações na faixa de 14.59 – 15.69 μ_B [108], e em outros trabalhos, 15.00 μ_B [109, 123]. Nosso resultado se encontra de acordo com estes últimos, resultando em 15.00 μ_B . Para o Fe₂Co₄ encontramos uma magnetização de 16.00 μ_B , em pleno acordo com o resultado da referência [109]. Para o Fe₃Co₃ encontramos uma magnetização de 17.00 μ_B , também em acordo com a referência [109]. Para este agregado em particular, três permutações distintas cuja energia total difere por menos de 0.1 mRy (valor abaixo de nosso limite de precisão) foram encontradas; estas aparecem na figura 17. Para o Fe₄Co₂ uma magnetização de 18.00 μ_B foi encontrada em nosso cálculo, a qual está em acordo com o resultado da referência [109]. Finalmente, para o Fe₅Co₁ estados de spin com diferentes multiplicidades e magnetizações na faixa de 18.72 – 18.87 μ_B [108] e 19.00 μ_B [109] são relatados. Nosso resultado está de acordo com este último.

Finalmente, para agregados híbridos contendo sete átomos, encontramos para o Fe₁Co₆ uma estrutura de octahedro coberto com magnetização de 16.00 μ_B ; para o Fe₂Co₅ uma bipirâmide pentagonal com magnetização de 17.00 μ_B ; para o Fe₅Co₂ um octahedro encapado com magnetização de 20.00 μ_B , e para o Fe₆Co₁ uma bipirâmide pentagonal com magnetização de 21.00 μ_B . Devido ao grande número de isômeros de permutação a serem testados nos casos do Fe₃Co₄ e do Fe₄Co₃, optamos por deixá-los de fora deste estudo. Todavia, dado o padrão observado para agregados similares, unido à uma investigação preliminar que realizamos, podemos especular que suas estruturas mais estáveis provavelmente contém muitos isômeros de energias próximas, tanto na geometria de octahedro coberto quanto de bipirâmide pentagonal, com magnetizações de 18.00 μ_B e 19.00 μ_B , respectivamente.

3.6 TENDÊNCIAS NA MAGNETIZAÇÃO E ENERGIAS DE LIGAÇÃO

Na figura 18 temos um gráfico de contorno que ilustra o conjunto de magnetizações normalizadas obtidas para os agregados puros e híbridos de ferro e cobalto. Um pico de magnetização ocorre no agregado Fe₄, enquanto que no caso de híbridos, linhas de isomagnetização existem ao longo de uma variedade de combinações. Em particular, o leitor pode conferir o efeito na magnetização de um agregado de um elemento quando este é dopado com átomos do outro elemento. Para o conjunto de agregados estudado uma tendência geral se apresenta: dado um agregado contendo cobalto, sua magnetização total aumenta de 1 μ_B para cada impureza de ferro adicionada a ele, com a notável exceção do Fe₄.

Do ponto de vista de energias de ligação, além do fato conhecido de que agregados maiores tendem a ser mais estáveis, nota-se que a adição de átomos de ferro a agregados de cobalto levam a híbridos energeticamente mais estáveis. Este fato é importante do ponto de vista O mapa de magnetização apresentado na figura 18 permite encontrar todas as combinações entre agregados de ferro e cobalto na faixa de tamanhos estudada que possuam uma mesma magnetização comum.



Figura 18: Mapas de magnetização (em cima) e energias de ligação (em baixo) normalizados para agregados de ferro e cobalto. A linha tracejada ilustra o caso de agregados híbridos contendo cinco átomos; para cada átomo adicional de ferro presente num agregado Fe_xCo_{5-x} , a magnetização total do agregado aumenta de $1\mu_B$.



Figura 19: Magnetização (esquerda) e energias de ligação (direita) normalizadas para os agregados de ítrio mais estáveis.

de escolha de agregados para determinada aplicação que possuam certa magnetização fixa. Neste caso, basta seguir a respectiva linha de isomagnetização no gráfico, escolhendo a combinação mais adequada seguindo o critério de estabilidade energética (move-se rumo ao ferro caso necessite mais estabilidade, e rumo ao cobalto caso necessite de menos estabilidade).

Para os nanoagregados de ítrio puros, temos na figura 19 a variação na magnetização total e nas energias de ligação em função do tamanho da partícula. Um pico de magnetização se apresenta para o dímero, enquanto que para os demais agregados de maior tamanho a magnetização total do agregado aumenta em 1 μ_B quando aumentamos seu tamanho em um átomo, dentro da faixa de tamanhos estudada. Similarmente ao que se observa em agregados de outros materiais, a estabilidade aumenta com o crescimento do número de átomos.

Uma regra empírica *importante aparece* para agregados híbridos de ferro e cobalto: substituir um átomo de cobalto por um de ferro aumenta a magnetização do agregado híbrido em $1 \mu_B$. Efeito similar foi encontrado recentemente em agregados híbridos de cobalto com níquel[109].



CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS

Nesta tese abordamos o problema de caracterização estrutural e magnética de pequenos agregados de ferro, cobalto, ítrio e híbridos, através de métodos de simulação computacional *ab-initio*. Adotando um processo de otimização direcionada, realizamos centenas de otimizações de alto custo computacional visando identificar as configurações estruturais e magnéticas mais estáveis, as quais, em princípio, serão aquelas produzidas em maior quantidade durante o processo de síntese experimental, bem como as provavelmente mais tolerantes à influência de efeitos desestabilizadores.

Um cuidado que tomamos neste trabalho, e que não se verifica em muitas referências da literatura, é o de relatar em detalhes as distâncias interatômicas de cada nanopartícula relevante. Se por um lado, limitações intrínsecas dos métodos de simulação existentes levam a divergências em relação a estes valores em certos casos, por outro lado o estudo mostra claramente que a diferença entre mínimos locais e globais muitas vezes se dá apenas no comprimento das ligações químicas, isto para uma mesma geometria e magnetização total. Caso o estudo não relate as distâncias interatômicas em detalhes, não há como saber se a estrutura relatada é de fato a que se procura, o que dificulta ou até impede a reprodução adequada dos resultados relatados por terceiros.

É importante ressaltar, nos agregados de ferro e cobalto, a importância da inclusão de efeitos de spin-órbita na forma de cálculos relativísticos completos para a obtenção de resultados mais precisos. Esta inclusão, todavia, aumenta significativamente o custo computacional do estudo, sendo impraticável no contexto da proposta ora feita. Todavia, uma vez conhecidas as geometrias e configurações mais promissoras para cada nanopartícula, as quais são o principal resultado desta tese, nada impede a realização de estudos futuros para estas geometrias que incluam estes efeitos de forma mais exata, sem perda de tempo com estruturas que sabemos, a partir dos resultados aqui relatados, serem pouco promissoras.

As consequências naturais do mapeamento estrutural e magnético de nanopartículas são estudos futuros visando verificar a possibilidade de seu uso no contexto de aplicações. Exemplos de situações deste tipo incluem, por exemplo, a construção de nanopartículas cobertas de material não reativo a solventes visando seu uso no contexto de emulsões; experimentos neste sentido já ocorrem na área médica, visando o desenvolvimento de mecanismos de entrega direcionada de medicamentos[13] e de incentivo à regeneração de células ósseas[15]. O principal resultado desta tese é a construção de um banco de dados contendo as estruturas e magnetizações de nanopartículas de ferro, cobalto, ítrio e híbridos, o qual pode ser usado como ponto de partida para estudos aplicados em diversas áreas. Na área de química, a deposição controlada de nanopartículas em superfícies pode ser feita para a construção de sítios orientados para atuarem como catalisadores em reações de interesse[135], bem como na fabricação de tintas magnéticas[16, 17]. Em eletrônica, recentes estudos experimentais envolvendo nanopartículas de ferro e cobalto depositadas em superfícies relatam distorções estruturais que podem ser controladas através da direção cristalina do corte da superfície[136]. Mecanismos como este podem ser usados no futuro para a construção *bottom-up* de novos dispositivos magnéticos. Neste contexto, simulações computacionais podem ser utilizadas para a auxiliar à compreensão destes fenômenos e até sugerir novos efeitos, sendo feitas partindo-se de bancos de dados estruturais de nanopartículas tais como o que construímos neste estudo.

A figura 20 consiste na figura original da referência [18], apresentada na introdução desta tese como motivação para o desenvolvimento deste estudo, acrescida dos resultados obtidos para a magnetização de pequenos agregados de cobalto e ferro puros. Comparando-se os resultados, nota-se que para agregados de cobalto, a linha de crescimento experimental sugere magnetizações em torno de 2.50 μ_B por átomo no limite das menores estruturas, o que segundo nosso estudo de fato ocorreria para agregados contendo quatro e cinco átomos. Outro estudo experimental^[137] mais recente feito para o cobalto e que relata estruturas na faixa de sete a trinta átomos indica picos de valores em torno de 2.50 μ_B por átomo somente para agregados específicos (Co₈ e Co₁₆), ficando os demais da faixa estudada com magnetizações na faixa de 2.20 μ_B a 2.40 μ_B por átomo. Para agregados de ferro a tendência de crescimento do momento magnético médio observado no experimento se estabiliza em torno do valor de 3.00 μ_B por átomo, com os menores agregados chegando a atingir valores na faixa de 3.50 μ_B a 4.00 μ_B por átomo de acordo com nossos resultados. Outros estudos teóricos feitos para agregados de ferro contendo até 20 átomos chegaram a conclusões similares[81].

Resultados experimentais detalhados para híbridos de ferro e cobalto ainda não existem. Neste sentido, o mapeamento teórico de agregados híbridos destes materiais pode auxiliar na análise de dados experimentais futuros, especialmente através do emprego da regra de aumento na magnetização total do agregado em 1 μ_B cada vez que um átomo de cobalto é substituído por um de ferro na partícula.

Os resultados parciais obtidos para agregados puros de ítrio são parte de um trabalho em desenvolvimento no qual pretendemos estudar propriedades magnéticas e estruturais de híbridos de ítrio com outros metais de transição, visando verificar a eventual ocorrência de propriedades magnéticas de interesse.

Do ponto de vista de perspectivas futuras, a construção de bancos de dados contendo estruturas otimizadas para nanopartículas e suas propriedades serve de base para a realização de diversos estudos;

Em comparação ao experimento, na figura 20, observa-se na simulação que alguns agregados muito pequenos contendo certo número específico de átomos possuem momentos magnéticos ainda maiores que os medidos para nanopartículas de maior tamanho, o que pode torná-los interessantes para aplicações.



Figura 20: Momentos magnéticos médios por átomo para nanoagregados de cobalto (em cima) e ferro (em baixo). No detalhe de cada figura, acrescentamos alguns dos resultados apresentados nesta tese.

68 CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS

Espera-se que, a partir do banco de dados produzido neste trabalho, o estudo de novas aplicações para nanopartículas magnéticas possa ser viabilizado. como exemplo, o comportamento de nanopartículas mediante sua deposição em superfícies ou ainda, sua funcionalização para uso em catálise, podem ser estudados. A própria tarefa de construção destes bancos de dados pode também servir de motivação para desenvolvimentos interessantes, na medida que o maior número de isômeros existentes em partículas de maior tamanho pode demandar, para seu estudo, desenvolvimentos em metodologia fundamental, o que inclui por exemplo métodos heurísticos dedicados, a construção de potenciais empíricos auxiliares ao processo de otimização e, eventualmente, até mesmo métodos multiescalas. Parte III

APÊNDICES

TEOREMAS FUNDAMENTAIS DA TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE

As demonstrações abaixo se encontram disponíveis em livros de estrutura eletrônica[26] e também no artigo original[21].

Teorema 1. Para um sistema de partículas interagentes num potencial externo $V_{ext}(\vec{r})$, o potencial $V_{ext}(\vec{r})$ é determinado unicamente, a menos de uma constante, pelo estado fundamental da densidade de partículas $n_0(\vec{r})$.

Demonstração. Para um sistema de elétrons se movendo numa caixa sobre a influência de um potencial externo $v(\vec{r})$ e de sua repulsão Coulombiana, temos uma Hamiltoniana com a forma:

$$H = T + V + U; \tag{A.1}$$

na qual:

$$T = \frac{1}{2} \int \nabla \psi^*(\vec{r}) \nabla \psi(\vec{r}) d\vec{r}; \qquad (A.2)$$

$$V = \int v(\vec{r})\psi^*(\vec{r})\psi(\vec{r})d\vec{r},; \qquad (A.3)$$

$$U = \frac{1}{2} \int \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \psi^*(\vec{r}) \psi^*(\vec{r}') \psi(\vec{r}') \psi(\vec{r}) d\vec{r} d\vec{r}'.$$
(A.4)

Nesta demonstração supomos, por simplicidade, que o estado fundamental não é degenerado. O teorema, todavia, vale para estados degenerados. Demonstrações que incluem esta situação aparecem nas referências[138].

A densidade eletrônica $n(\vec{r})$ do estado fundamental Ψ é calculada por:

$$n(\vec{r}) = \int \Psi^* \psi^*(\vec{r}) \psi(\vec{r}) \Psi(\vec{r}) d\vec{r}.$$
 (A.5)

Suponha agora a existência de um segundo potencial $v'(\vec{r})$, ao qual associamos um estado fundamental $\Psi'(\vec{r})$ o qual leva à mesma densidade $n(\vec{r})$ gerada pelo potencial $v(\vec{r})$ e estado $\Psi(\vec{r})$. Como potenciais diferentes levam à equações de Schrödinger diferentes, a Hamiltoniana H' associada ao estado $\Psi'(\vec{r})$ será diferente da Hamiltoniana Hassociada ao estado $\Psi(\vec{r})$, e consequentemente, a energia total E' associada ao estado $\Psi'(\vec{r})$ será também diferente da energia E associada ao estado $\Psi(\vec{r})$. Se o estado fundamental for o estado $\Psi'(\vec{r})$, teremos então: 72

$$E' = \langle \Psi' | H' | \Psi' \rangle \langle \langle \Psi | H' | \Psi \rangle = \langle \Psi | H + V' - V | \Psi \rangle =$$

$$= \langle \Psi | H | \Psi \rangle + \langle \Psi | V' - V | \Psi \rangle \Longrightarrow$$
 (A.6)

$$\implies E' < E + \int \left[v'(\vec{r}) - v(\vec{r}) \right] \cdot n(\vec{r}) \cdot d\vec{r}. \tag{A.7}$$

Por outro lado, se o estado fundamental for o estado $\Psi(\vec{r})$, teremos então:

$$E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle \langle \langle \Psi' | H | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | H' - V' + V | \Psi' \rangle =$$

$$= \langle \Psi'|H'|\Psi' \rangle + \langle \Psi'|-V'+V|\Psi' \rangle \Longrightarrow$$
(A.8)

$$\implies E < E' - \int \left[v'(\vec{r}) - v(\vec{r}) \right] \cdot n(\vec{r}) \cdot d\vec{r}. \tag{A.9}$$

Somando as desigualdades A.7 e A.9, temos:

$$E' + E < E + E'; \tag{A.10}$$

o que é absurdo. Logo, a menos de uma constante aditiva, o potencial $v(\vec{r})$ é um funcional único da densidade $n(\vec{r})$. Uma vez que dado $v(\vec{r})$ define uma Hamiltoniana específica *H* temos que o estado fundamental do sistema é um funcional único da densidade $n(\vec{r})$.

Teorema 2. Um funcional universal para a energia $E_c(\mathbf{R})$ escrito em termos da densidade eletrônica $n(\mathbf{r})$ pode ser definido, válido para qualquer potencial externo $V_{ext}(\mathbf{r})$. Para dado $V_{ext}(\mathbf{r})$ particular, a energia do estado fundamental exata do sistema corresponde ao valor do mínimo global deste funcional, e a densidade $n(\mathbf{r})$ que minimiza este funcional é a densidade $n_0(\mathbf{r})$ exata do estado fundamental.

Demonstração. Uma vez que Ψ é um funcional da densidade $n(\vec{r})$, as energias cinética e potencial também o serão. Logo pode-se definir um funcional universal $F[n(\vec{r})]$, válido para qualquer número de partículas e potencial externo:

$$F[n(\vec{r})] = \langle \Psi | T + U | \Psi \rangle; \tag{A.11}$$

no qual os termos T e U são dados pelas equações A.2 e A.4, respectivamente. Aplicando a equação de Schrödinger:

$$<\Psi|E_v(n)|\Psi>=<\Psi|H|\Psi>; \tag{A.12}$$

$$E_v(n) = \underbrace{< \Psi | T + U | \Psi >}_{F[n(\vec{r})]} + \int v(\vec{r}) n(\vec{r}) d\vec{r}.$$
(A.13)

Dada a densidade $n(\vec{r})$ correta, teremos um mínimo de energia. Isso ocorre quando a densidade é restrita pela seguinte condição[21]:

$$N[n] \equiv \int n(\vec{r})d\vec{r} = N; \qquad (A.14)$$

onde *N* corresponde ao número de partículas do sistema. Para este sistema com *N* partículas, o funcional de energia de uma função de onda Ψ' , diferente do estado fundamental, obedecerá:

$$E_{v}\left[\Psi'\right] = \int v(\vec{r})n'(\vec{r})d\vec{r} + F\left[n'\right] > E_{v}\left[\Psi\right] = \int v(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r} + F\left[n\right];$$
(A.15)

logo a propriedade de minimização da equação A.13 fica estabelecida relativa à todas as funções de densidade $n(\vec{r})$ associadas a algum potencial externo $v'(\vec{r})$.

B

DEMONSTRAÇÃO DO TEOREMA DE HELLMANN-FEYNMAN

A demonstração que segue se encontra disponível no artigo original[70] e também em uma revisão recente[71], na qual o teorema é demonstrado em sua forma forte.

Teorema 3. Considere um sistema descrito pela Hamiltoniana H_{λ} , a qual depende de algum parâmetro λ e que é um operador Hermitiano. Seja $|\psi(\lambda)\rangle$ um autovetor de H_{λ} com autovalor E_{λ} :

$$H_{\lambda} |\psi(\lambda)\rangle = E_{\lambda} |\psi(\lambda)\rangle.$$

Suponha também que $|\psi(\lambda)\rangle$ *seja normalizada, de forma que:*

$$\langle \psi(\lambda) | | \psi(\lambda) \rangle = 1.$$

Então a variação de E_{λ} em relação a λ será:

$$\frac{dE_{\lambda}}{d\lambda} = \left\langle \psi\left(\lambda\right)\right| \frac{dH_{\lambda}}{d\lambda} \left|\psi\left(\lambda\right)\right\rangle.$$

Demonstração. O valor observável para a energia do sistema será dado por:

$$\langle \psi(\lambda) | H_{\lambda} | \psi(\lambda) \rangle = \langle \psi(\lambda) | E_{\lambda} | \psi(\lambda) \rangle = E_{\lambda} \langle \psi(\lambda) | | \psi(\lambda) \rangle = E_{\lambda};$$

logo:

$$E_{\lambda} = \langle \psi(\lambda) | H_{\lambda} | \psi(\lambda) \rangle.$$

Diferenciando ambos os lados em relação ao parâmetro λ :

$$\frac{d}{d\lambda} \left[E_{\lambda} \right] = \frac{d}{d\lambda} \left[\left\langle \psi \left(\lambda \right) \right| H_{\lambda} \left| \psi \left(\lambda \right) \right\rangle \right] =$$

$$=\frac{d}{d\lambda}\left[\left\langle\psi\left(\lambda\right)\right|\right]H_{\lambda}\left|\psi\left(\lambda\right)\right\rangle+\left\langle\psi\left(\lambda\right)\right|\frac{d}{d\lambda}\left[H_{\lambda}\right]\left|\psi\left(\lambda\right)\right\rangle+\left\langle\psi\left(\lambda\right)\right|H_{\lambda}\frac{d}{d\lambda}\left[\left|\psi\left(\lambda\right)\right\rangle\right].$$

Aplicando o operador Hamiltoniano no autoestado:

$$\frac{d}{d\lambda} [E_{\lambda}] = \frac{d}{d\lambda} [\langle \psi(\lambda) |] E_{\lambda} |\psi(\lambda)\rangle + \langle \psi(\lambda) | \frac{d}{d\lambda} [H_{\lambda}] |\psi(\lambda)\rangle + \langle \psi(\lambda) | E_{\lambda} \frac{d}{d\lambda} [|\psi(\lambda)\rangle].$$

Evidenciando o fator comum:

$$\frac{d}{d\lambda} \left[E_{\lambda} \right] = E_{\lambda} \left(\frac{d}{d\lambda} \left[\langle \psi(\lambda) | \right] | \psi(\lambda) \rangle + \langle \psi(\lambda) | \frac{d}{d\lambda} \left[| \psi(\lambda) \rangle \right] \right) + \langle \psi(\lambda) | \frac{d}{d\lambda} \left[H_{\lambda} \right] | \psi(\lambda) \rangle.$$

Pela regra do produto do cálculo diferencial, o termo entre parênteses é:

$$\frac{d}{d\lambda}\left[\left\langle\psi\left(\lambda\right)\right|\right]\left|\psi\left(\lambda\right)\right\rangle+\left\langle\psi\left(\lambda\right)\right|\frac{d}{d\lambda}\left[\left|\psi\left(\lambda\right)\right\rangle\right]=\frac{d}{d\lambda}\left[\left\langle\psi\left(\lambda\right)\right|\left|\psi\left(\lambda\right)\right\rangle\right];$$

mas, pela condição de normalização, $\left\langle \psi\left(\lambda\right)\right|\left|\psi\left(\lambda\right)\right\rangle =1.$ Logo:

$$\frac{d}{d\lambda} \left[\left\langle \psi \left(\lambda \right) \right| \left| \psi \left(\lambda \right) \right\rangle \right] = \frac{d}{d\lambda} \left[1 \right] = 0;$$

consequentemente:

$$\frac{d}{d\lambda} [E_{\lambda}] = \underbrace{\frac{d}{d\lambda} [\langle \psi(\lambda) |] E_{\lambda} |\psi(\lambda)\rangle + \langle \psi(\lambda) | E_{\lambda} \frac{d}{d\lambda} [|\psi(\lambda)\rangle]}_{=0} + \langle \psi(\lambda) | \frac{d}{d\lambda} [H_{\lambda}] |\psi(\lambda)\rangle;$$

logo:

$$\frac{d}{d\lambda}\left[E_{\lambda}\right] = \left\langle \psi\left(\lambda\right)\right| \frac{d}{d\lambda}\left[H_{\lambda}\right] \left|\psi\left(\lambda\right)\right\rangle.$$

		L
		L
		L

PUBLICAÇÃO



Algumas idéias e figuras aqui descritas apareceram previamente em:

G. M. Faccin e E. Z. da Silva; *Structure and magnetism of hybrid Fe and Co nanoclusters up to* $N \le 7$ *atoms.* Journal of Cluster Science, DOI: 10.1007/s10876-012-0472-0, (2012).

- [1] Ministério da Ciência Tecnologia e Inovação. *Estratégia Nacional de Ciência, Tecnologia e Inovação 2012–2015*. MCTI, 2012.
- [2] R. P. Feynman. There's plenty of room at the bottom. *Engineering and Science*, 23(5):22–36, February 1960.
- [3] F. J. Giessibl. Advances in atomic force microscopy. *Reviews of Modern Physics*, 75:949–983, July 2003.
- [4] Gerd Binnig and Heinrich Rohrer. *Nobel Lectures Physics* 1901-2005. World Scientific Publishing Co, 2006.
- [5] Wikipedia. Eight allotropes of carbon. 2006. http://en.wikipedia. org/wiki/File:Eight_Allotropes_of_Carbon.png.
- [6] S. Sugano and H. Koizumi. *Microcluster Physics*. Springer, 1998.
- [7] W. C. W. Chan, D. J. Maxwell, X. Gao, R. E. Bailey, M. Han, and S. Nie. Luminescent quantum dots for mutiplexed biological detection and imaging. *Current Opinion in Biotechnology*, 13:40– 46, 2002.
- [8] S. Qiao, L. Zhen, W. Meng, D. Aijun, and S. C. Smith. Methane activation on Fe₄ cluster: a density functional theory study. *Chemical Physics Letters*, August 2012. http://dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2012.08.057.
- [9] W. Rosellen, C. Kleinhans, V. Hückelkamp, F. Bulut, J. Bansmann, and M. Getzlaff. Influence of substrate and temperature on the shape of deposited Fe, Co and FeCo nanoparticles. *Physica Status Solidi B*, 247(5):1032–1038, 2010.
- [10] S. Sacanna, L. Rossi, and D. J. Pine. Magnetic click colloidal assembly. *Journal of the American Chemical Society*, 134(14):6112– 6115, 2012.
- [11] M. K. Yu, J. Park, Y. Y. Jeong, W. K. Moon, and S. Jon. Integrintargeting thermally cross-linked superparamagnetic iron oxide nanoparticles for combined cancer imaging and drug delivery. *Nanotechnology*, 21:4151102, 2012.
- [12] S. Sun, C. B. Murray, D. Weller, L. Folks, and A. Moser. Monodisperse FePt nanoparticles and ferromagnetic FePt nanocrystal superlattices. *Science*, 287:1989–1992, 2000.

- [13] A. S. Lübbe, C. Alexiou, and C. Bergemann. Clinical applications of magnetic drug targeting. *Journal of Surgical Research*, 95:200– 206, 2001.
- [14] L. Lacroix, N. F. Huls, D. Ho, X. Sun, K. Cheng, and S. Sun. Stable single crystalline body centered cubic Fe nanoparticles. *Nano Letters*, 11:1641–1645, 2011.
- [15] A. Tampieri, E. Landi, F. Valentini, M. Sandri, T. D'Alessandro, V. Dediu, and M. Marcacci. A conceptually new type of biohybrid scaffold for bone regeneration. *Nanotechnology*, 22:015104, 2011.
- [16] V. P. Raksha, C. T. Markantes, D. Shi, and P. G. Coombs. Magnetic planarization of pigment flakes. US Patent 7258900, 08 2007.
- [17] R. I. Burrows. Magnetically interactive substrates. *US Patent* 7192628, 03 2007.
- [18] I. M. L. Billas, A. Châtelain, and W. A. de Heer. Magnetism from the atom to the bulk in iron, cobalt and nickel clusters. *Science*, 265:1682–1684, 1994.
- [19] S. Blundell. *Magnetism in Condensed Matter*. Oxford University Press, 2001.
- [20] A. Messiah. *Quantum Mechanics*, volume 2, pages 950–952. North Holland, 1964.
- [21] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys-ical Review*, 136(3B):864–871, November 1964.
- [22] W. Kohn. Nobel lecture: Electronic structure of matter wave functions and density functionals. *Reviews of Modern Physics*, 71(5):1253–1266, October 1999.
- [23] National Institute of Standards and Technology USA. CODATA value: proton-electron mass ratio. 2011. http://physics.nist. gov/cgi-bin/cuu/Value?mpsme.
- [24] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, and J. D. Joannopoulos. Iterative minimization techniques for *Ab initio* total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. *Reviews of Modern Physics*, 64(4):1045–1097, October 1992.
- [25] J. A. M. Martinez. Ab initio study on synthesis of new materials at high pressure. PhD in philosophiae, Scuola Internazionale Superiore di Studi Avanzati, via Bonomea, 265 34136 Trieste Italy, 2007.

- [26] Richard M. Martin. *Electronic Structure Basic Theory and Practical Methods*. University of Cambridge, Cambridge, UK, 2004.
- [27] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, 140(4A):1133– 1138, November 1965.
- [28] D. M. Ceperley and B. J. Alder. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Physical Review Letters*, 45(7):566–569, August 1980.
- [29] J. P. Perdew and A. Zunger. Self-interaction correction to densityfunctional approximations for many-electron systems. *Physical Review B*, 23(10):5048–5079, May 1981.
- [30] S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. *Canadian Journal of Physics*, 58(8):1200– 1211, August 1980.
- [31] V. I. Anisimov, J. Zaanen, and O. K. Andersen. Band theory and mott insulators: Hubbard u instead of stoner i. *Physical Review B*, 44(3):943–954, July 1991.
- [32] M. Cococcioni and S. de Gironcoli. Linear response approach to the calculation of the effective interaction parameters in the lda+u method. *Physical Review B*, 71:035105, January 2005.
- [33] J. P. Perdew and Y. Wang. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Physical Review B*, 45(23):13244–13249, June 1992.
- [34] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, 77(18):3865– 3868, October 1996.
- [35] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple - errata. *Physical Review Letters*, 78(7):1396, February 1997.
- [36] Y. Zhang and W. Yang. Comment on "generalized gradient approximation made simple". *Physical Review Letters*, 80(4):890, January 1998.
- [37] Jianmin Tao, John P. Perdew, Viktor N. Staroverov, and Gustavo E. Scuseria. Climbing the density functional ladder: Nonempirical meta–generalized gradient approximation designed for molecules and solids. *Physical Review Letters*, 91:146401, September 2003.
- [38] T. Ozaki. Variationally optimized atomic orbitals for large-scale electronic structures. *Physical Review B*, 67:155108, April 2003.

- [39] P. Suryanarayana, V. Gavini, T. Blesgen, K. Bhattacharya, and M. Ortiz. Non-periodic finite-element formulation of kohn-sham density functional theory. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 58:256–280, October 2010.
- [40] J. L. Fattebert, R. D. Hornung, and A. M. Wissink. Finite element approach for density functional theory calculations on locallyrefined meshes. *Journal of Computational Physics*, 223:759–773, November 2007.
- [41] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin. Solid State Physics. Harcourt College Publishers, 1976.
- [42] M. Springborg. *Methods of Electronic Structure Calculations*, pages 288–289. John Wiley and Sons, 2000.
- [43] M. Cococcioni. A LDA+U study of selected iron compounds. PhD in philosophiae, Scuola Internazionale Superiore di Studi Avanzati, via Bonomea, 265 34136 Trieste Italy, 2002.
- [44] A. Baldereschi. Mean-value point in the brillouin zone. *Physical Review B*, 7(12):5212–5215, June 1973.
- [45] D. J. Chadi and M. L. Cohen. Special points in the brillouin zonme. *Physical Review B*, 8(12):5747–5753, December 1973.
- [46] H. J. Monkhorst and J. D. Pack. Special points for brillouin-zone integrations. *Physical Review B*, 13(12):5188–5192, June 1976.
- [47] H. J. Monkhorst and J. D. Pack. Special points for brillouin-zone integrations - a reply. *Physical Review B*, 16(4):1748–1749, August 1977.
- [48] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. Dal Corso, S. de Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, and R. M. Wentzcovitch. Quantum espresso: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21:395502–395521, September 2009.
- [49] P. E. Böchl, O. Jepsen, and O. K. Andersen. Improved tetrahedron method for brillouin-zone integrations. *Physical Review B*, 49(23):16223–16233, October 1994.
- [50] S. de Gironcoli. Lattice dynamics of metals from densityfunctional perturbation theory. *Physical Review B*, 51(10):6773– 6776, March 1995.

- [51] C.-L. Fu and K.-M. Ho. First-principles calculation of the equilibrium ground-state properties of transition metals: Applications to nb and mo. *Physical Review B*, 28(10):5480–5486, June 1983.
- [52] A. De Vita M. C. Payne N. Marzari, D. Vanderbilt. Thermal contraction and disordering of the al(110) surface. *Physical Review Letters*, 82(16):3296–3299, June 1999.
- [53] M. Methfessel and A. T. Paxton. High-precision sampling for brillouin-zone integration in metals. *Physical Review B*, 40(6):3616–3621, February 1989.
- [54] D. R. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang. Norm-conserving pseudopotentials. *Physical Review Letters*, 43(20):1494–1497, August 1979.
- [55] G. P. Kerker. Non-singular atomic pseudopotentials for solid state applications. *Journal of Physics C - Solid State Physics*, 13(9):L189–L194, March 1980.
- [56] A. Zunger and M. L. Cohen. First principles nonlocal pseudopotential approach in the density functional formalism: development and application to atoms. *Physical Review B*, 18(10):5449– 5472, May 1978.
- [57] Alex Zunger and Marvin L. Cohen. First-principles nonlocalpseudopotential approach in the density-functional formalism.
 ii. application to electronic and structural properties of solids. *Physical Review B*, 20(10):4082–4108, Nov 1979.
- [58] L. Kleinman and D. M. Bylander. Efficacious form for model pseudopotentials. *Physical Review Letters*, 48(20):1425–1428, May 1982.
- [59] David Vanderbilt. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Physical Review B*, 41:7892– 7895, April 1990.
- [60] R. Car C. Lee D. Vanderbilt K. Laasonen, A. Pasquarello. Carparrinello molecular dynamics with vanderbilt ultrasoft pseudopotentials. *Physical Review B*, 47:10142–10153, April 1993.
- [61] M. Schlüter G. B. Bachelet, D. R. Hamann. Pseudopotentials that work: from h to pu. *Physical Review B*, 26:4199–4228, April 1982.
- [62] N. Troullier and J. L. Martins. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Physical Review B*, 43:1993–2006, August 1991.

- [63] Andrew M. Rappe, Karin M. Rabe, Efthimios Kaxiras, and J. D. Joannopoulos. Optimized pseudopotentials. *Physical Review B*, 41:1227–1230, January 1990.
- [64] M. L. Cohen S. G. Louie, S. Froyen. Nonlinear ionic pseudopotentials in spin-density functional calculations. *Physical Review B*, 26:1738–1742, August 1982.
- [65] D. Porezag, M. R. Pederson, and A. Y. Liu. Importance of nonlinear core corrections for density-functional based pseudopotential calculations. *Physical Review B*, 60:14132–14139, Nov 1999.
- [66] J. Kohanoff. *Electronic structure calculations for solids and molecules: theory and computational methods*. Cambridge University Press, 2006.
- [67] K. Horn and M. Scheffler. *Handbook of Surface Science*, volume 2, pages 14–15. Elsevier, 2000.
- [68] W. Greiner. *Relativistic Quantum Mechanics*, pages 99–104. Springer, 2000.
- [69] D. D. Koelling and B. N. Harmon. A technique for relativistic spin-polarised calculations. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 10:3107–3114, January 1977.
- [70] R. P. Feynman. Forces in molecules. *Physical Review*, 56(4):340–343, June 1939.
- [71] D. Carfi. The pointwise hellmann-feynman theorem. *Accademia Peloritana dei Pericolanti*, LXXXVIII(1):C1A1001004, 2010.
- [72] C. G. Broyden. The convergence of a class of double-rank minimization algorithms. I: General considerations. *Journal of the Institute of Mathematics and Its Applications*, 6:76–90, 1970.
- [73] R. Fletcher. A new approach to variable metric algorithms. *The Computer Journal*, 13(3):317–322, 1970.
- [74] D. Goldfarb. A family of variable metric methods derived by variational means. *Mathematics of Computation*, 24(109):23–36, 1970.
- [75] D. F. Shanno. Conditioning of quasi-newton methods for function minimization. *Mathematics of Computation*, 24(111):647–656, 1970.
- [76] Harlan Crowder and Philip Wolfe. Linear convergence of the conjugate gradient method. *IBM Journal of Research and Develop-ment*, 16(4):431–433, July 1972.

- [77] D. C. Lonie and E. Zurek. Xtalopt: An open-source evolutionary algorithm for crystal structure prediction. *Computer Physics Communications*, 182(2):372–387, 2011.
- [78] G. M. Faccin and E. Z. da Silva. Structure and magnetism of hybrid Fe and Co nanoclusters up to n ≤ 7 atoms. *Journal of Cluster Science*, April 2012. http://dx.doi.org/10.1007/s10876-012-0472-0.
- [79] *Quantum Espresso Online Pseudopotential Database*. 2012. http: //www.quantum-espresso.org - Acesso em 03/05/2012.
- [80] A. Vega, J. Dorantes-Dávila, and L. C. Balbás. Calculated *sp*electron and *spd*-hybridization effects on the magnetic properties of small Fe_N clusters. *Physical Review B*, 47(8):4742–4746, February 1993.
- [81] O. Diéguez, M. M. G. Alemany, C. Rey, P. Ordejón, and L. J. Gallego. Density-functional calculations of the structures, binding energies and magnetic moments of Fe clusters with 2 to 17 atoms. *Physical Review B*, 63:205407, April 2001.
- [82] S. Datta, M. Kabir, S. Ganguly, B. Sanyal, T. Saha-Dasgupta, and A. Mookerjee. Structure, bonding and magnetism of cobalt clusters from first-principles calculations. *Physical Review B*, 76:014429, July 2007.
- [83] Y. Wang and M. Y. Chou. Pseudopotential plane-wave calculation of the structural properties of yttrium. *Physical Review B*, 44:10339–10342, November 1991.
- [84] D. D. Koelling and B. N. Harmon. A technique for relativistic spin-polarised calculations. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 10:3107–3114, January 1977.
- [85] H. Zhang, B. Johansson, and L. Vitos. Density-functional study of paramagnetic iron. *Physical Review B*, 84:140411, October 2011.
- [86] V. A. P. O'Shea, I. P. R. Moreira, A. Roldán, and F. Illas. Electronic and magnetic structure of bulk cobalt: the *α*, *β*, and *ε*-phases from density functional theory calculations. *The Journal of Chemical Physics*, 133:024701, July 2010.
- [87] Y. Wang and M. Y. Chou. Pseudopotential plane-wave calculation of the structural properties of yttrium. *Physical Review B*, 44:10339–10342, November 1991.
- [88] E. G. Moroni, G. Kresse, and J. Hafner. Ultrasoft pseudopotentials applied to magnetic Fe, Co, and Ni: from atoms to solids. *Physical Review B*, 56:15629–15646, December 1997.

- [89] M. Casula, M. Marchi, S. Azadi, and S. Sorella. A consistent description of the iron dimer spectrum with a correlated singledeterminant wave function. *Chemical Physics Letters*, 477:255–258, July 2009.
- [90] G. Rollmann, H. C. Herper, and P. Entel. Electron correlation effects in the Fe dimer. *Journal of Physical Chemistry A*, 110:10799–10804, 2006.
- [91] I. Shim and K. A. Gingerich. *Ab initio* hf-cl calculations of the electronic band structure in the Fe₂ molecule. *Journal of Chemical Physics*, 77:2490–2497, May 1982.
- [92] M. Tomonari and H. Tatewaki. The ground, excited and negatively ionized states of Fe₂. *Journal of Chemical Physics*, 88:1828– 1836, February 1987.
- [93] X. G. Gong and Q. Q. Zheng. Local spin-density electronic structures and magnetic properties of small iron clusters. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 7:2421–2428, 1995.
- [94] T. Oda, A. Pasquarello, and R. Car. Fully unconstrained approach to noncollinear magnetism: application to small fe clusters. *Physical Review Letters*, 80:3622–3625, 1998.
- [95] J. Izquierdo, A. Vega, L. C. Balbás, D. Sánchez-Portal, J. Junquera, and E. Artacho. Systematic *ab initio* study of the electronic and mangnetic properties of different pure and mixed iron systems. *Physical Review B*, 61:13639–13646, May 2000.
- [96] S. K. Nayak, P. Jena, V. S. Stepanyuk, and W. Hergert. Effect of atomic relaxation on the magnetic moment of fe, co and ni dimers supported on cu(001). *Surface Science*, 491:219–225, 2001.
- [97] P. Calaminici. Polarizability of Fe_n (n \leq 4) clusters: an allelectron density functional study. *Chemical Physics Letters*, 387:253–257, 2004.
- [98] H. J. Kulik, M. Cococcioni, D. A. Scherlis, and N. Marzari. Density functional theory in transition-metal chemistry: a self-consistent hubbard *U* approach. *Physical Review Letters*, 97:103001, September 2006.
- [99] J. H. Gu and Z. L. Zhu. *Ab initio* studies on magnetism of *3d* transition metal dimers. *Acta Metallurgica Sinica*, 20:341–346, October 2007.
- [100] S. Yu, S. Chen, W. Zhang, L. Yu, and Y. Yin. Theoretical study of electronic structures and magnetic properties in iron clusters (n ≤ 8). *Chemical Physics Letters*, 446:217–222, August 2007.

- [101] G. Kim, Y. Park, M. J. Han, J. Yu, C. Heo, and Y. H. Lee. Structure and magnetism of small Gd and Fe nanoclusters: LDA + U calculations. *Solid State Communications*, 149:2058–2060, August 2009.
- [102] G. Doreen, L. Lineberger, and W. C. Lineberger. A study of the low-lying electronic states of Fe₂ and Co₂ by negative ion photoelectron spectroscopy. *Journal of Chemical Physics*, 85:51–55, July 1986.
- [103] H. Purdum, P. A. Montano, G. K. Shenoy, and T. Morrison. Extended-x-ray-absorption-fine-structure study of small Fe molecules isolated in solid neon. *Physical Review B*, 25:4412–4417, April 1982.
- [104] D. M. Cox, D. J. Trevor, R. L. Whetten, E. A. Rohlfing, and A. Kaldor. Magnetic behavior of free-iron and iron oxide clusters. *Physical Review B*, 32:7290–7298, December 1985.
- [105] A. H. Pakiari and M. Mousavi. A detailed study of the electronic structure of Fe₃ cluster and associative adsorption of N₂ to this cluster: a natural bond orbital analysis. *Journal of Chemical Physics*, 114:10209–10216, August 2010.
- [106] E. M. Nour, C. Alfaro-Franco, K. A. Gingerich, and J. Laane. Spectroscopic studies of nickel and iron clusters at 12 k. *Journal* of Chemical Physics, 86:4779–4782, May 1987.
- [107] G. Rollmann and P. Entel. Electron correlation effects in small iron clusters. *Computing Letters*, 1:288–296, 2004.
- [108] G. Mpourmpakis, G. E. Froudakis, A. N. Andriotis, and M. Menon. Role of Co in enhancing the magnetism of small Fe clusters. *Physical Review B*, 72:104417, September 2005.
- [109] G. Guzmán-Ramírez, J. Robles, A. Vega, and F. Aguilera-Granja. Stability, structural and magnetic phase diagrams of ternay ferromagnetic 3d-transition-metal clusters with five and six atoms. *Journal of Chemical Physics*, 134:054101, February 2011.
- [110] R. C. Longo, M. M. G. Alemany, A. Vega, J. Ferrer, and L. J. Gallego. Engineering the magnetic structure of Fe clusters by Mn alloying. *Nanotechnology*, 19:245701, May 2008.
- [111] Q. Zhao, T. D. Harris, and T. A. Betley. $[({}^{H}L)_{2}Fe_{6}(NCMe)_{m}]^{n+}$ (m = 0, 2, 4, 6; n = -1, 0, 1, 2, 3, 4, 6): An electron-transfer series featuring octahedral Fe₆ clusters supported by a hexaamide ligand platform. *Journal of the American Chemical Society*, 133:8293, 2011.

- [112] H. Wang, Y. G. Khait, and M. R. Hoffmann. Low-lying quintet states of the cobalt dimer. *Molecular Physics*, 103:263–268, January 2005.
- [113] Y. Shi-Ying and B. Wen-Sheng. Spin polarization effect for Co₂ molecule. *Chinese Physics*, 16:3675–3680, December 2007.
- [114] A. Kant and B. Strauss. Dissociation energies of diatomic molecules of the transition elements. ii. titanium, chromium, manganese and cobalt. *Journal of Chemical Physics*, 41:3806–3808, December 1964.
- [115] S. Datta, M. Kabir, S. Ganguly, B. Sanyal, T. Saha-Dasgupta, and A. Mookerjee. Structure, bonding and magnetism of cobalt clusters from first principles calculations. *Physical Review B*, 76:014429, July 2007.
- [116] C. Hamorski, A. Martinez, M. Castro, and D. R. Salahub. Structure and properties of cobalt clusters up to the tetramer: a density functional study. *Physical Review B*, 55:10905–10921, April 1997.
- [117] A. Sebetci. Density functional study of small cobalt-platinum nanoalloy clusters. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 324:588–594, 2012.
- [118] A. Sebetci. Cobalt clusters (Co_n, $n \le 6$ and their anions. *Chemical Physics*, 354:196–201, 2008.
- [119] H. Fan, C. Liu, and M. Liao. Geometry, electronic structure and magnetism of small Co_n , (n = 2 8) clusters. *Chemical Physics Letters*, 273:353–359, July 1997.
- [120] S. Yanagisawa, T. Tsuneda, and K. Hurao. An investigation of density functionals: the first-row transition metal dimer calculations. *Journal of Chemical Physics*, 112:545–553, January 2000.
- [121] D. G. Leopold and W. C. Lineberger. A study of the low-lying electronic states of Fe₂ and Co₂ by negative ion photoelectron spectroscopy. *Journal of Chemical Physics*, 85:51–55, July 1986.
- [122] J. Dong, Z. Hu, R. Craig, J. R. Lombardi, and D. M. Lindsay. Raman spectra of mass-selected cobalt dimers in argon matrices. *Journal of Chemical Physics*, 101:9280–9282, August 1994.
- [123] Y. Zhang, Y. Duan, J. Zhang, and K. Xu. Structures, stabilities and magnetic properties of $FeCo_{n-1}$ ($n \le 16$) clusters. *Journal* of Magnetism and Magnetic Materials, 323:842–848, 2011.
- [124] R. J. Van Zee, Y. M. Hamrick, and W. Weltner Jr. Esr of Co, Rh, Ir trimers and diatomic ions. *Chemical Physics Letters*, 195:214–220, July 1992.
- [125] H. Yoshida, A. Terasaki, K. Kobayashi, M. Tsukada, and T. Kondow. Spin-polarized electronic structure of cobalt cluster anions studied by photoelectron spectroscopy. *Journal of Chemical Physics*, 102:5960–5965, April 1995.
- [126] L. Fang, X. Chen, X. Shen, Y. Liu, D. M. Lindsay, and J. R. Lombardi. Spectroscopy of yttrium dimers in argon matrices. *Low Temperature Physics*, 26:752–755, September 2000.
- [127] D. Dai and K. Balasubramanian. Electronic states of Y_n (n = 2-4). *Journal of Chemical Physics*, 98:7098–7106, May 1993.
- [128] H. K. Yuan, H. Chen, A. L. Kuang, A. S. Ahmed, and Z. H. Xiong. Density functional calculations of the structure and electronic and magnetic properties of small yttrium clusters Y_n (n = 2 17). *Physical Review B*, 75:174412, May 2007.
- [129] L. Xi-Bo, W. Hong-Yan, L. Ran, W. Wei-Dong, L. Jiang-Shan, and T. Yong-Jian. Correlations of the stability, static dipole polarizabilities and electronic properties of yttrium clusters. *Journal of Physical Chemistry A*, 113:10335–10342, September 2009.
- [130] N. S. Venkataramanan, A. Suvitha, R. Note, and Y. Kawazoe. Structures of small Y_nAl_m ($n + m \le 6$): A DFT stufy. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 902:72–78, February 2009.
- [131] W. Zhao, B. Xu, and Y. Wang. Geometries, stabilities and electronic properties of Y_n Si (n = 2 14) clusters: density functional theory investigations. *Computational Materials Science*, 50:2167–2171, March 2011.
- [132] L. B. Knight, R. W. Woodward, R. J. Van Zee, and W. Weltner. Properties of Sc₃, Y₃ and Sc₁₃ molecules at low temperatures, as determined by ESR. *Journal of Chemical Physics*, 79:5820–5827, December 1983.
- [133] M. B. Knickelbein. Magnetic ordering in clusters of the group 3 transition elements: Sc_n , Y_n and La_n . *Physical Review B*, 71:184442, May 2005.
- [134] M. Hua-Ping, W. Hong-Yan, and S. Yong. Density functional study on structural and electronic properties of bimetallic goldyttrium clusters: comparison with pure gold and yttrium clusters. *Chinese Physics B*, 17:2110–2115, June 2008.
- [135] D. Li, M. Song, Q. Xu, and S. Zhang. Theoretical investigation on the interaction of C₂H radical with small gold clusters $Au_n^{0/-}(n = 1 4)$. *Journal of Cluster Science*, 2012. http://dx.doi.org/10.1007/s10876-012-0458-y.

- [136] W. Rosellen, C. Kleinhans, V. Huckelkamp, F. Bulut, A. Kleibert, J. Bansmann, and M. Getzlaff. Influence of substrate and temperature on the shape of deposited Fe, Co and FeCo nanoparticles. *Physica status solidi b*, 247:1032–1038, March 2010.
- [137] M. B. Knickelbein. Magnetic moments of bare and benzenecapped cobalt clusters. *The Journal of Chemical Physics*, 125:044308, July 2006.
- [138] M. Levy. Universal variational functionals of electron densities, first-order density matrices, and natural spin-orbitals and solution of the v-representability problem. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 76:6062–6065, 1979.