

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Instituto de Ciências Exatas

Programa de Pós-Graduação em Física

Fabrício Polignano Nogueira

**ESTUDO DA ESTRUTURA ELETRÔNICA DE POSSÍVEIS
TAUTÔMEROS DE VALÊNCIA COM DIFERENTES METAIS
DE TRANSIÇÃO:
uma análise teórica via DFT**

Belo Horizonte
2025

Fabrcio Polignano Nogueira

**ESTUDO DA ESTRUTURA ELETRÔNICA DE POSSÍVEIS
TAUTÔMEROS DE VALÊNCIA COM DIFERENTES METAIS
DE TRANSIÇÃO:
uma análise teórica via DFT**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Física, área de concentração: Física

Orientadora: Simone Silva Alexandre

Belo Horizonte
2025

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

N778e Nogueira, Fabrício Polignano.

Estudo da estrutura eletrônica de possíveis tautômeros de valência com diferentes metais de transição: uma análise teórica via DFT / Fabrício Polignano Nogueira. – 2025.

126 f. : il.

Orientadora: Simone Silva Alexandre.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Física.

Bibliografia: f. 122-126.

1. Teoria do Funcional da Densidade. 2. Tautomeria. 3. Estrutura eletrônica. 4. Metais de transição. I. Título. II. Alexandre, Simone Silva. III. Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Física.

CDU – 539.2 (043)

Processo:

23072.239383/2025-22

Documento:

4346136



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

ATA

ATA DA SESSÃO DE ARGUIÇÃO DA 764ª DISSERTAÇÃO DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA, DEFENDIDA POR FABRÍCIO POLIGNANO NOGUEIRA orientado pela professora Simone Silva Alexandre para obtenção do grau de **MESTRE EM FÍSICA, área de concentração Física**. Às dez horas do dia vinte e sete de junho de dois mil e vinte e cinco reuniu-se, presencialmente, a Comissão Examinadora composta pelos professores **Simone Silva Alexandre** (Orientadora - Departamento de Física/UFMG), **Carlos Basílio Pinheiro** (Departamento de Física/UFMG) e **Matheus Josué de Souza Matos** (Departamento de Física/UFOP), para dar cumprimento ao Artigo 37 do Regimento Geral da UFMG, submetendo **FABRÍCIO POLIGNANO NOGUEIRA** à arguição de seu trabalho de dissertação, que recebeu o título de "**Estudo da estrutura eletrônica de possíveis tautômeros de valência com diferentes metais de transição: uma análise teórica via DFT**". O candidato fez uma exposição oral de seu trabalho durante aproximadamente 50 minutos. Após esta, os membros da comissão prosseguiram com a sua arguição, e apresentaram seus pareceres individuais sobre o trabalho, concluindo pela aprovação do candidato.

Belo Horizonte, 27 de junho de 2025.

Profa. Simone Silva Alexandre
Orientadora do estudante
Departamento de Física/UFMG

Prof. Carlos Basílio Pinheiro
Departamento de Física/UFMG

Prof. Matheus Josué de Souza Matos
Departamento de Física/UFOP

CANDIDATO: Fabrício Polignano Nogueira

Documento assinado eletronicamente por **Fabrício Polignano Nogueira, Usuário Externo**, em 02/07/2025, às 18:50, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Carlos Basílio Pinheiro, Membro de comissão**, em 03/07/2025, às 10:29, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Matheus Josué de Souza Matos, Usuário Externo**, em 03/07/2025, às 11:45, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Simone Silva Alexandre, Professora do Magistério Superior**, em 04/07/2025, às 13:57, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **4346136** e o código CRC **3F32611C**.

Referência: Processo nº 23072.239383/2025-22

SEI nº 4346136

Agradecimentos

Aos meus entes queridos, pelo apoio incondicional e estrutura, pelas palavras de encorajamento e por sempre acreditar no meu potencial, mesmo nos momentos de incerteza. Sua presença sempre foi um alicerce importante nesta caminhada.

À minha orientadora, Prof.^a Simone Silva Alexandre, expresso minha mais profunda gratidão pela orientação precisa, pela paciência e pela dedicação constante ao longo de toda esta jornada. Sua confiança, generosidade intelectual e incentivo foram fundamentais para o desenvolvimento deste trabalho e para o meu crescimento acadêmico. Agradeço também ao Dr. Luiz Cláudio de Carvalho, pela paciência e orientação nas diversas etapas para realização do trabalho.

Aos amigos que estiveram ao meu lado durante essa trajetória, obrigado pela companhia, pela escuta atenta e pelos momentos de leveza que tornaram essa jornada mais suportável e significativa.

Ao Grupo de Estrutura Eletrônica, Sistemas de Muitos Corpos e Laboratório de Cristalografia, meu sincero agradecimento pelo ambiente acolhedor, pelas discussões enriquecedoras e pela convivência colaborativa. Foi um privilégio compartilhar ideias e aprendizados com pessoas tão comprometidas com a ciência e com o trabalho coletivo.

A todos os pesquisadores que dedicaram suas vidas no entendimento da Física e suas nuances, sempre colaborando para o fortalecimento da ciência no Brasil.

A todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização desta dissertação, deixo aqui meu mais sincero agradecimento.

Resumo

No presente trabalho, foi realizado um estudo teórico, através da Teoria do Funcional da Densidade(DFT) em complexos de coordenação inéditos, sintetizados e caracterizados experimentalmente, baseados em ligantes do tipo fenantrolina e bipyridina, com potencial ocorrência do fenômeno de tautomeria de valência. Este fenômeno consiste em uma transição eletrônica intramolecular reversível, induzida por estímulos externos como fotoirradiação ou variação de temperatura. Foram investigados sistemas classificados como sólidos moleculares contendo metais de transição, abrangendo dados experimentais para complexos com Zn e Co, bem como estudos teóricos envolvendo substituições com os metais Cr, Mn, Fe, Cu e Ni. A análise dos complexos centrou-se nas propriedades eletrônicas dos sistemas, com ênfase na distribuição da densidade de estados (DOS), densidade de estados projetada (PDOS), estrutura de bandas, distribuição da densidade de carga por spin e momento de dipolo magnético. Também foram levantadas questões a respeito da influência das distâncias de ligação metal-nitrogênio na carga desemparelhada do sistema. Além disso, investigou-se o papel dos solventes nas estruturas, assim como os efeitos de desordens posicionais e substitucionais decorrentes de imprecisões experimentais. Foi realizada uma análise da entalpia de formação, visando compreender a estabilidade dos complexos frente a solvatação e os efeitos resultantes sobre suas propriedades eletrônicas. Os resultados obtidos indicam alterações significativas nas propriedades eletrônicas em função dos diferentes ligantes, metais e solventes utilizados. Esses achados apontam para uma sensível dependência dos sistemas em relação ao ambiente químico ao qual estão submetidos, o que reforça a possibilidade da ocorrência do tautomerismo de valência. No entanto, análises adicionais, tanto teóricas quanto experimentais, ainda se fazem necessárias para uma compreensão mais aprofundada do fenômeno nos compostos estudados.

Palavras-chave: DFT, Tautomerismo de Valência, Complexos de coordenação, Estrutura eletrônica, Metais de transição

Abstract

In The present work, a study was conducted using Density Functional Theory (DFT) on novel coordination complexes, synthesized and experimentally characterized, based on phenanthroline- and bipyridine-type ligands, with the potential occurrence of the valence tautomerism phenomenon. This phenomenon involves a reversible intramolecular electronic transition, induced by external stimuli such as photoirradiation or temperature variation. The investigated systems are classified as molecular solids containing transition metals, including experimental data for complexes with Zn and Co, as well as theoretical studies involving metal substitutions with Cr, Mn, Fe, Cu, and Ni. The analysis focused on the electronic properties of the complexes, with emphasis on the density of states (DOS), projected density of states (PDOS), band structure, spin density distribution, and magnetic dipole moment. Additionally, the influence of metal–nitrogen bond distances on the system's unpaired electronic charge was examined. The role of solvents in the structural arrangement was also investigated, along with the effects of positional and substitutional disorders arising from experimental inaccuracies. An analysis of the formation enthalpy was performed to understand the stability of the complexes upon solvation and the resulting impact on their electronic properties. The results indicate significant changes in the electronic properties depending on the different ligands, metals, and solvents involved. These findings highlight the systems' sensitivity to their chemical environment, thus reinforcing the possibility of valence tautomerism occurrence. However, further theoretical and experimental studies are still required for a more comprehensive understanding of the phenomenon in the studied compounds.

Keywords: DFT, Valence Tautomerism, Coordination Complexes, Electronic Structure, Transition Metals

Sumário

1- INTRODUÇÃO.....	10
2. METODOLOGIA.....	15
2.1 CONSIDERAÇÕES ACERCA DA TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE (DFT).....	15
2.2 A DFT COMO PROBLEMA DE MUITOS CORPOS.....	16
2.3 DEFINIÇÃO DE FUNCIONAL E BASES TEÓRICAS DA DFT.....	18
2.4 TEOREMAS DE HOGENBERG-KOHN.....	20
2.5 PROVA DOS TEOREMAS DE HOGENBERG-KOHN.....	21
2.6 O ANSATZ DE KOHN-SHAM.....	24
2.7 FUNÇÕES BASE E APROXIMAÇÕES.....	30
2.8 LOCAL SPIN DENSITY APPROXIMATION(LSDA).....	32
2.9 GENERALIZED-GRADIENT APROXIMATIONS(GGAs).....	35
2.10 O SOFTWARE SIESTA.....	36
3- ESTRUTURAS.....	38
4-RESULTADOS.....	41
4.1-CÁLCULOS MOLECULARES.....	41
4.1.1- ESTRESSE NAS DISTÂNCIAS DE LIGAÇÃO.....	42
4.1.2 - INFLUÊNCIA DA MOLÉCULA DE ÁGUA CENTRAL NAS ESTRUTURAS.....	48
4.2 CÁLCULOS DE ESTRUTURAS INTERMEDIÁRIAS.....	50
4.2.1-DESORDEM NA ESTRUTURA INTERMEDIÁRIA DE COBALTO (CoMBHN).....	50
4.2.2 ESTUDO DE ESTRUTURAS INTERMEDIÁRIAS: FERRO E COBALTO.....	53
4.3- ESTUDO DAS ESTRUTURAS FINAIS OBTIDAS EXPERIMENTALMENTE.....	56
4.3.1- CoBY.....	56
4.3.2 CoFEN.....	59
4.3.3- COMPARAÇÃO ENTRE OS LIGANTES DAS ESTRUTURAS A BASE DE COBALTO.....	63
4.3.4-ZNBY.....	64

4.3.5- ZNFEN.....	66
4.4 SUBSTITUINDO OS METAIS CENTRAIS POR OUTROS METAIS DE TRANSIÇÃO.....	72
4.4.1 COBRE.....	73
4.4.2 NÍQUEL.....	76
4.4.3 FERRO.....	83
4.4.4 MANGANÊS.....	90
4.4.5 CROMO.....	103
5. CONCLUSÃO.....	108
REFERÊNCIAS.....	121

1- Introdução

A partir do grande avanço tecnológico das últimas décadas, bem como a ampliação da capacidade computacional, revelaram-se inúmeras possibilidades acerca da caracterização e estudo de sistemas com múltiplos átomos[1]. Isso se deve ao fato de que a determinação da estrutura de bandas para um sólido se trata de um problema de muitos corpos, que necessita da resolução da Equação de Shrodinger para um número extensivamente grande de elétrons interagentes e seus respectivos núcleos, fazendo com que a solução exata para o problema de muitos corpos seja impossível sem utilizar nenhuma aproximação [2].

Entre essas possibilidades e desafios, surgem duas poderosas ferramentas, que quando combinadas propiciam uma descrição completa e amplamente confiável dos fenômenos físicos no estudo da matéria condensada, incluindo as propriedades eletrônicas de diferentes sistemas. A primeira dessas ferramentas data da década de 1960, a partir dos estudos de Kohn-Sham e refere-se a DFT (Teoria do Funcional da Densidade) que se destaca por ser uma das abordagens da mecânica quântica com mais sucesso e popularidade na descrição da Física do estado sólido[3]. Já a segunda ferramenta diz respeito ao uso de softwares específicos que utilizam de métodos autoconsistentes a partir da DFT para simular os sistemas e resolver as expressões que fornecem a informações das propriedades eletrônicas de cada material, tornando possível a empregabilidade da DFT na descrição de sistemas cada vez mais complexos. Dentre tais softwares, destaca-se o SIESTA, código que será utilizado nas análises das presentes estruturas caracterizadas nesse trabalho.

Além disso, há um conceito de suma importância para o entendimento da motivação desse estudo, que diz respeito ao fenômeno da Tautomeria de valência. O tautomerismo de valência se trata de uma transição eletrônica intramolecular[4,5], usualmente engatilhado por alguma perturbação extrema ao sistema [6]. Essa perturbação pode ser induzida através do aumento de temperatura, pressão, fotoirradiação e mudanças do campo eletromagnético. Desse modo, assim como ocorrem isômeros químicos, moléculas cujas fórmulas químicas são idênticas, mas que suas propriedades podem ser muito distintas, ocorrem os tautômeros de valência, materiais que com uma mesma

estrutura química transitam entre diferentes distribuições eletrônicas. Sua aplicabilidade faz jus a diversas áreas, dentre elas, dispositivos de armazenamento de informações, sensores [7,8], e interruptores óticos de rápida ação [9].

O processo do Tautomerismo de Valência é usualmente encontrado em sistemas com alta mobilidade eletrônica, característica justificada pelo fato de que o processo se trata de uma transição puramente eletrônica. Essa forma de Tautomerismo pode ser encontrada em compostos orgânicos e compostos inorgânicos, assim como em sistemas biológicos, e é frequentemente relacionada a radicais livres, estados excitados e a presença de elétrons desemparelhados no sistema.

Um exemplo amplamente explorado desse campo são as semiquinonas, intermediários de oxirredução que apresentam múltiplas configurações eletrônicas distintas, com grande importância em diversas aplicações. De maneira análoga, o ânion catecolato, muito presente em sistemas metálicos ou organometálicos também apresenta delocalização eletrônica que em ambientes que favorecem uma transição eletrônica de forma rápida, o que configura o processo de tautomerismo de valência.

Usualmente o Tautomerismo de Valência pode ser também observado em sistemas nos quais há a união entre ligantes orgânicos e metais de transição centrais ionizados [6], gerando um sistema descrito como um Complexo de Coordenação. Assim, existem evidências da ocorrência desse fenômeno em compostos a base de Mn, Co, Cu [10], Cr[11] Ni, [6,12] e Fe [13]. É possível notar que a semelhança entre os compostos da família dos metais de transição de primeira série, diz respeito a ocupação parcial ou total dos orbitais 3d, sendo essa, uma característica central nas análises realizadas a posteriori nesse mesmo trabalho e condizem com as análises presentes na literatura no contexto desses compostos.

No caso dos processos que ocorrem nos complexos de coordenação, as ligações ocorrem graças a interação dos átomos de metal centrais e os respectivos ligantes, onde, através de uma interpretação química do processo, é possível dizer que usualmente o

ligante se apresenta com uma densidade de elétrons superior ao íon metálico, que acaba sendo um receptor da densidade eletrônica oriunda dos ligantes, denominando o que seria uma ligação de coordenação, que nomeia essa classe de compostos[14]. Apesar da necessidade de uma abordagem mais simplificada para explicar as relações existentes entre as ligações atômicas nesse caso, vale ressaltar que os elétrons, como sendo relacionados com uma função de onda, não possuem localização específica, sendo assim, a interpretação física se faz de maneira mais complexa devido aos axiomas oriundos da Mecânica Quântica.

Uma característica importante a ser analisada diz respeito a capacidade desses sistemas de alterarem suas propriedades físicas a partir de pequenas mudanças em sua estrutura, assim como em alterações mais significativas, como a substituição dos ligantes e sua combinação, gerando por exemplo, mudanças na cor do material [15]. Com a alteração da cor do material é possível afirmar, portanto, mudanças do espectro de absorção do sistema, já que a cor que é percebida de um material é resultante dos comprimentos de onda que não são absorvidos e são, portanto, refletidos ou transmitidos. Nesse exemplo, com a alteração do espectro de absorção, é percebida também uma mudança em sua disposição eletrônica, tendo em vista que ambas as informações do sistema se relacionam, revelando a capacidade desse tipo de composto na obtenção de propriedades de interesse.

Outro ponto muito importante de ser analisado diz respeito ao fenômeno do *Spin Crossover*(SCO), que é um exemplo de um processo de transição entre os estados de *High Spin* e *Low Spin* em um composto que possua um metal de transição[16]. Normalmente, no estado de *Low Spin*, os elétrons ocupam orbitais de menor energia, através de uma preferência de emparelhamento, o que normalmente leva a um estado de baixa magnetização, enquanto que no estado de *High Spin*, os elétrons evitam esse emparelhamento, ocasionando em uma maior magnetização, ocupando orbitais de maior energia. Essa transição usualmente ocorre devido ao equilíbrio entre a energia de emparelhamento eletrônico, relacionado a preferência por spins opostos no mesmo orbital,

e com o campo de divisão cristalina, conceito relacionado a separação de energia entre os orbitais d em sistemas com simetria octaédrica.

No caso das estruturas presentes nesse trabalho, serão analisados dois tipos de ligantes, a Fenantrolina e 2,2Bipiridina, ambos previamente citados na literatura como presentes em tautômeros de valência [17]. Apesar de que, na literatura, esses ligantes sejam citados, vale a pena ressaltar que os compostos aqui analisados são de caráter inédito, ou seja, foram sintetizados pela primeira vez no laboratório de Cristalografia da UFMG. Além disso, no processo de síntese dessas mesmas estruturas, é comum que haja a presença de solventes, que interagem intrinsecamente com as propriedades eletrônicas, podendo ocorrer mudanças nos parâmetros da ocorrência da transição eletrônica intramolecular observada no processo de tautomeria [18], o que demonstra a suma importância de analisá-las do ponto de vista de sua solvatação.

Assim, utilizando das ferramentas apresentadas, assim como do rico contexto no estudo de complexos de coordenação que possam apresentar o tautomerismo de valência, serão analisadas diversas estruturas, cujos dados estruturais foram obtidos experimentalmente por meio da difração de raios-X de monocristais, fazendo valer uma rica colaboração entre métodos teóricos de cálculos de propriedades eletrônicas e métodos experimentais de síntese e caracterização, para sistemas que possam vir a apresentar esse fenômeno.

A estrutura do presente documento se dá através de quatro partes que em conjunto descrevem o projeto em sua totalidade. Na primeira parte, correspondente a essa introdução, o capítulo um, foram abordados temas que justificam e criam uma base teórica para fundamentar a motivação para o desenvolvimento do trabalho, além de uma breve contextualização do campo na literatura científica, assim como a apresentação da metodologia utilizada para o leitor. Na segunda parte, referente ao capítulo dois, busca-se a descrição de todo escopo metodológico utilizado, desde a exploração dos axiomas da DFT até sua relação com as diferentes aproximações e funcionais explorados, culminando em uma breve

descrição do software utilizado, o SIESTA. Já no capítulo três, serão apresentados os sistemas estudados, assim como sua representação química e estrutural.

No capítulo quatro, serão abordados os resultados que compreendem desde o estudo de estruturas intermediárias que levam aos compostos finais, cujos dados são experimentais, até mesmo a substituição, de caráter teórico, dos metais centrais por outros metais de transição nos complexos de coordenação abordados previamente. Os resultados variam desde a análise da estrutura de bandas, distribuição da densidade de estados, assim como a contribuição dos solventes e dos metais, por meio da densidade de estados projetada, até a distribuição de densidade de carga por spin e o comportamento magnético dos sistemas. Outros pontos referentes a energia de formação, efeito das distâncias de ligação entre metal e ligante, e desordens posicionais também serão abordados nesse capítulo. Por fim, no capítulo cinco, é objetivada uma conclusão que permeie todos os resultados obtidos a fim de traçar um caminho as próximas perspectivas da área, e como os resultados se mostram relevantes para a literatura.

2. Metodologia

2.1 Considerações acerca da Teoria do Funcional da Densidade (DFT)

A Teoria do funcional da Densidade possui grande versatilidade devido à capacidade de generalização de seus principais conceitos. Nesta sessão, objetiva-se uma descrição dos fundamentos básicos dessa teoria, assim como sua derivação nos diferentes funcionais de troca e correlação que foram utilizados para os cálculos das estruturas que foram analisadas, exibindo assim o caráter flexível dos axiomas da DFT [3].

A mecânica Quântica tem como base a Equação de Schrodinger, mas sabe-se que são poucos os sistemas que apresentam uma solução analítica de fácil resolução. Além disso, as aproximações que levam a soluções numéricas podem ser computacionalmente inviáveis já que não se aplicariam a sistemas mais complexos, pois lidam com o problema de muitos corpos. Desse modo, originou-se um longo processo, que contaria com a contribuição de diversos nomes, gerando o que no fim se conhece como Teoria do Funcional da Densidade.

Possivelmente, o modelo de Drude[19] foi a primeira tentativa de estimar a densidade eletrônica como uma informação fundamental na descrição das propriedades eletrônicas de um sistema Físico. Para isso, ele considerou a teoria cinética dos gases, onde considerou a nuvem eletrônica de um determinado metal como um gás homogêneo de elétrons na sua tentativa de determinação da condutividade elétrica de alguns sistemas. Nesse modelo, as interações elétron-elétron e elétron-íon eram desprezadas.

Após as contribuições de Drude, vieram as contribuições de Sommerfeld, gerando o modelo de Drude-Sommerfeld, que inovava no modelo de distribuições de velocidades eletrônicas, graças a uma passagem na concepção semi-clássica de Maxwell-Boltzman para uma concepção quântica de distribuição de Fermi-Dirac. Ainda assim, devido as diversas simplificações, esse modelo não apresentava descrições satisfatórias. Foi apenas em 1927,

com o Modelo de Thomas-Fermi [20], que ocorreram avanços significativos, onde os dois pesquisadores utilizaram de métodos estatísticos para prever a distribuição dos elétrons nos átomos, gerando assim a primeira aproximação baseada somente na densidade eletrônica, sendo considerada assim o modelo precursor da DFT, ainda com resultados pouco satisfatórios.

2.2 A DFT como problema de muitos corpos

A fim de compreender melhor a Teoria do Funcional da densidade é importante retomar algumas concepções básicas em relação a Mecânica Quântica, inferindo que todas as informações de um sistema podem ser extraídas da função de onda. Desse modo, é importante notar que os graus de liberdade dos núcleos atômicos que dizem, por exemplo, sobre a superfície cristalina de um sólido, aparecem na forma de um potencial $v(\vec{r})$ agindo sobre os elétrons, fazendo com que a função de onda dependa apenas das coordenadas atômicas, o que é denominado como a aproximação de Born-Oppenheimer [3]. Assim, a equação de Schrodinger não relativística para um único elétron submetido a um potencial $v(\vec{r})$, é:

$$\left[\frac{-\hbar^2 \nabla^2}{2m} + v(\vec{r}) \right] \Psi(\vec{r}) = \varepsilon \Psi(\vec{r}) \quad (2.1)$$

Considerando múltiplos elétrons, é possível definir uma nova equação, expressa por:

$$\left[\sum_i^N \left(\frac{-\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} + v(\vec{r}_i) \right) + \sum_i^N U(\vec{r}_i, \vec{r}_j) \right] \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = E \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \quad (2.2)$$

Nessa expressão, $\Psi(\vec{r})$, representa as autofunções e ε os seus respectivos autovalores. Desse modo, ao considerar N como sendo o número de elétrons e $U(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$ como a interação columbiana entre esses mesmos elétrons, é possível representar os seguintes operadores:

$$\hat{U} = \sum_{i < j}^N U(\vec{r}_i, \vec{r}_j) = \sum_{i < j}^N \frac{q^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (2.3)$$

$$\hat{T} = \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 \quad (2.4)$$

Sendo \hat{T} o operador energia cinética e \hat{U} o operador correspondente a energia de interação Columbiana entre elétrons. Além disso, é possível escrever a expressão de um potencial V para um sólido, como:

$$\hat{V} = \sum_i v(\vec{r}_i) = \sum_{ik} \frac{Q_k q}{|\vec{r}_i - \vec{R}_k|} \quad (2.5)$$

Nessa expressão, Q_k diz sobre a carga no núcleo, que com o somatório em k se estende para todos os núcleos do sistema, com cada carga $Q_k = Z_k e$, e posição \vec{R}_k (que inclui as condições de contorno), o que diferencia fundamentalmente, uma molécula, de um sólido. Além disso, é possível perceber que a simplicidade da equação de Schrodinger para um elétron se desfaz com a ação do termo em \hat{U} , tornando-a expressivamente mais complexa, devido a transformação do problema em um sistema de muitos corpos [3].

A abordagem usual para com a equação de Schrodinger de apenas um elétron, pode ser simplificada pela sequência onde define-se o sistema através de um potencial $v(\vec{r})$, solucionando a função de onda para aquele potencial específico, o que permite calcular as observáveis e fazer assim previsões sobre os seguintes valores dos operadores que atuam

sobre ela. Um dos observáveis que pode ser calculada nesse sentido é a densidade eletrônica $n(\vec{r})$ que, através da DFT, deixa de ser apenas mais uma observável para se tornar uma variável de suma importância, implicando em que, ao conhecer $n(\vec{r})$, conhece-se também a função de onda $\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ assim como o potencial $v(\vec{r})$, obtendo assim todas as demais observáveis referentes ao sistema.

A densidade de elétrons em uma posição específica pode ser calculada como:

$$n(\vec{r}) = 2 \sum_i^N \psi_i^*(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}) \quad (2.6)$$

Onde $\psi^*(\vec{r})$ representa o complexo conjugado da função de onda. Assim, a soma leva em conta todas as funções de onda ocupadas por elétrons, fazendo com que o termo interno ao somatório seja igual à probabilidade de um elétron de uma função de onda individual estar localizado em uma determinada posição \vec{r} . Já o fator 2 tem sua origem no princípio de exclusão de Pauli, que determina que cada função de onda individual possa ser ocupada por 2 elétrons de diferentes valores de Spin. Através desse processo, percebe-se que o problema passa a depender apenas de 3 coordenadas, diferentemente da solução usual da equação de Schrodinger, que resultaria em uma dependência de $3N$ coordenadas, sendo N , o número de elétrons[21].

2.3 Definição de funcional e bases teóricas da DFT

A concepção através da DFT reside em 2 teoremas provados por Kohn e Hohenberg, e no desenvolvimento das expressões de Kohm-Sham, ambas contribuições oriundas da década de 1960 [21]. Entretanto, antes de entrar a fundo nesse desenvolvimento, se faz necessário definir o que seria um funcional, conceito que possui certa proximidade do conceito de uma função. De maneira trivial, o conceito de função diz respeito a uma regra

matemática que relaciona um número a outro número. Já o Funcional diz respeito a uma regra matemática que relaciona um número $F[f(x)]$ a uma função $f(x)$, realizando um mapeamento de um espaço de funções para um conjunto numérico, seja ele real ou complexo. Desse modo a função toma um valor de uma ou mais variáveis e define um valor numérico a partir dessas variáveis.

Um exemplo trivial de um funcional seria o número de partículas, denotado como uma regra para obter o número N , dada a função $n(\vec{r})$. [Bird eye]

$$N = \int d^3 \vec{r} n(\vec{r}) = N[n(\vec{r})] \quad (2.7)$$

Outro exemplo relevante diz respeito a um funcional que depende de um parâmetro em específico, como em:

$$v_H[n(\vec{r})](\vec{r}) = q^2 \int \frac{d^3 \vec{r}' n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (2.8)$$

Onde $v_H[n(\vec{r})]$ é denotado como o potencial de Hartree.

Há também um tipo de operação importante envolvendo os funcionais, sobretudo pelo seu uso na DFT para obter potenciais de troca e correlação, a derivação de um funcional. Para isso, é necessário olhar para a variação de um funcional. Tratando de uma variação infinitesimal de uma função, temos que, para dy , $x \rightarrow x+dx$, similarmente, é possível impor, para um ponto fixo x , qual a mudança do valor y em relação a esse ponto, variação essa denotada como δy . Pode-se inferir então, que a derivação de um funcional mede as mudanças de primeira ordem na variação dos argumentos de um funcional. Esse processo resulta na seguinte expressão:

$$\frac{\delta F[n(x)]}{\delta n(x)} = \frac{\partial f}{\partial n} - \frac{d}{dx} \frac{\partial f}{\partial n'} + \frac{d^2}{dx^2} \frac{\partial f}{\partial n''} - \frac{d^3}{dx^3} \frac{\partial f}{\partial n'''} \dots \quad (2.9)$$

A expressão (2.9) não é exclusiva ao contexto da DFT, tomando como exemplo, na mecânica clássica, a equação de Euler-Lagrange como sendo um caso especial dessa definição [3].

2.4 Teoremas de Hohenberg-Kohn

Os teoremas de Hohenberg-Kohn têm como objetivo formular a Teoria do Funcional da Densidade como uma teoria exata de um sistema de muitos corpos[22]. Para isso, é necessário escrever o Hamiltoniano para um sistema de partículas interagentes sob a ação de um potencial externo $V_{ext}(\vec{r})$, incluindo qualquer sistema com um núcleo fixo:

$$H = \frac{-\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i V_{ext}(\vec{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (2.10)$$

Na expressão 2.10 podem ser explicitados o termo de energia cinética, oriundo da expressão 2.4, o termo de interação Columbiana da expressão 2.3, com a carga q como sendo a carga elementar do elétron e , e a ação de um potencial externo $V_{ext}(\vec{r})$ na forma da expressão 2.5. Nesse processo, não são consideradas as interações núcleo-núcleo.

O primeiro teorema de Hohenberg-Kohn afirma que para um sistema de partículas, sob a ação de um potencial externo $V_{ext}(\vec{r})$, esse mesmo potencial pode ser determinado unicamente, pela densidade eletrônica no nível fundamental $n_0(\vec{r})$, com a adição de uma constante. Isso ocorre, pois, conhecendo todas as contribuições para o Hamiltoniano do sistema, e desconsiderando as constantes referentes as mudanças na energia, torna-se possível determinar todas as funções de onda de muitos corpos para todos os estados, incluindo os estados excitados e o estado fundamental. Além disso, como já discutido previamente, a densidade eletrônica no estado fundamental determina todas as

informações acerca dessas funções de onda, fazendo com que todas as informações que podem ser extraídas do sistema dependam de $n_0(\vec{r})$.

Já o segundo teorema afirma que é possível definir um funcional universal para a energia $E[n]$, a partir da densidade eletrônica $n(\vec{r})$, validos para quaisquer potenciais externos $V_{ext}(\vec{r})$. Levando em consideração qualquer potencial externo, é possível afirmar que a energia do estado fundamental $E_0[n_0(\vec{r})]$ pode ser determinada pelo ponto mínimo global desse funcional, e a densidade $n(\vec{r})$ que minimiza esse funcional é justamente a densidade no estado fundamental $n_0(\vec{r})$.

2.5 Prova dos teoremas de Hohenberg-Kohn

Existem algumas maneiras de se provar os teoremas de Hohenberg-Kohn. Uma dessas maneiras diz respeito a uma prova por absurdo, que objetiva demonstrar que a negação de um dos axiomas dos teoremas leve a uma contradição lógica. Sendo assim, quanto ao primeiro teorema, tomam-se dois potenciais diferentes, sejam eles $V_{ext}^{(1)}(\vec{r})$ e $V_{ext}^{(2)}(\vec{r})$, que se diferenciam mais do que apenas uma constante, levando a uma mesma densidade de eletrônica no nível fundamental $n_0(\vec{r})$. Tais potenciais levam a dois Hamiltonianos diferentes, $H^{(1)}$ e $H^{(2)}$, que possuem funções de onda de estado fundamental diferentes, $\psi^{(1)}$ e $\psi^{(2)}$, ainda sim, utilizando da hipótese que possuam mesmas densidades eletrônicas no estado fundamental. Tendo em vista que $\psi^{(2)}$ não é a função de onda no estado fundamental de $H^{(2)}$, tem-se que:

$$E^{(1)} = \langle \psi^{(1)} | H^{(1)} | \psi^{(1)} \rangle < \langle \psi^{(2)} | H^{(1)} | \psi^{(2)} \rangle \quad (2.11)$$

Nessa expressão, trata-se o estado fundamental como não degenerado. Dessa forma, é possível escrever o último termo da expressão 2.11 como:

$$\langle \psi^2 | H^1 | \psi^2 \rangle = \langle \psi^2 | H^2 | \psi^2 \rangle + \langle \psi^2 | H^1 - H^2 | \psi^2 \rangle \quad (2.12)$$

$$E^2 + \int d^3 \vec{r} (V_{ext}^1 - V_{Ext}^2) n_0(\vec{r}) \quad (2.13)$$

Gerando;

$$E^1 < E^2 + \int d^3 \vec{r} (V_{ext}^1 - V_{ext}^2) n_0(\vec{r}) \quad (2.14)$$

Entretanto, ao realizar as mesmas considerações para E^2 , é possível perceber que os sobrescritos (1) e (2) se invertem na expressão 2.14, gerando:

$$E^2 < E^1 + \int d^3 \vec{r} (V_{ext}^2 - V_{ext}^1) n_0(\vec{r}) \quad (2.15)$$

Unindo as expressões 2.14 e 2.15 obtém-se a conseguinte inequação:

$$E^1 + E^2 < E^1 + E^2 \quad (2.16)$$

Esse resultado compreende que não há como dois potenciais externos, que diferem apenas por uma constante, resultarem em duas densidades eletrônicas de estado fundamental não degeneradas diferentes. Uma das consequências que se seguem dessa prova é a de que dessa forma, o Hamiltoniano é unicamente determinado por $n_0(\vec{r})$. Assim, a solução da função de onda para quaisquer estados pode ser denotada a partir da resolução da equação de Schrodinger utilizando desse Hamiltoniano. Apesar desse resultado, ainda há o problema original de muitos corpos no qual os elétrons interagentes se movem em um potencial gerado pelo núcleo atômico.

Desse modo, ainda resta a prova do segundo teorema de Hohenberg-Khom. Considerando que todas as propriedades apenas são definidas se há a especificação de $n(\vec{r})$,

é possível contemplar cada propriedade como um funcional de $n(\vec{r})$, incluindo o funcional que determina a Energia Total, descrito como:

$$E_{HK}[n] = T[n] + E_{\text{int}}[n] + \int d^3\vec{r} V_{\text{ext}}(\vec{r})n(\vec{r}) + E_{11} \quad (2.17)$$

$$E_{HK}[n] = F_{HK}[n] + \int d^3\vec{r} V_{\text{ext}}(\vec{r})n(\vec{r}) + E_{11} \quad (2.18)$$

Onde,

$$E_{11} = \sum_{i \neq j} \frac{Z_i Z_j e^2}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (2.19)$$

$$F_{HK}[n] = T[n] + E_{\text{int}}[n] \quad (2.20)$$

Os termos E_{11} e $F_{HK}[n]$ representam a energia de interação do núcleo e o termo das energias internas do sistema de elétrons interagentes (Cinética e Potencial), respectivamente, energias estas que devem ser universais por construção, devido a sua dependência conjunta na densidade eletrônica [22]

Agora, considera-se um sistema cuja densidade eletrônica no estado fundamental é dita como $n_0^1(\vec{r})$, correspondendo a um determinado potencial $V_{\text{ext}}^1(\vec{r})$. O funcional de Hohenberg-Kohn é equivalente ao valor esperado do Hamiltoniano para o estado fundamental único, inferido pelo primeiro teorema, que possui uma função de onda ψ^1 gerando:

$$E^1 = E_{HK}[n^1] \langle \psi^1 | H^1 | \psi^1 \rangle \quad (2.22)$$

Considerando uma densidade diferente, seja ela $n^2(\vec{r})$, correspondendo necessariamente a uma função de onda ψ^2 . É possível inferir que se $n^2(\vec{r})$ não é a densidade eletrônica no estado fundamental, $n_0^1(\vec{r})$, a energia associada a função de onda ψ^2 será maior do que a energia associada a ψ^1 , fazendo com que $E^1 < E^2$, originando:

$$E^1 = \langle \psi^1 | H^1 | \psi^1 \rangle < \langle \psi^2 | H^1 | \psi^2 \rangle = E^2 \quad (2.23)$$

Como consequência dessa denotação, é possível afirmar que, se o funcional $F_{HK}[n]$ for conhecido, minimizando as energias internas do sistema, seria possível, respeitando os valores de $n(\vec{r})$, encontrar $n_0(\vec{r})$.

2.6 O ansatz de Kohn-Sham

O termo Ansatz pode ser compreendido como tentativa ou abordagem que busca facilitar a resolução de algum problema físico ou matemático. Desse modo, as contribuições de Kohn-Sham vêm da tentativa de substituir o complexo Hamiltoniano de um sistema de muitos corpos para um sistema auxiliar, cuja resolução torna-se mais fácil do que o sistema original. Esse palpite consiste na ideia de que a densidade do nível fundamental do sistema de elétrons interagentes (o sistema original), é o mesmo para um sistema não interagente escolhido (sistema auxiliar). Com essa abordagem é possível definir equações de onda independentes que possuem por sua vez uma solução numérica, atribuindo agora a Teoria do Funcional da Densidade um caráter exato por ser considerada formalmente como uma teoria de partícula única, mas que também inclui efeitos de muitos corpos [3]. Para que esse processo funcione, se torna necessário atribuir a um termo de troca e correlação as interações elétron-elétron. Este termo pode ser descrito como um funcional de troca e correlação, que permite, ao resolver as equações, chegar na densidade de estados do estado fundamental e na energia do sistema original, com acurácia limitada as aproximações utilizadas no funcional.

Assim, o Ansatz de Kohn-Sham levou a aproximações amplamente utilizadas que constituem cálculos de previsões de primeiros princípios (*ab initio*) para diversos sistemas. Dois tipos de funcionais têm grande adesão, o LDA, do inglês Local Density Aproximation e a

GGA, do inglês Generalized-Gradient approximation ambas as aproximações utilizadas nos cálculos dos resultados apresentados no presente trabalho. Entretanto, é importante salientar que o uso dos funcionais de troca e correlação deve ser pensado de acordo com os sistemas a serem analisados, pois seu uso em algumas ocasiões pode levar a resultados equivocados. Uma dessas ocasiões diz sobre materiais onde ocorrem fortes efeitos de correlação, como por exemplo, sistemas a base de óxido de cobre, onde o uso dos funcionais LDA e GGA nos cálculos de primeiros princípios resultam em uma previsão acerca do sistema, que se comportaria como um metal na teoria, mas que na verdade apresenta comportamento isolante antiferromagnético [23].

As contribuições de Kohn-Sham residem em duas afirmações básicas. Além da primeira afirmação, de que a densidade eletrônica do estado fundamental pode ser inferida pela densidade eletrônica de um sistema auxiliar não interagente, há também uma segunda afirmação, que leva em conta os termos de troca e correlação. Desse modo, o Hamiltoniano do sistema auxiliar apresentará um operador de energia cinética usual, mas que deve ter adicionado a sua estrutura, um potencial efetivo local, $V_{eff}^{\sigma}(\vec{r})$, que interage com um elétron de spin σ em uma localidade \vec{r} . A fim de descrever corretamente a densidade eletrônica de diferentes Spins, se faz necessário que esse potencial efetivo dependa de σ . Torna-se assim possível descrever o Hamiltoniano auxiliar;

$$H_{aux}^{\sigma} = \frac{-1}{2} \nabla^2 + V^{\sigma}(\vec{r}) \quad (2.24)$$

Para que se definam funcionais para diferentes densidades, se faz necessário que as expressões devam valer para todos os $V^{\sigma}(\vec{r})$. Pensando em um sistema cujo número total de elétrons N é igual à soma dos elétrons de spin up N^{\uparrow} e spin down N^{\downarrow} , tendo os elétrons independentes obedecendo ao Hamiltoniano, o estado fundamental possui um elétron N^{σ} em cada orbital $\psi_i^{\sigma}(\vec{r})$ com o menor autovalor possível do Hamiltoniano descrito pela expressão 2.24. Logo, a densidade eletrônica do sistema auxiliar pode ser escrita como:

$$n(\vec{r}) = \sum_{\sigma} n(\vec{r}, \sigma) = \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^{N^{\sigma}} |\psi_i^{\sigma}(\vec{r})|^2 \quad (2.25)$$

Onde interpreta-se essa expressão como a densidade sendo igual à soma dos quadrados dos orbitais para cada spin.

Além disso, é possível expressar a energia cinética independente T_s ;

$$T_s = -\frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^{N^{\sigma}} \langle \psi_i^{\sigma} | \nabla^2 | \psi_i^{\sigma} \rangle \quad (2.26)$$

Ou, na forma diferencial;

$$T_s = \frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^{N^{\sigma}} \int d^3 \vec{r} |\nabla \psi_i^{\sigma}|^2 \quad (2.27)$$

Quanto aos termos de energia potencial, é possível escrever a energia potencial em termos da densidade eletrônica $n(\vec{r})$ e sua interação com si mesma, denominado como Energia de Hartree, levando em conta a interação columbiana clássica entre os elétrons;

$$E_H[n] = \frac{1}{2} \int d^3 \vec{r} \int d^3 \vec{r}' \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (2.28)$$

Finalmente, a abordagem de Kohn-Sham reescreve a expressão para a energia de Hohenberg-Kohn, descrita nas equações 2.17 e 2.18, para um sistema de muitos corpos levando em conta o funcional de energia do estado fundamental na forma:

$$E_{KS} = T_s[n] + \int d^3 \vec{r} V_{ext}(\vec{r})n(\vec{r}) + E_H[n] + E_{xc}[n] \quad (2.29)$$

Nesta expressão, $V_{ext}(\vec{r})$ diz respeito ao potencial externo oriundo do núcleo e campos eletromagnéticos que possam agir sobre o sistema, assumindo que tais interações sejam independentes de σ , e $E_H[n]$ representa a energia de Hartree, correspondente a repulsão Columbiana clássica entre os elétrons. Todos os efeitos de sistemas de muitos corpos podem ser aglomerados no funcional de troca e correlação $E_{xc}[n]$, que pode ser escrito como:

$$E_{xc}[n] = F_{HK}[n] - (T_s[n] + E_H[n]) = \langle \hat{T} \rangle - T_s[n] - E_H[n] + \langle \widehat{V}_{int} \rangle \quad (2.30)$$

Onde $[n]$ denota um funcional da densidade $n(\vec{r}, \sigma)$, referente a expressão 2.25. A equação 2.30 mostra que o termo de troca e correlação é na verdade a diferença entre a energia cinética T e os termos de interação internos do sistema de muitos corpos original (V_{int}, T_s e E_H), dos quais a interação elétron-elétron é substituída pela energia de Hartree.

A solução do sistema auxiliar de Kohn-Sham se encontra na minimização tanto da densidade eletrônica $n(\vec{r}, \sigma)$ quanto a do potencial efetivo $V_{eff}^\sigma(\vec{r})$. Se T_s é um funcional dos orbitais atômicos, e o restante dos outros termos são funcionais da densidade eletrônica, é possível variar as funções de onda e utilizar dos princípios variacionais descritos na seção 2.3 deste capítulo, assim como da expressão 2.9 para derivar a equação variacional, através da regra da cadeia, gerando:

$$\frac{\delta E_{ks}}{\delta \psi_i^\sigma(\vec{r})} = \frac{\delta T_s}{\delta \psi_i^\sigma(\vec{r})} + \left[\frac{\delta E_{ext}}{\delta n(\vec{r}, \sigma)} + \frac{\delta E_H}{\delta n(\vec{r}, \sigma)} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(\vec{r}, \sigma)} \right] \frac{\delta n(\vec{r}, \sigma)}{\delta \psi_i^\sigma(\vec{r})} = 0 \quad (2.31)$$

Levando em conta a ortonormalização;

$$\langle \psi_i^\sigma | \psi_i^\sigma \rangle = \delta_{i,j} \delta_{\sigma,\sigma'} \quad (2.32)$$

Agora, utilizando das expressões 2.25 e 2.26, tem-se que:

$$\frac{\delta T_s}{\delta \psi_i^{\sigma}(\vec{r})} = \frac{-1}{2} \nabla^2 \psi_i^{\sigma}(\vec{r}); \frac{\delta n(\vec{r}, \sigma)}{\delta \psi_i^{\sigma}(\vec{r})} = \psi_i^{\sigma}(\vec{r}) \quad (2.33)$$

Ao utilizar do método dos multiplicadores de Lagrange, é possível chegar em uma equação do tipo Kohn-Sham Schrodinger .

$$(H_{KS}^{\sigma} - \varepsilon_i^{\sigma}) \psi_i^{\sigma}(\vec{r}) = 0 \quad (2.34)$$

Nessa expressão, ε_i dizem respeito aos autovalores e H_{KS} como sendo o Hamiltoniano efetivo.

$$H_{KS}^{\sigma}(\vec{r}) = \frac{-1}{2} \nabla^2 + V_{KS}^{\sigma}(\vec{r}) \quad (2.35)$$

É possível definir, nesse Hamiltoniano, o potencial de Kohn-Sham $V_{KS}^{\sigma}(\vec{r})$:

$$V_{KS}^{\sigma}(\vec{r}) = V_{ext} + \frac{\delta E_H}{\delta n(\vec{r}, \sigma)} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(\vec{r}, \sigma)} \quad (2.36)$$

De forma mais suscinta, os derivativos do funcional podem ser escritos como:

$$V_{KS}^{\sigma}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}^{\sigma}(\vec{r}) \quad (2.37)$$

Na equação 2.37 é possível definir $V_{ext}(\vec{r})$ como o potencial externo, $V_H(\vec{r})$ como sendo o potencial de Hartree e finalmente, $V_{xc}^{\sigma}(\vec{r})$ como o potencial de troca e correlação eletrônica.

O conjunto das expressões que vai de 2.34 até 2.37 são denominadas como equações de Kohn-Sham e com o auxílio das expressões 2.25 e 2.29 se torna possível encontrar a densidade eletrônica $n(\vec{r}, \sigma)$ e a energia total E_{KS} , respectivamente. Essas expressões têm caráter de funções de onda para partículas únicas, no qual o potencial escolhido deve estar de acordo com a densidade eletrônica resultante, gerando o que é denominado como um sistema autoconsistente. Há também uma dependência dessas equações em relação ao funcional de troca e correlação $Exc[n]$ e elas levariam exatamente a densidade eletrônica do estado fundamental do sistema de muitos corpos interagentes $n_0(\vec{r})$ se esse funcional fosse totalmente conhecido. Levando em consideração o segundo teorema de Hohenberg-Kohn é possível afirmar que a densidade no estado fundamental determina o ponto mínimo que o potencial pode adquirir, fazendo com que haja um único potencial de Kohn-Sham $V_{KS}^\sigma(\vec{r})_{min} \equiv V_{eff}(\vec{r})_{min}^\sigma$ associado a um sistema de elétrons interagentes [22].

Portanto, as equações de Kohn-Sham levam a um método de resolução autoconsistente, que pode ser resumido no processo de estimar uma densidade eletrônica, calcular o consequente potencial de Kohn-Sham, para então determinar os autovalores de energia para cada função de onda individual. Desse processo, gera-se uma nova densidade, e o ciclo se repete, até que haja uma convergência que respeite os critérios de convergência determinados para o sistema. Ao encontrar a densidade do estado fundamental do sistema auxiliar, $n_0(\vec{r})$ é possível escrever a energia do sistema auxiliar;

$$E_{KS} = \sum_i^N \varepsilon_i = T_s + V_s \quad (2.38)$$

Onde é possível denotar que a energia do sistema auxiliar de Kohn-Sham E_{KS} é igual a soma de todos os autovalores ε_i respectivos as funções de onda dos N elétrons do sistema, que por sua vez, é igual a soma das energias cinética e potencial independentes T_s e V_s do sistema auxiliar.

A partir disso, é possível também definir a resolução da equação de Schrodinger para o sistema auxiliar, descrita como:

$$\left[\frac{1}{2m} \nabla^2 + V_{KS}^\sigma \right] \psi_i^\sigma(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i^\sigma(\vec{r}) \quad (2.39)$$

Dessa expressão, denota-se que os autovalores ε_i são objetos completamente artificiais, já que eles são somente os autovalores das funções de partícula única cujo orbitais possuem a informação correta da densidade eletrônica [3]. Assim, é possível afirmar que a única grandeza que possui significado físico nas equações de Kohn-Sham é a densidade eletrônica. Já os autovalores retem apenas um resultado semiquantitativo com o espectro de energia do sistema interagente. Existem apenas duas exceções onde esses autovalores possuem algum significado físico relevante, a energia dos orbitais HOMO-LUMO. Esses estados possuem diferentes interpretações a depender se o sistema analisado diz respeito a uma molécula ou a um sólido. No caso de cálculos de primeiros princípios moleculares, os orbitais HOMO representam o estado de maior energia ocupado para um sistema de N elétrons e LUMO representa o estado de menor energia desocupado para o mesmo sistema. Já para cálculos de primeiros princípios para sólidos que possuem um gap de Energia, o estado HOMO representará o topo da banda de valência, enquanto LUMO representará o primeiro valor da banda de condução. Essa abordagem tem se mostrado extremamente eficiente na descrição de vários sistemas, principalmente se não existirem efeitos de forte correlação eletrônica, além da eficiência dessa abordagem em sistemas com a presença de quasipartículas fermiônicas.

2.7 Funções Base e Aproximações

A solução numérica para a equação de Schroedinger do sistema auxiliar descrito pela expressão 2.39 pode ser usualmente realizada expandindo as funções que representam os orbitais em um conjunto de funções base e assim resolver a equação característica para os coeficientes e os autovalores. Entretanto, existem duas formas de considerar as funções base, e elas diferem ao considerar a dependência dessas mesmas funções da energia. Alguns dos métodos que consideram essas expressões como sendo fixas são os LCAO (do Inglês “*linear combination of atomic orbitals*”)/ *Tight Binding* e os métodos OPW (do inglês *ortogonalized plane wave*). Já alguns métodos que utilizam da dependência das funções base das energias são os métodos APW (*augmented plane wave*) e KKR (*Korringa-Kohn-Rostoker*). Apesar disso, essas distinções se tornam menos pronunciadas a medida em que são empregados o que se denominam como métodos lineares, que tornam as funções linearizadas em torno de um valor referência fixo de energia [3], que compreendem a maior parte das abordagens de resolução das equações de Kohn-Sham, nomeadas como LMTO (*linear muffin tin orbitals*) e LAPW (*linear augmented plane waves*), ainda que exista um investimento contínuo no desenvolvimento de novos conjuntos de funções base.

Ainda nesse contexto há uma abordagem muito utilizada para cálculos DFT que utiliza de pseudopotenciais. A ideia que sustenta o uso de pseudopotenciais reside na hipótese de que as ligações químicas dependem diretamente dos elétrons de valência de cada átomo. Nesse caso, os elétrons de níveis e camadas menos energéticas se configuram de uma forma na qual seus orbitais não se alteram ao passo de que ajam mudanças no ambiente no qual o átomo está submetido, incluindo as ligações químicas. Assim, considera-se apenas a densidade eletrônica nos níveis de valência nos processos de autoconsistência descritos anteriormente nesse capítulo, pela resolução das equações de Kohn-Sham.

Na equação 2.37, o potencial V_{KS}^{σ} pode ser reescrito em termos da abordagem por pseudopotenciais de modo a fazer com que o potencial de Hartree V_H e o potencial de troca e correlação V_{xc}^{σ} dependam apenas da densidade eletrônica de valência n_v . Esse processo permite assim substituir o potencial efetivo V_{eff}^{σ} por um $V_{eff}^{\sigma PP}$. A maneira da qual os

pseudopotenciais são determinados varia, sendo possível assim que existam inúmeras formas de produzi-los como descrito por Bylander[24], Vanderbilt[25] e Troulier & Martins[26], um processo amplamente almejado tendo em vista que o uso de pseudopotenciais reduz diretamente o número de elétrons a serem tratados, o que torna possível cálculos DFT em sistemas de milhares de elétrons. Além disso, os pseudopotenciais V_{ext}^{PP} possuem uma estrutura muito mais concisa do que um potencial V_{ext} que engloba apenas interações elétron-núcleo.

Quanto as aproximações, é possível as distinguir em três tipos, a primeira diz respeito a interpretação dos autovalores da expressão 2.39, levando em consideração as energias e as funções de onda para cada orbital, sendo assim uma abordagem conceitual. Já o segundo tipo é numérico e aglutina métodos que se preocupam na resolução dessa mesma equação diferencial. Entretanto, existe um último tipo, que busca construir uma expressão para o funcional de troca e correlação $E_{xc}[n]$, e é nele que se encontram os funcionais LDA e GGA, utilizados no presente trabalho.

2.8 Local Spin Density Approximation(LSDA)

A aproximação LSDA, ou resumidamente LDA pode ser traduzida como a aproximação da densidade local de Spin, e foi a mais importante a ser utilizada nos trabalhos com a DFT, ainda sendo descrita originalmente por Kohn e Sham. Para compreendê-la é importante considerar que os sólidos podem ser usualmente aproximados por um gás de elétrons homogêneo, e nesse caso, os efeitos de troca e correlação tem caráter local. Para um sistema Homogêneo tem-se que:

$$t_s^{hom}(n) = \frac{3\hbar^2}{10m} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} n^{\frac{5}{2}} \quad (2.40)$$

Onde $n = \text{const.}$ Entretanto, é possível aproximar para um sistema não homogêneo $n = n(\vec{r})$, localmente, na forma:

$$t_s^{\text{hom}}[n] \approx \int d^3\vec{r} t_s^{\text{hom}}(n(r)) = \frac{3\hbar^2}{10m} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} n(\vec{r})^{\frac{5}{3}} \quad (2.41)$$

Ao realizar essa integral em todo o espaço é possível obter a energia cinética total na aproximação LDA:

$$T_s^{\text{LDA}}[n] = \int d^3\vec{r} t_s^{\text{hom}}(n(\vec{r})) = \frac{3\hbar^2}{10m} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int d^3\vec{r} n(\vec{r})^{\frac{5}{3}} \quad (2.42)$$

Apesar dessa aproximação para a energia cinética não ser tão exata quanto se comparada àquela gerada pelas equações de Kohn-Sham, ela é muito útil para determinar a energia de troca e correlação. A partir disso, é possível separar o termo de troca e correlação em duas partes específicas, sendo a primeira referente ao valor da energia de troca por volume de um mar de elétrons homogêneo, dita como:

$$e_x^{\text{hom}}(n) = \frac{-3q^2}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right) n^{\frac{4}{3}} \quad (2.43)$$

E assim, essa expressão leva a:

$$E_x^{\text{LDA}}[n] = \frac{-3q^2}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \int d^3\vec{r} n(\vec{r})^{\frac{4}{3}} \quad (2.44)$$

A expressão 2.44 corresponde a abordagem da aproximação LDA para a energia de troca entre os elétrons. Assim, basta agora descrever a abordagem dessa aproximação quanto aos

termos de correlação, uma tarefa relativamente difícil já que compreender os termos de correlação para um sistema de um mar de elétrons interagentes também é interpretado como um problema de muitos corpos. Graças a esses desafios, existem algumas abordagens já amplamente utilizadas nos pacotes computacionais dos softwares que usufruem da DFT, bem como da LDA, como o método de Monte Carlo [28], gerando algumas aproximações acerca do termo e_c^{hom} . Finalmente, é possível escrever o termo completo de troca e correlação:

$$E_{xc}[n] \approx E_{xc}^{LDA}[n^\uparrow, n^\downarrow] = \int d^3\vec{r} n(\vec{r}) \left[e_x^{hom}(n^\uparrow(\vec{r}), n^\downarrow(\vec{r})) + e_c^{hom}(n^\uparrow(\vec{r}), n^\downarrow(\vec{r})) \right] \quad (2.45)$$

Como é possível observar dessa expressão, o termo de troca e correlação pode ser escrito levando também em consideração os spins, que por sua vez dão origem a uma nova grandeza, a polarização fracionada de Spin $\xi(\vec{r})$:

$$\xi(\vec{r}) = \frac{n^\uparrow(\vec{r}) - n^\downarrow(\vec{r})}{n(\vec{r})} \quad (2.46)$$

Caso não haja polarização é possível descrever a aproximação apenas dividindo a densidade eletrônica por 2 $\left(n^\uparrow(\vec{r}) = n^\downarrow(\vec{r}) = \frac{n(\vec{r})}{2} \right)$.

Apesar de sua simplicidade, a LDA tem se mostrado muito eficiente no processo de gerar um funcional de troca e correlação. Isso ocorre pois se constantemente a aproximação subestima o módulo de E_c , acaba também por superestimar o módulo de E_x , resultando em valores compensados de E_{xc} . Por muitas décadas a LDA é utilizada no cálculo de estrutura de bandas e energias totais para a física do estado sólido e isso justifica sua utilização na análise das estruturas do presente trabalho, além de que o custo computacional de sua aplicação ser relativamente menor que outras aproximações.

2.9 Generalized-Gradient Aproximations(GGAs)

A partir do sucesso da aproximação de densidade local de spin, foi possível desenvolver outro tipo de funcional, os funcionais semilocais. Nessa nova abordagem, o objetivo central consistia em adicionar os efeitos de não-homogeneidade em relação a variação da densidade eletrônica e como isso inferia na variação dos funcionais dessa mesma densidade eletrônica, gerando os métodos conhecidos como GEA (do Inglês “*gradient-expansion approximations*”), onde os gradientes de correção eram diretamente calculados na forma de $|\nabla n(\vec{r})|$, $|\nabla n(\vec{r})|^2$, $\nabla^2 n(\vec{r})$, etc. Um exemplo desses novos métodos se dá na correção de menor ordem de Thomas-Fermi para $T_s[n]$ [3]:

$$T_s[n] \approx T_s^W[n] = T_s^{LDA}[n] + \frac{\hbar^2}{8} \int \frac{d^3\vec{r} |\nabla n(\vec{r})|^2}{n(\vec{r})} \quad (2.47)$$

Entretanto, as novas correções não levavam a um grande avanço em relação a LDA, principalmente porque em algumas situações acabavam por gerar resultados inferiores [23], além de que os gradientes utilizados para descrever as densidades eletrônicas em sólidos eram tão extensas que as expansões se quebravam. Nesse contexto, a partir da década de 1980, era possível trabalhar com funções e gradientes de $n(r)$ mais generalizadas, originando o que se denomina como GGAs (do Inglês “*generalized-gradient expansions*”), que pode ser traduzida como expansões de gradientes generalizados. A sigla GGA denota um método que modifica os gradientes extensos obtidos previamente pela GEA a fim de preservar propriedades de cada sistema. Tendo em vista que as GGAs diferem em relação a escolha de uma função do tipo $f(n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r}))$, acabam por ter uma variedade de aproximações a partir da obtenção e utilização dessas funções, o que não existe na LDA, já que nela existe apenas uma expressão correta para e_{xc}^{hom} , além de que as variações existentes

na LDA tratam apenas da forma de escrever esse termo. Um dos tipos mais utilizados de GGA são os PBE, que se referem aos funcionais obtidos por Perdew, Burke e Ernzerhof em 1996[29], justamente um tipo de funcional que também será utilizado na descrição eletrônica das estruturas posteriormente. Portanto, o uso das GGAs representam um grande avanço em relação a LDA, sendo assim considerado um método menos inexato, embora apresentando um maior custo computacional. Finalmente, é possível escrever o funcional de troca e correlação para os métodos GGAs:

$$E_{xc}^{GGA}[n^\uparrow, n^\downarrow] = \int d^3r n(\vec{r}) e_x^{hom}(n) F_{xc}(n^\uparrow, n^\downarrow, |\nabla n^\uparrow|, |\nabla n^\downarrow|, \dots) \quad (2.48)$$

2.10 O software SIESTA

Siesta (do inglês *“Spanish Initiative for Eletronic Simulations with Thousands of Atoms”*), pode ser descrito como um método computacional/software que utiliza dos conceitos abordados previamente nesse capítulo para realizar cálculos de primeiros princípios via DFT. Somente a partir do desenvolvimento das aproximações discutidas previamente, assim como toda a evolução da DFT como teoria exata foi possível que se desenvolvessem métodos com custo computacional acessível para o cálculo de propriedades de sistemas sólidos. Nesse contexto, o uso de algoritmos de ordem N, em que ambos o tempo e a memória requerida escalam linearmente com o tamanho do sistema simulado se tornam de suma importância. Esses métodos se tornaram extremamente úteis na resolução de cálculos totalmente autoconsistentes de DFT,

especialmente nas últimas décadas, tendo em vista que já eram utilizadas previamente para a abordagem Tight Binding, ainda que fosse menos confiável que a DFT [30].

De forma objetiva, o SIESTA utiliza um conjunto de funções base atreladas a uma combinação flexível de orbitais atômicos (LCAO), com escalamento $O(N^3)$ muito preciso. Esse processo permite cálculos extremamente rápidos, utilizando um conjunto relativamente

pequeno de conjuntos base. Como já descrito anteriormente, grande parte das aplicações práticas da DFT consiste na definição de uma aproximação do potencial de troca e correlação e no uso de pseudopotenciais, algo que o software possibilita para diversas dessas aproximações, incluindo os funcionais locais e semilocais.

Para que o programa funcione são necessários três tipos de arquivos, o primeiro diz respeito aos pseudopotenciais de cada espécie atômica, utilizados para que sejam separados os elétrons de valência, que se envolverão no cálculo, e os elétrons mais internos, o que permite a expansão de uma pseudo-densidade de carga em uma distribuição espacial uniforme. Estes pseudopotenciais podem adquirir ou não a forma relativística, adotando as correções das velocidades dos elétrons em torno do núcleo, gerando resultados mais precisos, ao mesmo tempo que mais custosos computacionalmente. Já o segundo tipo de arquivo diz respeito a um *.fdf* (do Inglês “*Flexible Data Format*”), um arquivo de texto de formato flexível que inclui todos os parâmetros utilizados para o cálculo, como a aproximação do funcional de troca e correlação, número de átomos, parâmetros de rede, zonas de alta simetria para o cálculo de estrutura de bandas, entre outros. Finalmente, a terceira parte necessária consiste em um *script* executável que organiza o escalonamento de memória e tempo máximo para a simulação, na mesma medida que informa os caminhos de *input*, que são os pseudopotenciais e o arquivo de formato flexível *fdf*, e os caminhos de *output*.

Em relação aos arquivos de saída, é possível que se resgatem inúmeros resultados, que podem ser tratados já com as ferramentas disponibilizadas diretamente pelo pacote do software, como executáveis que organizam os dados referentes a densidade de estados em torno do nível de Fermi para a contribuição de cada espécie atômica na distribuição desses mesmos estados, permitindo a separação por spin ou orbital, sendo este apenas um exemplo da utilidade dessas ferramentas.

Outra informação valiosa que pode ser calculada através do SIESTA é o magnetismo resultante do sistema, algo de suma importância no contexto das estruturas analisadas, que

possam ou não apresentar tautomerismo de valência, já que a mudança no magnetismo resultante pode indicar também uma diferente distribuição da densidade eletrônica referente ao sistema, assim como também pode apontar pistas que levem ao estado de oxidação do metal central em relação aos ligantes orgânicos. Além disso, é possível que se façam cálculos de otimização das estruturas ao minimizar a energia total do sistema, gerando novas coordenadas atômicas, o que é denominado como um cálculo de relaxamento, que também pode ser utilizado para otimizar os parâmetros de rede, embora que no presente trabalho, isso tenha sido desconsiderado já que os dados da distribuição espacial das estruturas foram obtidos experimentalmente e possuem uma boa acurácia. Finalmente, a maior parte do escopo metodológico utilizado para o estudo teórico das estruturas a base de ligantes orgânicos apresentadas nesse trabalho se encontra neste capítulo, embora que posteriormente mais avaliações quanto aos parâmetros utilizados serão exibidas, levando em conta o volume de resultados para as diferentes análises. Estas análises variarão em relação ao uso das aproximações, solvatação do sistema, diferentes metais de transição e ligantes, assim como no manejo das coordenadas atômicas, as mantendo fixas em relação aos dados cristalográficos ou realizando otimizações, com cálculos de relaxamentos de toda a estrutura ou átomos de espécies específicas.

3- Estruturas

Ao todo, foram disponibilizadas sete estruturas experimentais obtidas pelo Laboratório de Cristalografia da UFMG, a partir de rotas sintéticas desenvolvidas no grupo de química do qual este trabalho se apoia, através da difusão lenta de solventes. Essas estruturas foram caracterizadas experimentalmente por meio de difração de raios X de monocristais e divididas, para fins de organização, em dois grupos: estruturas intermediárias e estruturas finais.

As estruturas intermediárias compreendem compostos que contêm apenas o ligante Diphticol associado aos metais de transição, sem ligantes nitrogenados auxiliares. Os exemplos principais dessa etapa incluem os complexos $[\text{CoDiphticol}_2]$, $[\text{Fe}_2\text{Diphticol}_2]$ e $[\text{Co}_2\text{Diphticol}_2]$, nomeados respectivamente como CoMBHN, FeINTER e CoINTER. Essas estruturas foram cruciais para compreender a organização inicial do ligante Diphticol ao redor dos centros metálicos e serviram como base para a evolução sintética rumo aos complexos finais. A análise dessas estruturas demonstrou uma preferência por geometria octaédrica nos centros metálicos, e evidenciou a influência do tipo de metal sobre o empacotamento cristalino. A representação visual e estudo teórico desses compostos se dará na seção 4.2.

Avançando nas etapas sintéticas, os compostos finais foram obtidos por meio da introdução de ligantes auxiliares nitrogenados, como 1,10-fenantrolina (Fen) e 2,2'-bipiridina (Bipy). Esses ligantes, amplamente utilizados na química de coordenação, foram empregados para completar a esfera de coordenação dos íons metálicos, resultando em complexos mais estáveis e definidos. Os compostos obtidos nesta fase foram $[\text{Co}_2\text{Diphticol}_2\text{Fen}_2]$, $[\text{Co}_2\text{Diphticol}_2\text{Bipy}_2]$, $[\text{Zn}_2\text{Diphticol}_2\text{Fen}_2]$ e $[\text{Zn}_2\text{Diphticol}_2\text{Bipy}_2]$, todos classificados como estruturas finais e apresentados de forma detalhada nos capítulos subsequentes.

Os dados obtidos via difração de raios X por monocristal permitiram a resolução completa das estruturas, incluindo possíveis desordens posicionais ou substitucionais, fenômenos recorrentes em compostos de coordenação que envolvem solvatação parcial e canais de solvente desordenados.

Além disso, a ocorrência de moléculas de solvente presentes nas cavidades dos cristais, provenientes do processo de cristalização, foi analisada com atenção, já que tais moléculas podem participar ativamente de ligações de hidrogênio e até mesmo influenciar a configuração eletrônica do sistema, embora sem alterar a coordenação primária ao redor dos íons metálicos.

Abaixo, é possível observar a representação visual das estruturas finais experimentais, que servirão de base também para os cálculos dos sistemas teóricos:

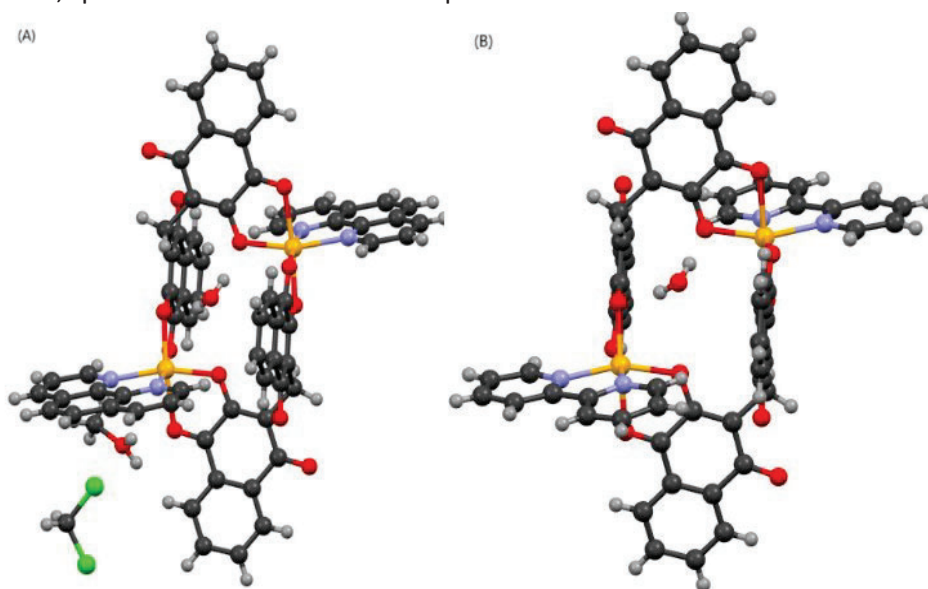


Figura3.1: Representação visual dos sistemas experimentais a base de Zinco e Fenantrolina- ZnFen(A) e Zinco e Bipiridina-ZnBY(B). Átomos de Carbono em cinza escuro, de Hidrogênio em cinza claro, Oxigênio em vermelho, Nitrogênio em azul claro, Zinco em amarelo e Cloro em verde.

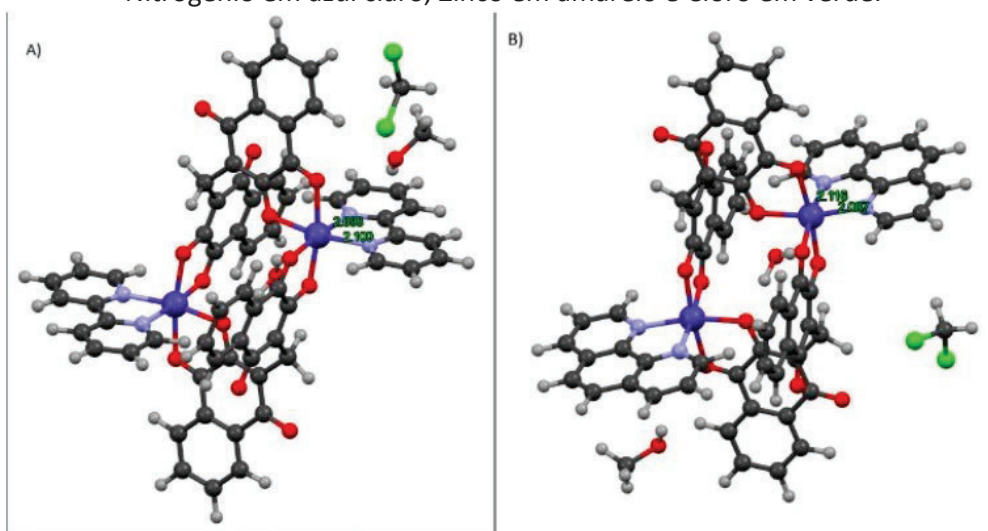


Figura 3.2: Representação visual dos sistemas experimentais a base de Cobalto e Bipiridina- CoBY(A) e Cobalto e Fenantrolina-CoFen(B). Átomos de Carbono em cinza escuro, de Hidrogênio em cinza claro, Oxigênio em vermelho, Nitrogênio em azul claro, Cobalto em Azul escuro e Cloro em verde.

4-Resultados

4.1-Cálculos Moleculares

No contexto dos cálculos realizados no presente trabalho, considerou-se como ponto de partida analisar as estruturas fornecidas experimentalmente através do que denomina como um cálculo molecular. A estrutura desse tipo de cálculo permite, com menor custo computacional, analisar primariamente elementos chaves para o estudo das estruturas, como a contribuição dos metais para o magnetismo do sistema e a distribuição da densidade de estados em torno do nível de Fermi, sem contar também a distribuição de carga ao longo da estrutura.

A vantagem de um cálculo molecular reside na desconsideração dos parâmetros de rede. Desse modo, considera-se uma distância entre as moléculas muito grande, excluindo as possíveis interações que poderiam ocorrer, alterando assim o tamanho da célula unitária em cerca de 10 Å em cada direção do espaço recíproco. Como os sistemas residem na definição de um sólido molecular, onde as moléculas estão arranjadas regularmente, sem a formação de uma rede cristalina rígida, as principais interações que podem ser destacadas são as interações de Van de Waals, de natureza mais fraca, as interações de hidrogênio, e as interações dipolo-dipolo. Essa organização faz com que ao expandir a célula unitária, sejam descartadas as interações intermoleculares, mas mantendo parte considerável das propriedades do sistema original.

Desse modo, essa seção busca tratar dos cálculos moleculares realizados das estruturas que possuem dados experimentais a fim de analisar os sistemas a partir de diferentes solvatações, além de comparar o resultado dos cálculos mantendo as coordenadas fixas, com os cálculos que permitem ao SIESTA otimizar a estrutura, com um cálculo de relaxamento. Outro ponto de grande atenção diz respeito também as distâncias

de ligação, comumente associadas a uma transição entre diferentes estados de oxidação do metal central. A partir disso, é possível forçar as distâncias de ligação e analisar as consequências de encurtar ou ampliar essas mesmas distâncias de ligação, em relação ao magnetismo do sistema e a distribuição da densidade de estados em torno do nível de Fermi, que serão apresentados na próxima subseção, e são um ponto de partida crucial para o início do estudo da estrutura eletrônica e caracterização dos compostos.

4.1.1- Estresse nas distâncias de ligação

Comumente na literatura referente ao estudo dos complexos de coordenação e no fenômeno da tautometria de valência, é apontada uma relação entre o a distribuição de carga na estrutura e as distâncias de ligação entre ligações do tipo metal-nitrogênio e metal-oxigênio [31]. Essa correlação se expande para diferentes metais, assim como diferentes ligantes, explicitando mudanças em várias propriedades eletrônicas no tocante a alteração dessas distâncias atômicas. Uma dessas mudanças também pode ser compreendida na mudança do magnetismo do sistema.

Como método, foram separadas duas estruturas, ambas caracterizadas experimentalmente, e com solvatação similar, contendo uma molécula de água central, uma molécula de diclorometano e uma molécula de metanol na célula unitária. Essas duas estruturas diferem entre si em relação ao ligante escolhido, sendo uma a base de fenantrolina (CoFen) e outra a base de bipyridina (CoBy), além da posição dos solventes que se posicionam de forma diferente ao longo da célula unitária. Experimentalmente, a estrutura CoBy apontou como distâncias de ligação para os nitrogênios e os cobaltos em torno de 2.100 e 2.098. Å, enquanto a estrutura CoFen apresenta distâncias entre 2.116 e 2.087 Å.

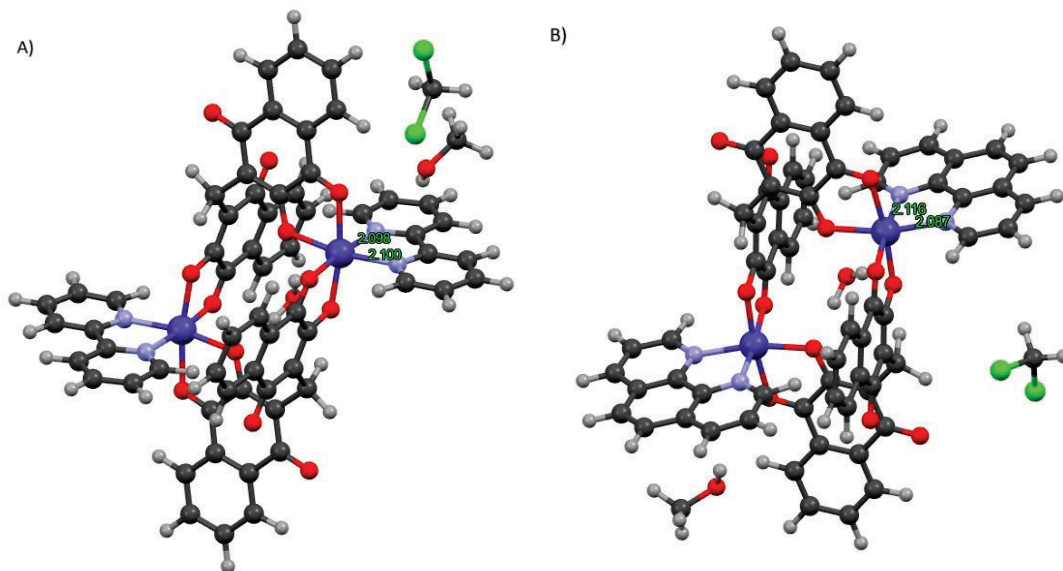


Figura 4.1: Representação visual das estruturas CoBY(A) e CoFen(B) e suas respectivas distâncias de ligação.

Em relação aos parâmetros para os cálculos foram definidas células unitárias que diferiam de tamanho dos parâmetros estruturais experimentais originais em 10 Å em cada direção. Para o cálculo da densidade de estados, definiu-se um intervalo de energia de -15ev até 15 ev. As coordenadas atômicas foram preservadas, e assim, apenas os hidrogênios foram otimizados devido a baixa precisão experimental de suas posições, permitindo que houvesse polarização de Spin no sistema, e utilizando como funcional, o funcional LDA.

A partir dos parâmetros iniciais era objetivado o estudo dos limites dos quais as distâncias de ligação afetavam o magnetismo dos sistemas. Para isso, foram analisadas 4 condições distintas. Em um primeiro momento, realizou-se o cálculo para as estruturas não estressadas. Em um segundo momento as distâncias de ligação Co-N foram encurtadas para aproximadamente 1.95 Å. Em seguida, realizaram-se outros dois cálculos que encurtavam ainda mais as distâncias de 1.85 Å e 1.80 Å. Nesses casos, o restante das ligações permaneceu intacto. Já em um terceiro momento, foram modificadas todas as ligações, onde foi estressada toda a célula unitária em cerca de 10 % de seu tamanho na direção x.

Assim, todas as ligações se estenderam brevemente, incluindo as ligações Co-N, que se posicionavam ao longo do eixo x, obtendo assim um aumento para aproximadamente 2.26 Å para a estrutura CoFen e 2.22 Å para a estrutura CoBY. O objetivo dessa última parte era compreender se as distâncias de ligação poderiam, ao serem aumentadas, induzir alguma mudança no magnetismo do sistema. Os resultados para esses cálculos estão organizados na tabela abaixo:

Tabela 4.1: Relação entre as distâncias de ligação, momento magnético e energia Total

Estrutura	Distâncias ligação N-Co(Å)	Magnétons Bohr/Metal (μ_B)	Energia medida em relação a estrutura não estressada(ev)
CoFen	2.26	3.00	-7,378
	2.10	3.00	0*
	1.95	3.00	-8,237
	1.85	2.35	-7,435
	1.80	1.00	-7,598
CoBy	2.22	3.00	-7,796
	2.10	3.00	0*
	1.95	3.00	-7,801
	1.85	2.47	-7,322
	1.80	1.00	-7284

Nessa tabela, é possível observar que à medida que as distâncias de ligação diminuem, há também uma alteração gradual em relação ao magnetismo do sistema. Entretanto, ao aumentar as distâncias de ligação em torno de um eixo em específico, como o eixo x, não houveram diferenças muito significativas. As distâncias de ligação entre os átomos de nitrogênio e dos metais podem variar de acordo com o sistema, mas normalmente indicam o estado de oxidação do metal central, onde é possível observar que o sistema passa, provavelmente, de um estado de oxidação +3 cujo comportamento é

usualmente paramagnético a diferentes estados de oxidação, pela redução do momento magnético em torno dos átomos de Cobalto. Esse comportamento também pode ser inferido através de um gráfico da Densidade de Estado Projetadas (PDOS):

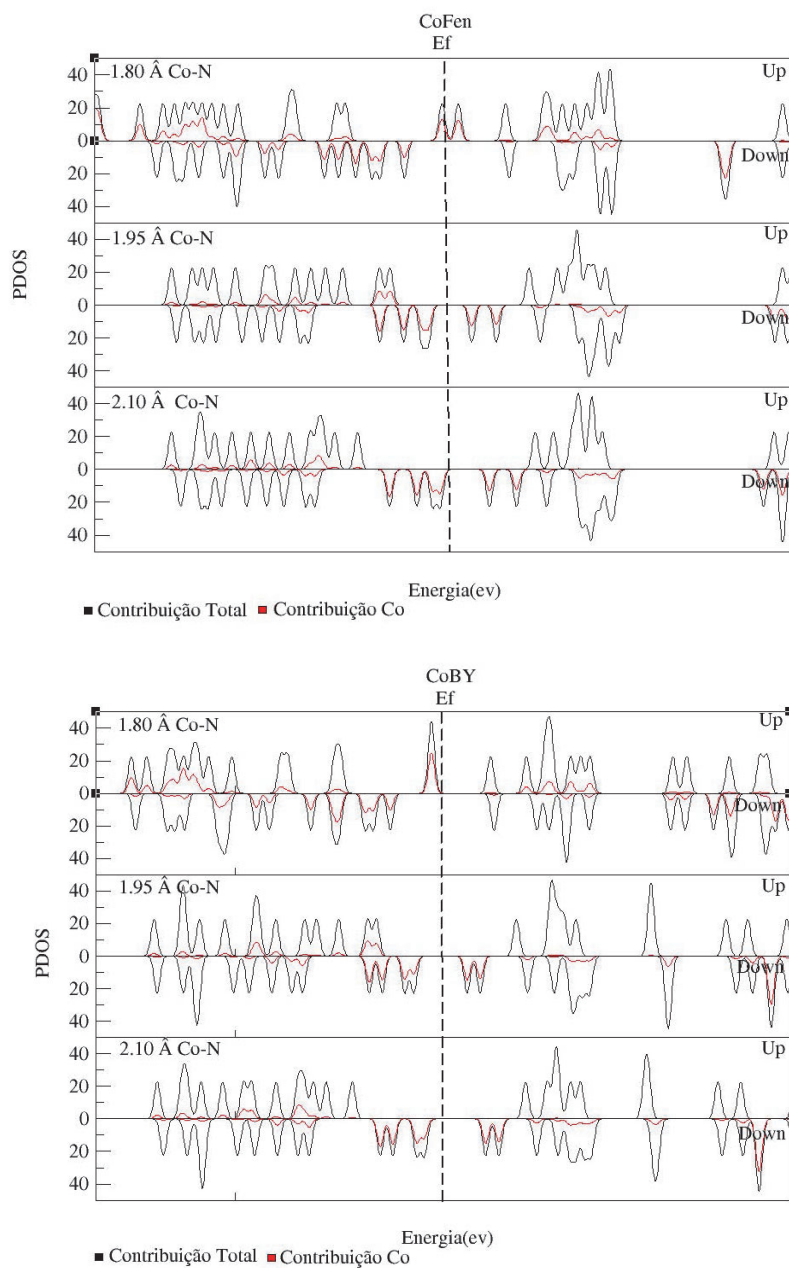


Figura 4.2: DOS CoFen e CoBy para diferentes valores de Co-N.

A partir desses gráficos, assim como os valores da tabela, é possível notar que a estrutura a base de Fenantrolina é mais sensível a alterações nas distâncias de ligação, o que se reflete nas diferenças que ocorrem na distribuição da densidade de estados próxima ao nível de Fermi, bem como no magnetismo, ao encurtar as ligações. Quando a estrutura CoFen alcança o menor valor para o momento de dipolo magnético do sistema, percebe-se que no entorno do nível de Fermi a maior contribuição para a polarização de spin do sistema é dos ligantes, representados pela cor preta no gráfico. Entretanto, quando a estrutura alcança maiores níveis de polarização, há uma contribuição majoritariamente ocasionada pelos átomos de cobalto centrais, representados pela cor vermelha no gráfico. Para observar a contribuição na distribuição da densidade de spin das diferentes partes da estrutura, é possível que se faça uso do software *Xcrysden*, que permite desenhar a diferença de densidade de carga por spin (DRHO) ao longo de uma isosuperfície que permite identificar onde o momento de dipolo do sistema está localizado, o que pode ser observado na figura a seguir:

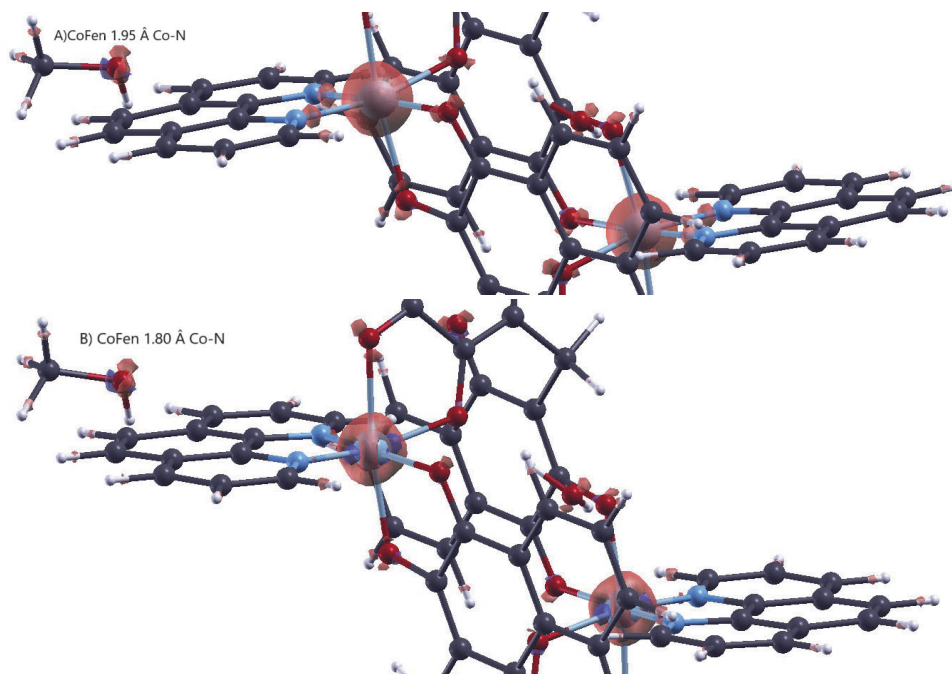


Figura 4.3: Distribuição da densidade de carga pos spin ao longo da estrutura de Cobalto e fenantrolina para as ligações Co-N entre 1.95 Å (A) e para 1.80 Å (B), para uma isosuperfície de valor 0.045 e/Bohr³ .

É possível perceber que a distribuição da diferença densidade de carga por spin para a estrutura de 1.80 Å tem forma diferente do que a da estrutura com valores de momento magnéticos próximos aos parâmetros experimentais, cujas ligações têm 1.95 Å. Embora nos dois casos, a maioria da diferença da densidade de carga por spin se localizar em torno do metal, há uma deformação na isosuperfície em relação as duas imagens, que passa de uma esfera relativamente uniforme para uma deformada, que possui uma densidade de carga negativa na direção da ligação Co-N e na direção de Co-O, indicando o efeito dos ligantes na presença de carga desemparelhada do sistema, o que se reflete no comportamento magnético do sistema, que passa de 3 magnétons de Bohr por metal para 1, de forma gradual.

Outra diferença muito relevante diz respeito a concentração de estados próximo ao nível de Fermi, que se torna muito mais localizada à medida que as distâncias se encurtam. Como este sistema foi calculado sem levar em conta as interações intermoleculares que se originariam da proximidade entre as moléculas não é possível fazer uma afirmação assertiva em relação a condutividade do sistema, tendo em vista que para isso, seria necessário um gráfico de estrutura de bandas. Entretanto, o gap de energia pode ser também denotado pelo gráfico da PDOS, observando os primeiros estados que rodeiam o nível de Fermi no sistema e sua separação, que diminui a partir da redução das distâncias Co-N, o que permite uma especulação de que muito provavelmente, seria visto uma mudança na condutividade dos sistemas, o que compreende uma proximidade em relação ao conceito do tautomerismo de Valência. Assim, tendo em vista que uma mesma estrutura apresentaria dois ou mais estados distintos em condutividade, magnetismo e distribuição de densidade de estados com alterações somente nas distâncias de ligação, se faz relevante a análise das estruturas do presente trabalho em relação aos pontos abordados nessa seção.

4.1.2 - Influência da molécula de água central nas estruturas

Como já mencionado na introdução, analisar as estruturas do ponto de vista da solvatação é de grande interesse. Desse modo, analisando as estruturas estudadas na seção anterior, é possível inferir das figuras 4.1 (A) e 4.1(B), há um posicionamento de uma molécula de água cuja proximidade com os átomos de metal central gera indagações quanto ao seu papel na estabilização da estrutura. Para sanar esse questionamento, um dos possíveis caminhos era analisar o comportamento das energias de formação do sistema com e sem a molécula de água central.

Similarmente a seção anterior, foram utilizados os mesmos parâmetros para o cálculo de primeiros princípios molecular. Novamente os hidrogênios foram otimizados, fixando o restante das coordenadas do sistema. Entretanto, adicionando novas perspectivas ao

presente estudo, se faz necessário analisar também não só a estrutura CoFen , mas também as estruturas a base de zinco que também possuem a presença das moléculas de água centrais.

Para que fosse feita essa análise foram escolhidas duas aproximações, a GGA e a Van de Waals(VDW), a fim de uma maior familiarização com os diferentes funcionais existentes na Teoria do Funcional da Densidade, além de possibilitar uma comparação entre as diferentes aproximações e os valores de energia totais encontrados para o sistema. Em um segundo momento, as estruturas a base de zinco foram relaxadas, com o objetivo observar o comportamento do sistema, ao permitir que a molécula de água se otimizasse livremente.

Para analisar a influência da molécula de água na estabilidade energética das estruturas, é preciso realizar algumas comparações entre as diferentes disposições energéticas do sistema. A energia de formação, denominada também como entalpia de formação pode ser descrita como a energia liberada ou absorvida quando uma substância é formada a partir de seus constituintes. Para obter o valor da energia de formação é possível utilizar da fórmula:

$$E_{Formação} = E_{total} - E_{constituintes} = E_{complexo+H_2O} - E_{H_2O} - E_{complexo} \quad (4.1)$$

Nessa expressão, a energia total pode ser expressa como a energia do complexo com a molécula de água, enquanto que as energias dos constituintes representam as energias encontradas para a molécula de água e para o complexo calculados separadamente. Em um primeiro momento, obtêm-se o valor para a energia da molécula de água isolada, que foi de -482,51 ev. Em um segundo momento, obtêm-se a energia de todo o sistema, incluindo o complexo metálico e a molécula de água. Depois, é preciso obter a energia do complexo calculado isoladamente, sem a presença da molécula de água. Por fim, basta utilizar da expressão 4.1 para encontrar a energia de formação do sistema.

Os resultados podem ser aglutinados na tabela abaixo, que relaciona a energia em elétron-volts com as devidas estruturas e funcionais utilizados:

Tabela 4.2: Relação das energias dos complexos com a molécula de água(1), sem a molécula de água(2) e sua energia de formação(3):

Funcional	ZnFen+H ₂ O(1)	ZnFen(2)	Ef ZnFen(3)	CoFen+H ₂ O(1)	CoFen(2)	Ef CoFen(3)
VDW	-21242,209	-20762,183	-1.421	-20267,183	-19787,61	-2,942
GGA-PBE	-21401,664	-20918,006	-1.148	-20432,006	-19948,46	-1,03
GGA-PBE- relax	-21253,780	-20744,110	-2.168	-	-	-
VDW- relax	-21413,300	-20918,170	-1.890	-	-	-

Observando os resultados da tabela, é possível notar que as energias de formação dos compostos em relação as moléculas de água é negativa. Isso revela que a presença da molécula de água como solvente na estrutura, libera energia ao ambiente, reduzindo a entalpia do sistema. Desse modo, é possível afirmar que as moléculas de água centrais atuam aumentando a estabilidade dos compostos, tendo em vista que o conjunto complexo+água possui uma energia menor do que se comparada com a energia dos seus constituintes separadamente. Outro ponto importante nessa análise, se faz na comparação entre os resultados entre os cálculos fixos e de relaxamento, onde é possível notar que, ao utilizar da DFT para permitir aos átomos se movimentarem livremente em direção a minimização de energia, esse efeito estabilizador toma maiores proporções, tendo em vista a diminuição considerável da energia de formação do sistema.

4.2 Cálculos de estruturas intermediárias

4.2.1-Desordem na estrutura intermediária de Cobalto (CoMBHN)

Como explorado no capítulo 3, além dos dados experimentais das estruturas finais de cobalto e zinco e suas diferentes formas de solvatação, há também algumas estruturas intermediárias cujo estudo se faz de grande valor, tendo em vista que o uso de cálculos de primeiros princípios, em conjunto com a análise da minimização da energia pode ser utilizada para determinar qual configuração do sistema é energeticamente mais estável. No caso da estrutura nomeada como CoMBHN existem duas formas possíveis extraídas da

difração por raios-X, que cumprem de forma similar a densidade eletrônica apontada experimentalmente, que podem ser representadas pela figura 4.4:

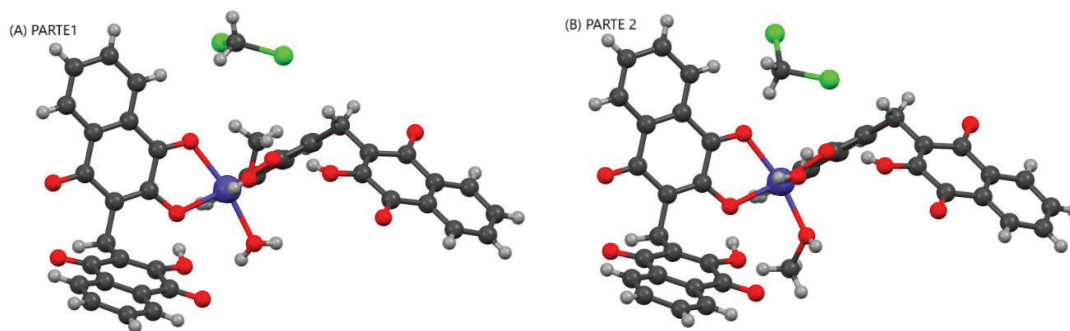


Figura 4.4: Estrutura intermediária de cobalto (CoMBHN), e sua desordem posicional, PARTE1 (A) e PARTE2 (B). Carbono em cinza escuro, de Hidrogênio em cinza claro, Oxigênio em vermelho, Cobalto em Azul escuro e Cloro em verde.

Na imagem é possível observar duas configurações distintas, que se manifestam tanto no posicionamento da molécula de diclorometano, assim, como nas ligações Co-O, sendo configurada como um caso de uma desordem posicional. Tendo em vista que as duas estruturas possuem o mesmo número de átomos, é possível minimizar a energia, como realizado na subseção anterior, para encontrar a configuração mais adequada para o sistema, sendo esse um grande complemento aos dados que foram extraídos experimentalmente. Acerca de alguns dados sobre a distribuição espacial da estrutura, é possível destacar que o sistema pertence ao grupo de simetria $C 2/c$, e sua distribuição espacial comporta cerca de 728 átomos por célula unitária. Dessa vez, o cálculo realizado é o de um sólido tridimensional com parâmetros de rede fixados (em Å), $a=25.1561(6)$, $b=14.2908(3)$ e $c=219321(5)$, com Alfa, Beta e Gama 90, 103.196(2) e 90 graus, respectivamente. Permitiu-se a relaxação dos átomos de Hidrogênio. Em relação ao funcional, foi utilizado o funcional LDA para descrever os sistemas. Esse funcional foi utilizado extensamente nesse trabalho na descrição dos compostos que possuem como metal central o cobalto, pois esse se mostra mais apropriado para a análise do momento magnético dos sistemas [32].

Como resultado das seguintes análises, tem-se como a energia total da configuração 1 como sendo igual a $-122969,5271$ eV, enquanto a configuração 2 apresentou $-122969,435$ eV, o que mostra que a primeira configuração possui maior estabilidade do que a segunda, por possuir uma menor energia. Neste quesito, a DFT se apresenta como uma ferramenta eficiente para fornecer informações acerca das desordens posicionais de diversos sistemas cristalográficos, sendo estas imprecisões experimentais muito comuns na síntese e caracterização de diversos compostos.

Realizando uma análise da estrutura eletrônica dessa estrutura intermediária é possível extrair muitas informações sobre as propriedades do sistema. A seguir, são apresentados os gráficos de estrutura de bandas desse sistema e suas configurações, além da DOS e PDOS referente ao átomo de Cobalto:

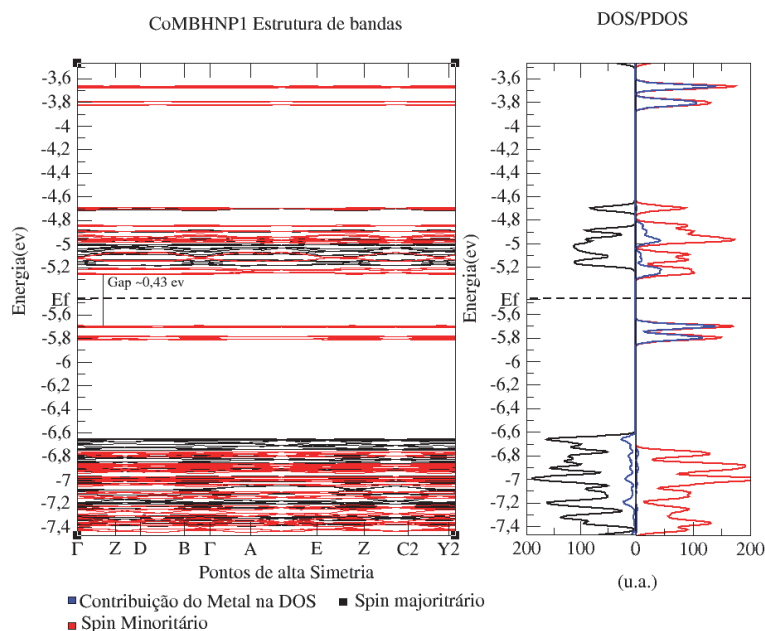


Figura 4.5: Estrutura de Bandas e DOS/PDOS CoMBHNP1

Nesse gráfico, é possível notar que grande parte da contribuição para as bandas próximas ao nível de Fermi, que fica em torno de $-5,47$ eV, vêm de estados associados ao átomo de Cobalto central, que apresenta um momento magnético de 3,0 magnétons de Bohr, muito

similar ao que ocorre nas estruturas finais. Além disso, as bandas “*flats*” representam um comportamento usual de um sólido molecular, cujas interações acontecem majoritariamente através de interações de Van Der Waals. Com um gap de aproximadamente 0,45 eV, o sistema se classifica como sendo um semicondutor, mas com um gap de energia pequeno, se comparados a outros sistemas de semicondutores moleculares.

4.2.2 Estudo de estruturas intermediárias: Ferro e Cobalto

No estudo de compostos que possuem a possibilidade de uma transição eletrônica intramolecular existem diversos metais que, se coordenados corretamente, geram sistemas com propriedades eletrônicas variadas. Um desses metais, é o Ferro, elemento esse que possui uma das maiores afinidades para a ocorrência de comportamento ferromagnético entre os metais de transição. Essa seção busca estudar duas estruturas intermediárias nomeadas como CoINTER e FeINTER, ambas citadas no capítulo 3 e compreender suas diferenças, tendo em vista que apenas diferem pelo metal central na estrutura. Desse modo, é possível iniciar um dos pontos-chaves objetivados nessa seção de resultados, que consiste na análise das estruturas e suas propriedades eletrônicas com diferentes metais de transição centrais.

Para iniciar a análise, se faz importante notar que devido a precisão experimental, os parâmetros de rede, assim como as coordenadas atômicas de todos os elementos, exceto o hidrogênio, foram mantidos fixos, como realizado na seção anterior para a estrutura CoMBHN. Quanto ao funcional a ser utilizado, foi optado pela utilização do LDA. Diferentemente da estrutura anterior, não há a presença de moléculas de diclorometanos pela célula unitária, mas há a presença de uma molécula de metanol, que aparentemente possui um papel similar às águas centrais abordadas na subseção 4.1.2. Quanto as operações de simetria do sistema, é possível inferir que os sistemas se apresentam no grupo $P \bar{1} (2)$,

tendo assim 112 átomos por célula unitária, que possui para os dois casos, volume similar, com poucas alterações no tamanho dos vértices e nos ângulos das arestas da célula. Os parâmetros para escrever a PDOS continuam iguais aos valores determinados nos cálculos moleculares, enquanto que para desenhar as bandas de energia, foram utilizados de softwares que fornecem o caminho para os pontos de alta simetria mais adequado quanto a sua definição. Os resultados podem ser inferidos pelo conjunto de gráficos abaixo:

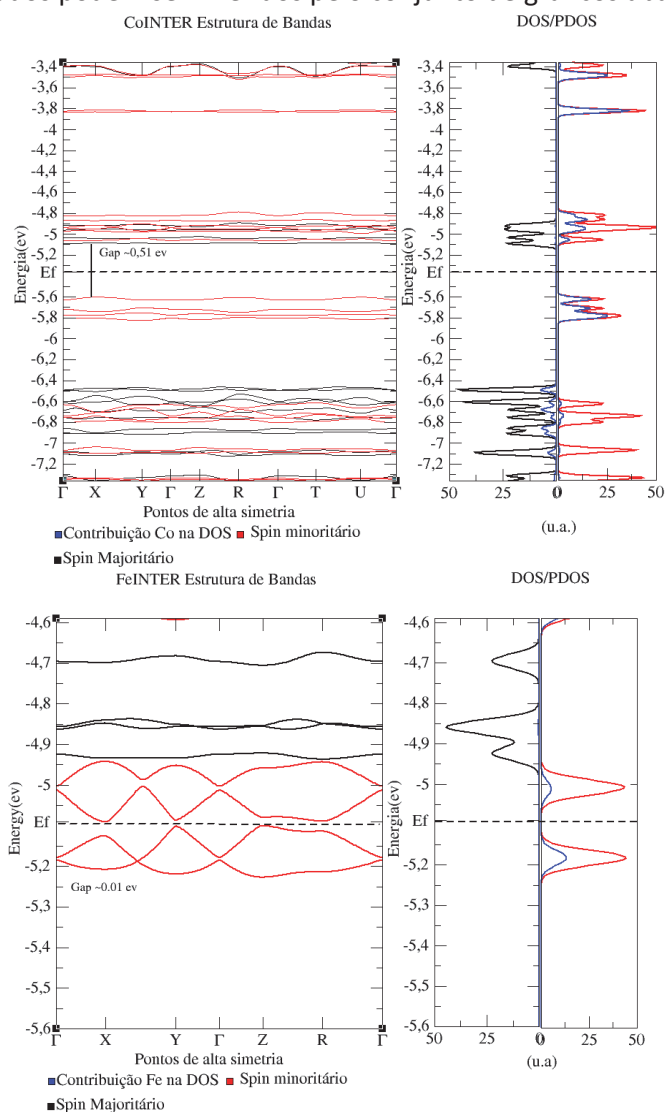


Figura 4.6:PDOS e estrutura de bandas das estruturas CoINTER e FeINTER

Quanto aos parâmetros experimentais da célula unitária, têm-se os vetores (em Å) $a=10.067(9)$, $b=10605(4)$ e $c=11.423(4)$, com os ângulos Alfa, Beta e Gama $77.67(2)$, $69.40(2)$ e $77.86(3)$, em graus, respectivamente, para a estrutura CoINTER. Já para a estrutura FeINTER, os vetores (em Å) são $a=10.057(13)$, $b=10.626(5)$ e $c=11.412(4)$ com os ângulos Alfa, Beta e Gama, $77.635(13)$, $69.535(9)$ e $77.530(11)$, respectivamente.

A partir do gráfico é possível perceber que para uma mesma estrutura, apenas com a alteração do metal central, existem mudanças significativas acerca da estrutura eletrônica dos sistemas. A estrutura de cobalto apresentou um gap de energia de aproximadamente 0,51 eV, enquanto a estrutura de ferro apresentou um Gap de 0,01 eV. Outra diferença muito acentuada se deu na contribuição do restante da estrutura acerca da densidade de estados próximos ao nível de Fermi, representadas pelas cores vermelho e preto nos gráficos. Enquanto na estrutura CoINTER, as bandas de valência possuem uma contribuição muito grande do Cobalto, representada pela cor azul, o mesmo comportamento não ocorre para a estrutura FeINTER, mostrando que nesse caso, a maior contribuição é originária das outras espécies atômicas. Em ambas as estruturas, grande parte dos estados localizados referentes aos metais nas bandas de condução e de valência, têm contribuição para o spin minoritário do sistema.

Além disso, quando há diferença entre o número de estados de spins minoritários e majoritários há indicação de um comportamento ferromagnético, no qual é justificado pela presença de momento magnético intrínseco aos dois sistemas. O valor do momento magnético intrínseco para o sistema a base de ferro foi de 4 magnétons de Bohr por metal, enquanto que para a estrutura de cobalto, foram encontrados 3 magnétons de Bohr por metal. Isso implica que o magnetismo dos sistemas intermediários segue em suma a Lei de Hund de distribuição eletrônica, onde o Ferro, por possuir mais elétrons desemparelhados, possui também um maior momento magnético.

4.3- Estudo das estruturas finais obtidas experimentalmente

A seguinte seção possui como objetivo estudar as estruturas finais cujas coordenadas atômicas, bem como os parâmetros de rede foram obtidos experimentalmente. Em suma, existem quatro estruturas das quais será possível realizar essa análise, as estruturas nomeadas como CoFen e CoBy, e as estruturas nomeadas como ZnFen e ZnBy. Ao considerar as diferentes formas de solvatação disponíveis para cada sistema, as quatro estruturas derivam-se em muitas outras, que podem ou não afetar as propriedades dos sistemas. Para que se realizassem os cálculos foram mantidos os mesmos parâmetros para as quatro estruturas, sendo utilizado assim o funcional LDA, e permitindo a relaxação dos átomos de hidrogênio do sistema.

4.3.1- CoBY

A estrutura a base de bipyridina e cobalto apresenta duas distribuições de solventes originais, mas tendo em vista a grande magnitude das desordens posicionais e substitucionais, optou-se por considerar apenas uma distribuição de solvatação para o cálculo. Esta distribuição contém a presença de diversas moléculas de água, metanol e diclorometano ao longo da célula unitária, sem contar as moléculas de água centrais analisadas previamente na seção 4.1.2. O sistema pertence ao grupo de simetria $P 2_1 n$ (14) e considerando solventes, apresenta 532 átomos por célula unitária, com parâmetros de rede (em Å) $a=22.1743(8)$, $b=12.6718(3)$ e $c=23.2738(8)$ e ângulos $\alpha=90^\circ$, $\beta=115.809(4)^\circ$ e $\gamma=90^\circ$. Foram realizados cálculos analisando duas formas distintas da estrutura, obtendo resultados tanto em relação a estrutura sem nenhum solvente, que possui 464 átomos por célula unitária, quanto em relação a estrutura com solventes. Os resultados podem ser inferidos pelos gráficos abaixo:

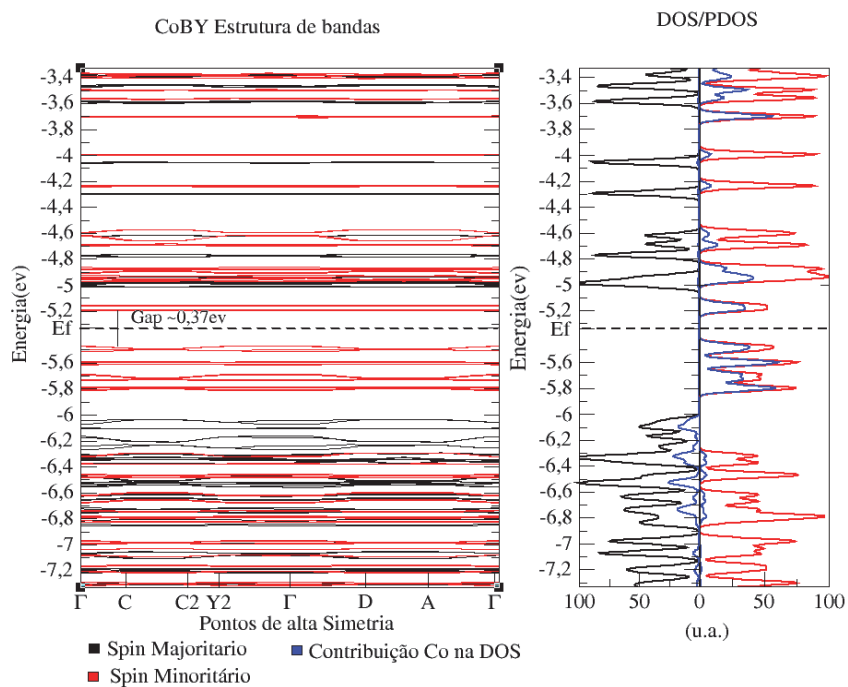


Figura 4.7: Estrutura de Bandas e DOS/PDOS da estrutura CoBY com solventes

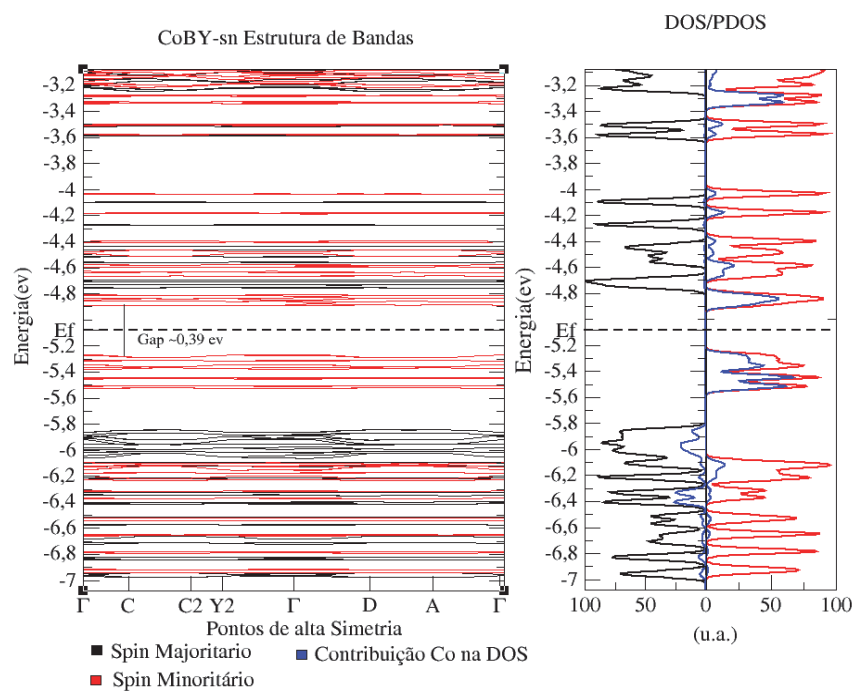


Figura 4.8: Estrutura de Bandas e PDOS da estrutura CoBY sem nenhum solvente (CoBY-sn)

As primeiras inflexões possíveis acerca desses resultados se referem a compreensão de que não existem diferenças muito acentuadas entre as duas formas da estrutura, indicando que a solvatação, nesse caso em específico, não interfere de maneira direta com as propriedades do sistema. Ambas as estruturas possuem uma distribuição das bandas e das densidades de estado projetadas similar, apresentando assim um gap de energia muito próximo.

É possível observar que na banda logo após ao nível de Fermi do gráfico 4.5, a banda de condução, apresenta uma maior concentração de densidade de estados se comparada a estrutura com solventes. Esse comportamento, embora discreto, pode indicar que a solvatação nesse caso pode estar dificultando a mobilidade dos portadores de carga, ao permitir menos estados localizados nessa banda. Em ambas as estruturas, as bandas de valência de condução recebem uma grande contribuição do átomo de cobalto, que se faz por meio do spin minoritário do sistema.

Por fim, em relação ao momento magnético do sistema, foram obtidos 24 magnétons de Bohr para o sistema, que possui 8 átomos de cobalto por célula unitária. Desse modo, considerando que similarmente aos cálculos moleculares, a maior parte da polarização de spin do sistema se localiza em torno dos metais centrais, infere-se que o sistema possui em torno de 3 magnétons de Bohr por metal na estrutura, indicando assim 3 elétrons desemparelhados na distribuição eletrônica do metal. Para conferir o número de elétrons desemparelhados, basta separar os dados referentes a contribuição da PDOS para um átomo de cobalto. Como o output do Siesta para a PDOS inclui as informações de todos os números quânticos do sistema, incluindo z , que se refere ao spin, bastou encontrar a diferença entre o número de elétrons com spin majoritário e minoritário para o átomo. Além disso, pela definição de pseudopotencial, é possível perceber que no cálculo das propriedades eletrônicas, os elétrons mais internos do sistema são desconsiderados, fazendo com que os elétrons levados em conta para a contribuição da densidade de estados estejam nas

camadas mais externas, o que corrobora com a afirmação de que os elétrons desemparelhados se encontram no subnível d de energia, respeitando a lei de Hund de distribuição eletrônica, assim como pode ser inferido pelos dados de saída do software.

4.3.2 CoFen

Similarmente a estrutura a base de bipyridina foram analisados os dados experimentais referentes a molécula a base de fenantrolina. A estrutura CoFen possui duas distribuições de solventes distintas. A primeira distribuição apresenta a presença tanto das moléculas de água centrais, quanto de moléculas de diclorometano e metanol ao longo da célula unitária, tendo assim 296 átomos por célula unitária, sendo nomeada como CoFenP1. Já a segunda distribuição difere em uma desordem substitucional entre as moléculas de diclorometano, que dão lugar nessa distribuição a moléculas de água, apresentando assim 288 átomos por célula unitária, nomeada como CoFenP2. Os parâmetros de rede são (em Å), $a=12.2985(2)$, $b=12.6617(3)$ e $c=20.2695(5)$, com ângulos $\alpha=90^\circ$, $\beta=92.388(5)^\circ$ e $\gamma=90^\circ$. O grupo de simetria apresentado pelo sistema também foi o grupo $P2_1n$ (14).

Além dessas duas distribuições obtidas experimentalmente foram feitos cálculos retirando também todos os solventes (CoFen-sn), com 246 átomos por célula unitária e um retirando todos os solventes, exceto o metanol. Os resultados podem ser inferidos pelos gráficos a seguir:

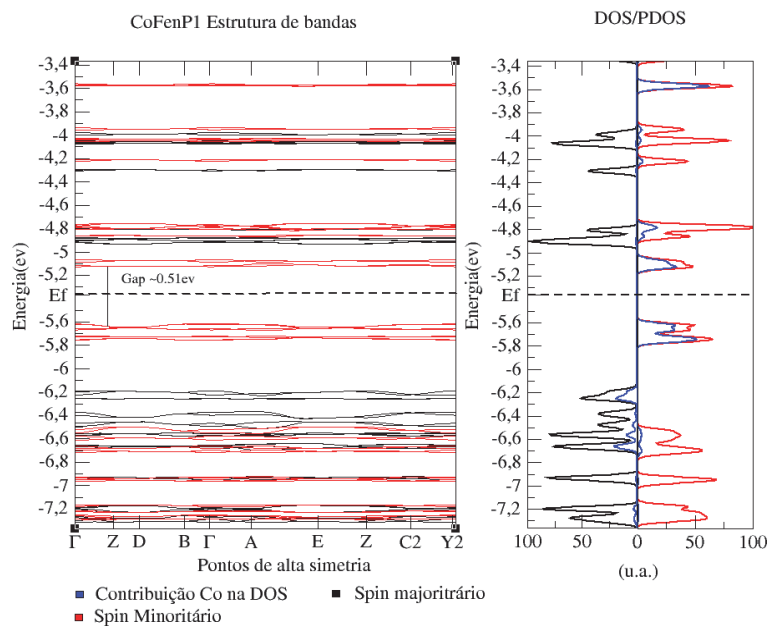


Figura 4.9: Estrutura de bandas e PDOS da estrutura CoFenP1 (primeira distribuição de solventes)

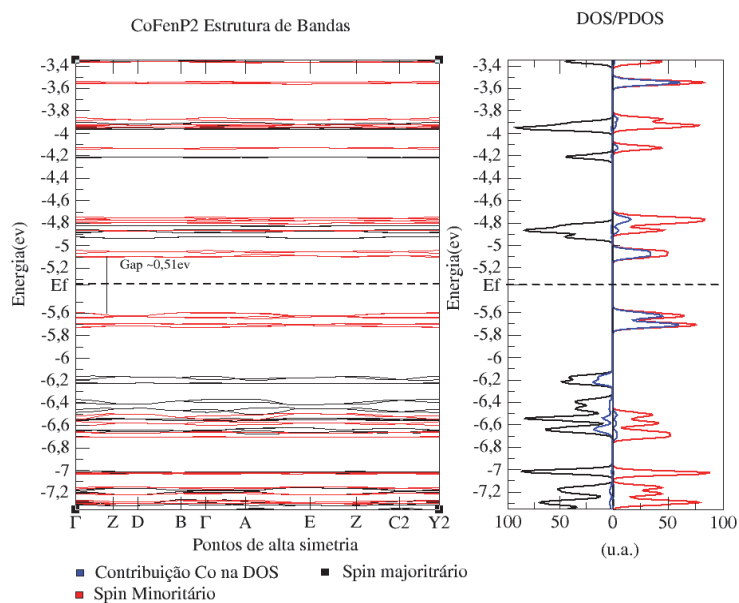


Figura 4.10: Estrutura de bandas e PDOS da estrutura CoFenP2

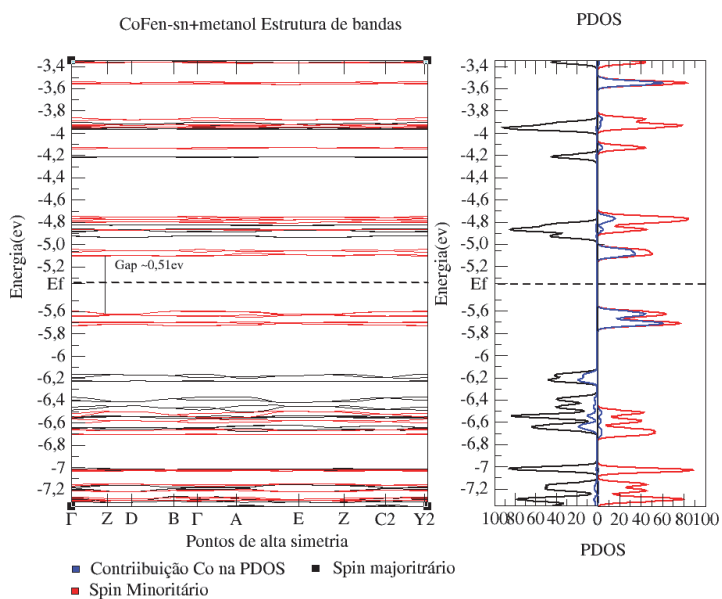


Figura 4.11: Estrutura de bandas e PDOS da estrutura CoFen-sn +metanol (considerando apenas o metanol)

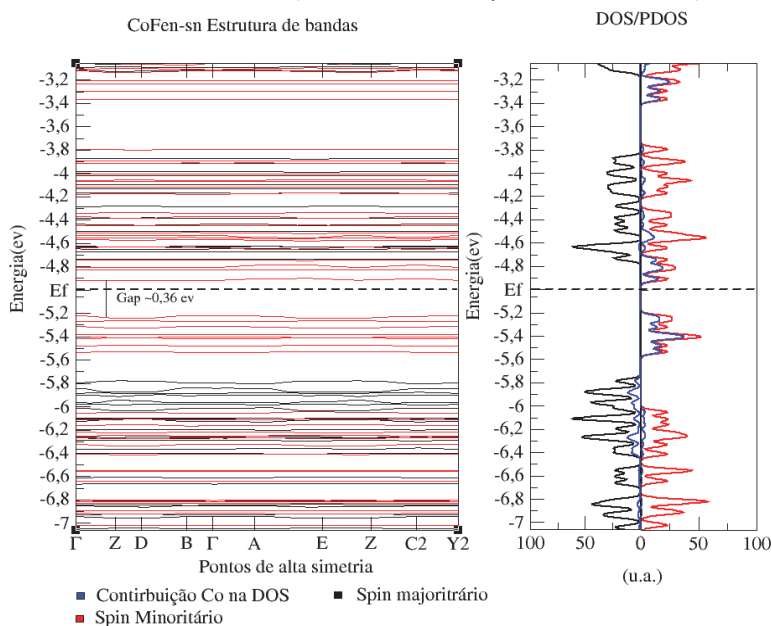


Figura 4.12: Estrutura de bandas e PDOS da estrutura CoFen-sn (Sem nenhum solvente)

A partir dos resultados é possível observar que para a estrutura de Cobalto e Fenantrolina, existem poucas diferenças entre as distribuições com a presença de solventes. É possível observar que para os gráficos das figuras 4.9-4.11 não houve grandes divergências em relação tanto a distribuição da densidade de estados, quanto a condutividade dos sistemas, que obtiveram um valor de 0,51 eV para o Gap de energia. Entretanto, gráfico 4.12, é possível inferir que a retirada total dos solventes na estrutura causa alterações importantes na distribuição dos estados do sistema, através do processo de hibridização. O processo de hibridização em um gráfico PDOS induz à conclusão de que, ao retirar todas as impurezas do sistema, mais orbitais atômicos contribuem para as possíveis faixas de energia que os elétrons poderiam ocupar. Isso se demonstra visualmente por um “atachamento” na PDOS, onde grandes concentrações de estados muito provavelmente pertencentes a orbitais específicos, se distribuem em mais faixas de energia, ocasionando também uma alteração no gráfico de estrutura de bandas. Essa alteração causa uma leve diminuição do Gap de energia, de 0,51 eV para 0,36 eV. Não ocorreram mudanças no comportamento magnético dos sistemas, apresentando 3 magnétons de Bohr por metal, com 3 elétrons desemparelhados em torno do átomo de Cobalto central.

É importante notar que, fundamentalmente, a presença de solventes contribui com o aumento da condutividade dos sistemas através da formação de Íons, tendo assim como um exemplo trivial desse processo, a dissolução de um sal qualquer em água, correndo a dissociação dos Cátions e Ânions. Entretanto, ao considerar os resultados obtidos nessa seção, é possível inferir que para as solvatações específicas, a retirada dos solventes atua diminuindo o Gap de energia em determinadas situações, evidenciando efeitos na distribuição eletrônica não triviais.

4.3.3- Comparação entre os ligantes das estruturas a base de Cobalto

Observando os gráficos 4.7 - 4.12 é possível apontar as diferenças e as semelhanças entre as estruturas a base de fenantrolina e bipyridina. No geral, o ligante bipyridina apresentou menores Gaps de energia se comparado a Fenantrolina, além de uma maior concentração de estados na faixa abordada nos gráficos. Além disso, comparando os gráficos 4.9 e 4.10, é possível afirmar que mesmo para uma solvatação similar, a bipyridina apresentou uma Hibridização de estados muito maior do que a estrutura de fenantrolina, indiciando uma maior liberdade dos elétrons na ocupação de orbitais de energias distintas. Enquanto na estrutura de bipyridina, a retirada dos solventes ocasionou num ínfimo aumento do gap de energia, para a estrutura de fenantrolina, a retirada de todos os solventes resultou em um efeito leve, mas considerável, da redução do gap de energia. Tendo em vista a similaridade, tanto do comportamento magnético dos sistemas, quanto das distâncias de ligação e a coordenação dos átomos de cobalto centrais, é possível afirmar que o sujeito responsável pelas diferenças na estrutura eletrônica foram os ligantes, expondo sua relevância para as propriedades gerais dos sistemas abordados.

4.3.4-ZnBY

Continuando a análise das estruturas obtidas experimentalmente é chegada a hora de analisar a estrutura a base de zinco e bipyridina. Essa estrutura apresenta em sua célula unitária 488 átomos, com parâmetros de rede (em Å) $a=27.2530(14)$, $b=11.263(3)$ e $c=19.0860(19)$, e ângulos $\alpha=90^\circ$, $\beta=125.4550(10)^\circ$ e $\gamma=90^\circ$, além de pertencer a um grupo de simetria diferente das demais, se localizando no grupo $C 2/c$ (15). Além disso, os dados cristalográficos não incluem a presença de solventes na célula unitária, exceto por uma molécula de água central. O funcional utilizado foi o funcional LDA, e os demais parâmetros de convergência foram mantidos iguais para os cálculos tanto da estrutura de Cobalto, quanto da estrutura de Zinco, permitindo uma comparação direta entre os resultados.

Naturalmente, o zinco possui uma tendência para não apresentar comportamento magnético. Isso ocorre, pois, a distribuição eletrônica do átomo de zinco termina com o subnível 3d totalmente ocupado por 10 elétrons. Ao considerar a lei de Hund de distribuição eletrônica, percebe-se que a distribuição dos elétrons nesse subnível não permite a existência de elétrons desemparelhados e, portanto, não permite também a existência de polarização de spin, culminando em um magnetismo intrínseco ao sistema de magnitude nula, o que pode ser inferido pelo gráfico a seguir:

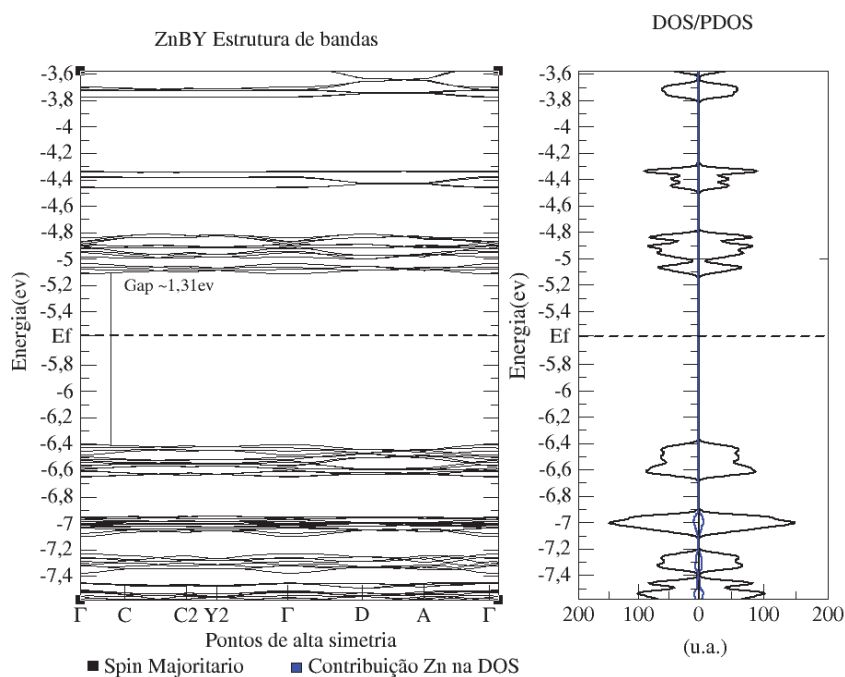


Figura 4.13: Estrutura de bandas e PDOS para a estrutura ZnBY

Como teorizado pela distribuição eletrônica do zinco, é possível notar que não existe distinção no gráfico espelhado na PDOS, revelando que no sistema não há polarização de spin, mesmo ao permitir polarização nos parâmetros do cálculo. Diferentemente das estruturas a base de cobalto, o zinco não possui contribuições muito significativas nas bandas de valência e de condução do sistema. Além disso, a estrutura de ZnBY possui um gap de energia significativamente maior do que a estrutura a base de cobalto, e pouca contribuição dos átomos de Zinco central para os estados localizados próximos ao nível de Fermi.

É possível também analisar a estrutura sem as moléculas de água centrais, como mostrado no gráfico a seguir:

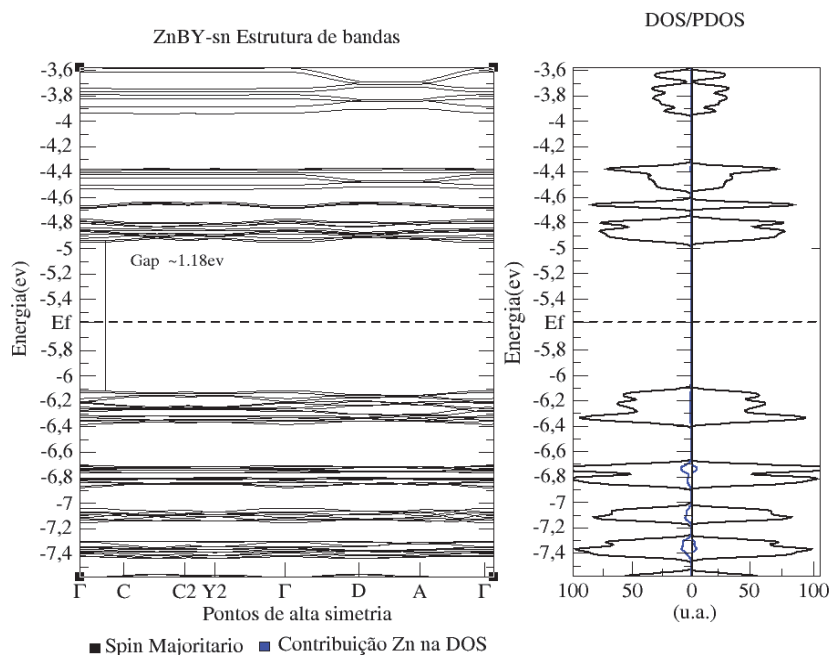


Figura 4.14: Estrutura de bandas e PDOS para a estrutura ZnBY-sn (Sem nenhum solvente)

Similarmente a estrutura de CoFen-sn, ao retirar a molécula de água central, percebe-se uma leve redução do gap de energia. Entretanto, não existem muitas diferenças na hibridização dos estados na DOS, próximo ao nível de Fermi, indicando que, no caso dessa estrutura, existem muitos estados concentrados em orbitais específicos, assim como ocorre para a estrutura CoBY-sn, indicando que o processo de retirada da molécula de água central não causa hibridização dos estados nas estruturas que possuem o ligante Bipyridina.

Quanto a distribuição de carga ao longo do sistema, é possível inferir que pelo fato de a estrutura não possuir momento magnético intrínseco, não é possível, através da diferença de densidade de spin (DRHO), representar a polarização de spin no Metal central por meio de uma isosuperfície, como realizado em subseções anteriores.

4.3.5- ZnFen

A estrutura de Zinco e Fenantrolina foi uma das estruturas que mais contribuiu para resultados significativos. Isso ocorre pois, diferentemente dos sistemas anteriores, a

solvatação desse sistema produziu diferenças tanto no magnetismo do sistema, quanto para a condutividade. Existem duas distribuições de solventes que serão analisadas, a primeira, denominada como PARTE 1 inclui a presença de moléculas de água centrais assim como moléculas de água ao longo da célula unitária, além de moléculas de diclorometano e metanol, sendo assim a distribuição com a maior aglomeração de solventes. Já a segunda distribuição não apresenta moléculas de água ao longo da célula unitária, apenas as centrais, além disso, se divide entre parte A e parte B, por conta de uma desordem substitucional entre as moléculas de diclorometano e metanol. A parte A possui uma proporção de uma molécula de diclorometano, para uma de metanol na célula unitária. Enquanto isso, a parte B possui apenas moléculas de diclorometano ao longo da célula unitária, onde parte delas ocupam as posições do metanol.

Essa estrutura pertence ao grupo de simetria $P 2_1/n$ (14), com parâmetros de rede, (em Å) $a=12.2806(3)$, $b=12.8198(3)$, $c=20.8863(6)$, e ângulos $\alpha=90^\circ$, $\beta=92.480(2)^\circ$ e $\gamma=90^\circ$. Vale ressaltar que a distribuição de solventes nas partes (A) e (B), se assemelham muito com as distribuições de solvente para as estruturas a base de cobalto abordadas previamente. Entretanto, existe uma diferença significativa em sua distribuição ao longo da célula unitária, onde, para a estrutura de ZnFen, em todas as suas distribuições de solventes, as moléculas se encontram muito menos espalhadas do que nas demais estruturas, dando uma característica única a esse sistema. Primeiramente, se faz importante determinar a estrutura de bandas, DOS e PDOS para um sistema sem solvatação a fim de comparar com as demais configurações. Os resultados podem ser observados abaixo:

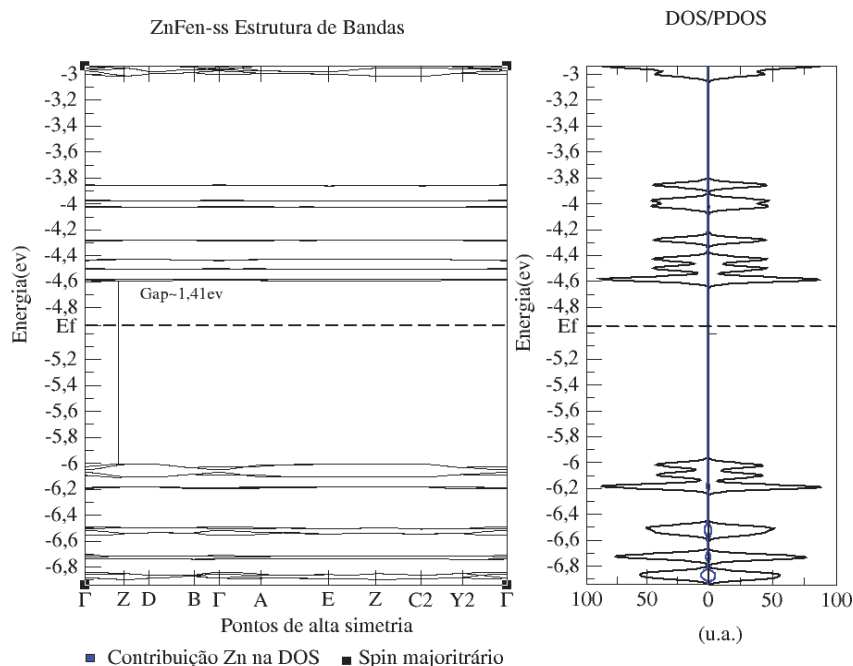


Figura 4.15: Estrutura de bandas e PDOS da estrutura ZnFen-ss (Apenas com as moléculas de água centrais, sem demais solventes)

Algumas informações importantes podem ser inferidas do gráfico 4.15, e elas serão muito úteis para compreender como o sistema pode apresentar mudanças nas propriedades eletrônicas a partir do ambiente de impurezas no qual está submetido. A primeira observação que pode ser apontada trata da baixa hibridização dos estados na PDOS, com picos muito específicos na densidade de estados, sendo os picos próximos do nível de Fermi, formados pela contribuição apenas de outras espécies atômicas, e não dos átomos centrais de zinco, indicados pela cor azul no gráfico. Outro ponto de interesse diz respeito ao gap de energia, que apresenta um valor comparativamente alto em relação as estruturas abordadas, em torno de 1,41 eV. Finalmente, é possível inferir que não há polarização de Spin no sistema, tendo em vista que não há distinção dos spins nas densidades de estados da DOS.

Levando em consideração as estruturas na segunda distribuição de solventes, é

possível analisar as diferenças entre a parte A e a parte B de forma similar ao que foi realizado para todas as estruturas até agora. Vale ressaltar que, a segunda distribuição possui dados muito mais próximos ao que foi encontrado experimentalmente. Isso ocorre pois a densidade de solventes apresentadas na PARTE 1 muito provavelmente não se repete igualmente para todas as células distribuídas espacialmente. Para levar isso em consideração, seria preciso trabalhar a partir de uma supercélula muito maior, considerando essas irregularidades a fim de uma repetição do espaço recíproco que se aproximasse ao observado experimentalmente, processo que seria muito mais custoso computacionalmente. Por esse motivo, as partes A e B podem ser consideradas mais bem caracterizadas do que a PARTE1, principalmente porque excluem as moléculas de águaespalhadas, considerando apenas as moléculas de metanol e diclorometano. Os resultados para as Partes A e B podem ser expressas nos gráficos abaixo:

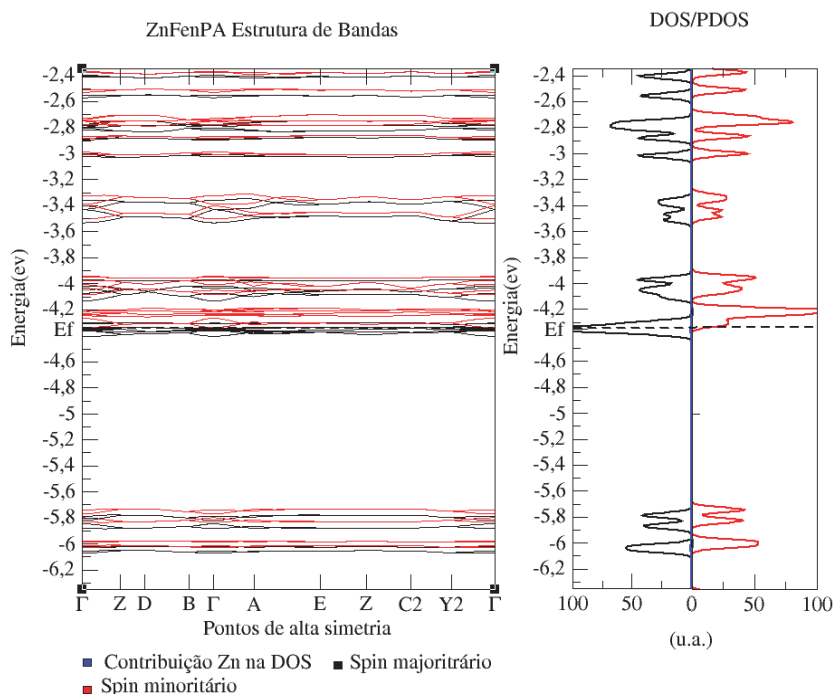


Figura 4.16: Estrutura de bandas e PDOS da estrutura ZnFenPA (contendo moléculas de diclorometano e metanol)

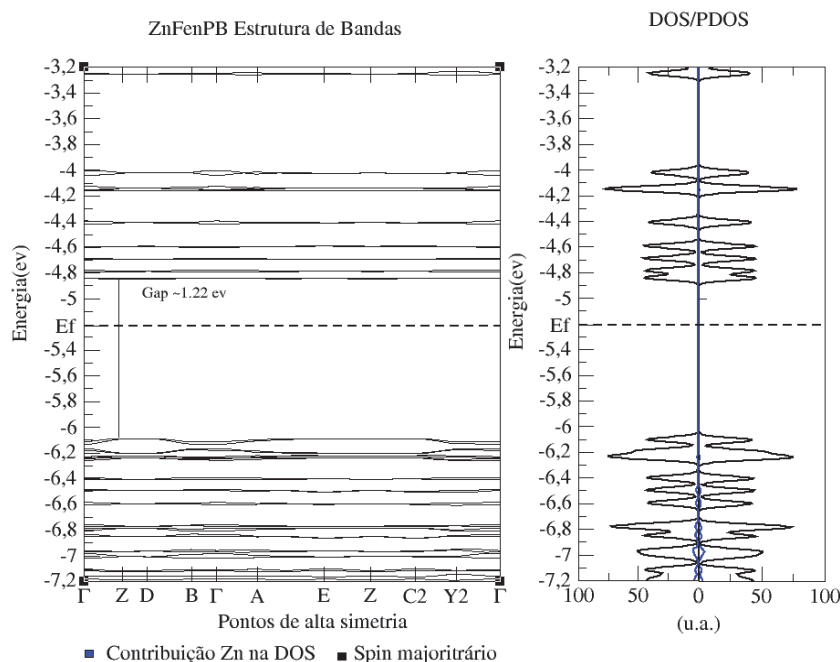


Figura 4.17 : Estrutura de bandas e PDOS da estrutura ZnFenPB (contendo moléculas de diclorometano)

Comparando os gráficos 4.16 e 4.17 é possível perceber que a combinação de solventes da parte A provoca grandes alterações na condutividade do sistema, enquanto a combinação da parte B, não. A partir disso pode-se observar um deslocamento do nível de Fermi entre as duas solvatações, que por sua vez faz com que as bandas de valência e de condução não possuam um gap de energia. Outro ponto de suma importância que pode ser destacado é o comportamento magnético do sistema. Enquanto que na parte (B), o sistema continua sem polarização de spin, assim como apontado pelo resultado sem solventes, a parte (A), curiosamente, passa a ter momento magnético intrínseco, o que pode ser denotado no gráfico 4.16, pela separação entre Spin minoritário, em vermelho, e Spin majoritário, em preto. A fim de compreender o papel dos solventes na alteração do magnetismo do sistema, é possível, como feito anteriormente, realizar o traçado de uma isosuperfície que represente a diferença de densidade de carga para diferentes spins:

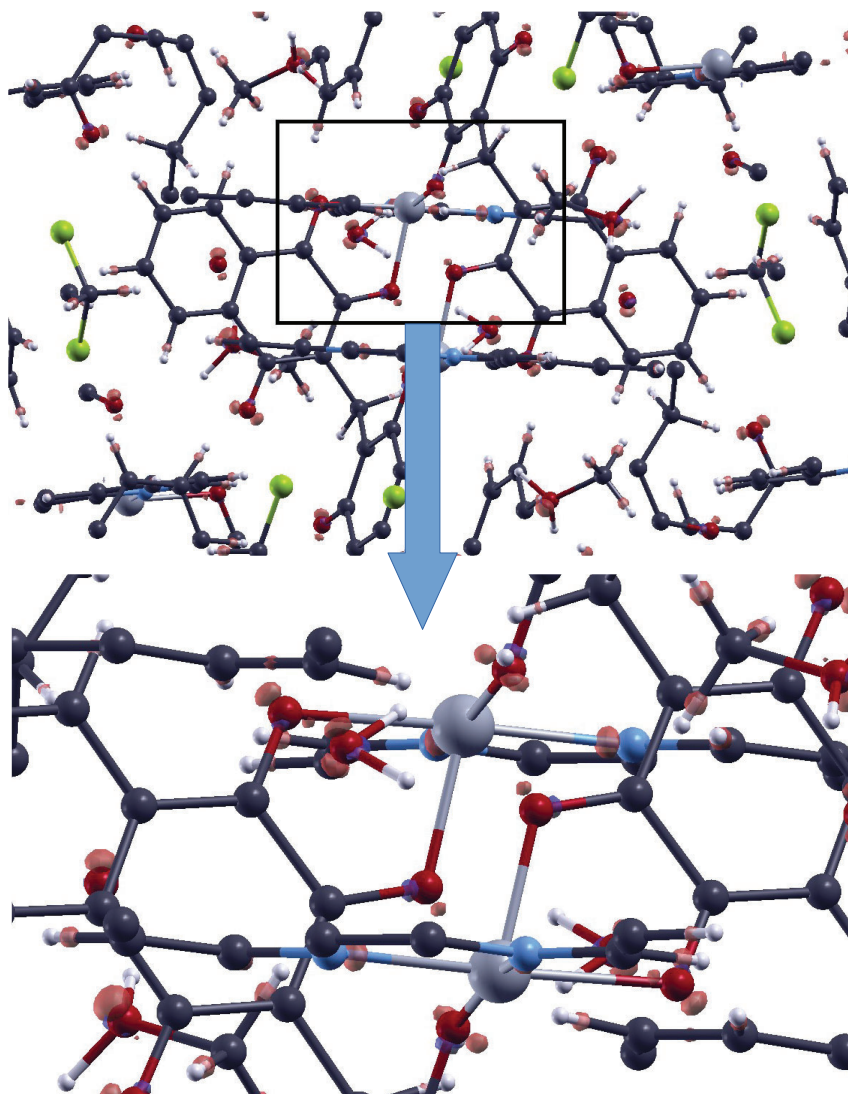


Figura 4.18: Distribuição da Densidade de carga para a estrutura ZnFenPA em torno de uma isosuperfície de valor 0.045 e/Bohr^3

Analisando a imagem é possível observar que, ao contrário do que ocorre com as demais estruturas que apresentaram momento magnético até agora, a concentração da polarização de spin do sistema não se apresenta em volta do metal central. Assim como especulado no início dessa subseção, o zinco, por apresentar orbitais totalmente preenchidos, tem dificuldade para apresentar elétrons desemparelhados, e, portanto, para contribuir com o momento magnético do sistema.

Isso pode ser observado também nos gráficos de PDOS, onde, para as estruturas de zinco, não há contribuição significativa do metal próximo ao nível de Fermi, tanto para os estados responsáveis pelas bandas de condução, quanto para os estados respectivos às bandas de valência. Enquanto isso, para os demais metais, é explícita a contribuição dos orbitais dos metais na estrutura de bandas e na PDOS para a existência dos comportamentos magnético, sendo eles responsáveis pela polarização do sistema.

Outro ponto que é passível de discussão é que, se os átomos de zinco não contribuem para esse fenômeno, outras partes da estrutura devem contribuir. Levando em conta a imagem 4.20, é possível observar que a diferença de densidade de carga se distribui em torno dos ligantes e dos solventes, com uma concentração de carga mais expressiva nas moléculas de metanol.

4.4 Substituindo os metais centrais por outros metais de transição

Tomando como ponto de partida o grande número de propriedades eletrônicas importantes que podem ser extraídas de compostos pertencentes a classe das estruturas experimentais estudadas nesse documento, é possível explorar ainda mais a relação dessas mesmas estruturas com outros metais da mesma família. Tendo em vista que diversos outros metais de transição também foram citados na literatura como possíveis tautômeros de valência, o estudo desses outros metais substituídos nas estruturas do presente trabalho se justifica. Apesar de não existirem dados experimentais sobre a caracterização e síntese dos novos sistemas a serem analisados nessa seção, serão utilizadas as mesmas estruturas experimentais a base de zinco e cobalto, assim como os seus respectivos ligantes, para a substituição do metal central, tornando esse estudo, mesmo que somente teórico, bem próximo a possibilidade de uma síntese e caracterização experimental, caso sejam encontradas propriedades de interesse.

Como previamente abordado na motivação do presente projeto, vários metais têm sido descritos no fenômeno da tautomeria de valência nos compostos de coordenação. Entre eles, serão analisadas as estruturas substituídas de níquel, ferro, manganês, cromo e cobre. Como método, foram escolhidas as estruturas a base de zinco para que se realizem as seguintes substituições. Essa escolha se baseia no fato de que a estrutura de zinco e bipyridina não apresenta desordem em relação a solvatação e as posições atômicas, facilitando os cálculos teóricos, e propiciando um estudo menos voltado às impurezas do sistema, obtendo assim uma análise mais fundamental da relação do metal central e do ligante. Entretanto, por outra perspectiva, a escolha da estrutura de zinco e fenantrolina fez-se pelo motivo oposto, tendo em vista que esse sistema apresentou diferentes propriedades em relação a diferentes solvatações, propriedades estas que podem ser ainda mais explícitas para metais de transição com uma distribuição eletrônica que permita mais facilmente a presença de elétrons desemparelhados nos metais, ao contrário do zinco. Desse modo, mantendo parâmetros similares foram realizados cálculos *ab initio* a fim de determinar a estrutura eletrônica e comportamento magnético dos seguintes sistemas e compará-los em diferentes configurações, incluindo a otimização das coordenadas atômicas no processo de relaxação.

4.4.1 Cobre

O átomo de cobre possui uma distribuição eletrônica que induz a presença de um elétron desemparelhado através da regra de Hund. Para realizar os cálculos, optou-se por utilizar do funcional GGA. O primeiro cálculo realizado foi feito utilizando da distribuição de solventes da estrutura ZnFenP1, gerando a nova estrutura CuFenP1, que conta com a presença de moléculas de água centrais e espalhadas pela estrutura, além das moléculas de metanol e diclorometano, mantendo todas as coordenadas fixas, exceto as dos átomos de Hidrogênio. Como resultado, obteve-se um sistema condutor, e cujo momento magnético

total do sistema foi igual a 4 magnétons de Bohr por célula unitária. Após esse processo, utilizando da solvatação presente na estrutura ZnFenPA, gerando agora a estrutura denominada como CuFenPA, foi obtido um resultado similar para o Gap de energia, mas um resultado diferente para o momento magnético total do sistema, que obteve 1,6 magnétons de Bohr, implicando interações de Spin mais complexas ao sistema. O cálculo foi refeito a partir de parâmetros de convergência mais exigentes, e obteve-se o mesmo resultado para o comportamento magnético, excluindo a possibilidade de um erro de convergência.

Já substituindo o Cobre na estrutura ZnFenPB, originando CuFenPB, foram obtidos resultados diferentes em relação ao gap de energia, que ficou em torno de 1,02 ev, enquanto o magnetismo total do sistema continuou apresentando 4 magnétons de Bohr ao todo. Tendo em vista as disparidades de resultado devidos aos valores de Gap de energia, foram feitas análises utilizando também do sistema a base de cobalto e fenantrolina, incluindo sua solvatação específica, e, ao substituir os átomos de cobalto, por átomos de cobre revelaram-se resultados similares, com um gap de energia de aproximadamente 0,88 ev e um comportamento magnético similar a estrutura CuFenPB. Isso exemplifica o papel importante na determinação das propriedades eletrônicas do sistema a partir dos estudos das impurezas, tendo em vista que essa é a única distinção relevante entre as estruturas.

Ainda sobre o ligante fenantrolina, foram feitos cálculos retirando todos os solventes (CuFen-sn) e os retirando parcialmente, mantendo as moléculas de água centrais, sendo esses divididos em um cálculo fixo (CuFen-ss) e um relaxado (CuFen-ss-relax), permitindo que todas as coordenadas atômicas se otimizassem. Não houve distinções relevantes no gráfico de estrutura de bandas e na DOS/PDOS ao comparar a estrutura com retirada parcial dos solventes e a estrutura sem nenhum solvente, com ambas apresentando o mesmo comportamento magnético, de 4 magnétons de Bohr no total e um gap de energia em torno de 0,88 ev. Entretanto, é possível notar algumas diferenças na distribuição de densidades de estado entre as estruturas fixas e relaxadas, como observável no gráfico abaixo:

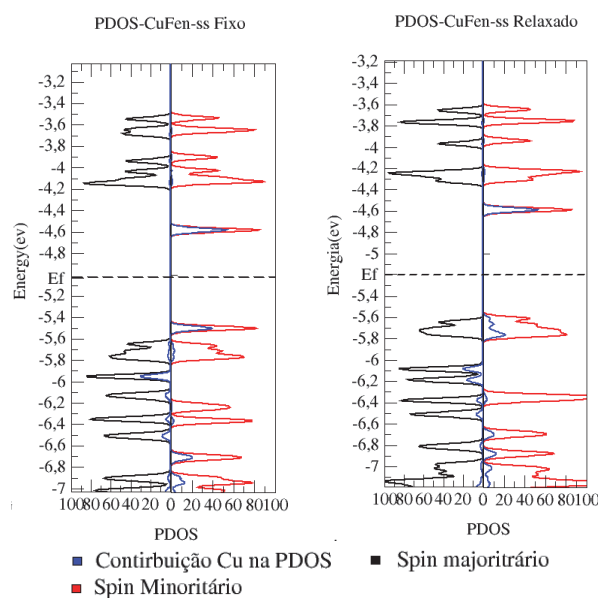


Figura 4.19: Distribuição da densidade de estados projetada para a estrutura CuFen-ss

No gráfico, é possível notar que, ao permitir o relaxamento da estrutura, assim como das distâncias de ligação, ocorre uma mudança na distribuição da densidade de Estados. É possível perceber que a densidade de estados concentrada na faixa de $-5,5$ eV no gráfico com as coordenadas fixas, se hibridiza no gráfico para as coordenadas relaxadas, tendo assim, tanto as contribuições do Cobre, quanto do restante da estrutura, sendo distribuídas em torno da faixa entre $-5,6$ eV e $-5,8$ eV. Esse processo pode ser explicado levando em conta que, ao permitir a relaxação do sistema, mais estados de energias distintas são permitidos, evitando que os estados se concentrem apenas em faixas específicas.

Em relação ao ligante bipyridina, a estrutura não apresentou disparidades muito grandes em relação a remoção parcial ou total dos solventes. Para a estrutura CuBY-ss (mantendo as moléculas de água centrais), obteve-se um gap de energia de aproximadamente $0,89$ eV, enquanto para a estrutura CuBY-sn (retirada total dos solventes), obteve-se um Gap de energia em torno de $0,83$ eV, com ambas apresentando momento magnético total de $4,0$ magnétons de Bohr. Os gráficos PDOS de ambas as estruturas

também não apresentaram diferenças significativas, diferentemente do sistema CoBY, em que, por exemplo, a retirada das moléculas de água centrais implica em uma grande hibridização dos estados.

4.4.2 Níquel

Similarmente ao processo realizado na última subseção para o cobre, realizaram-se cálculos substituindo os átomos de zinco nas estruturas experimentais por átomos de níquel, utilizando do funcional GGA-PBE e permitindo a relaxação das coordenadas atômicas. A distribuição eletrônica desse átomo possui o subnível 3d parcialmente ocupado, com a presença de dois elétrons desemparelhados. Os primeiros resultados que podem ser inferidos desses novos sistemas a base de níquel podem ser mostrados nos gráficos abaixo, que ilustram a estrutura de bandas e PDOS das estruturas NiFenP1(que conta com a maior concentração de solventes por célula unitária), e NiFen-sn(retirada total dos solventes).

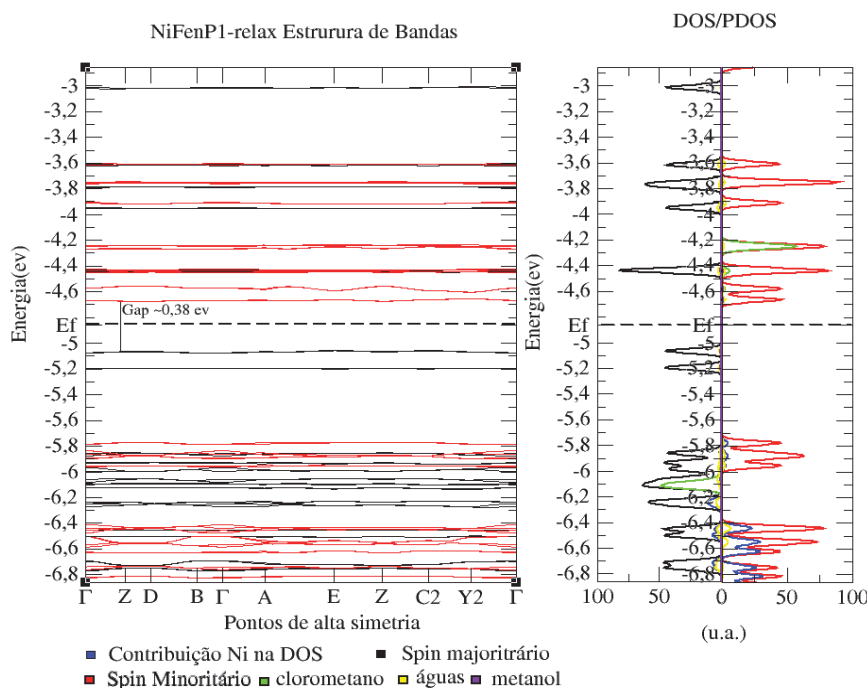


Figura4.20: Estrutura de Bandas e DOS/PDOS da estrutura NiFenP1-relax

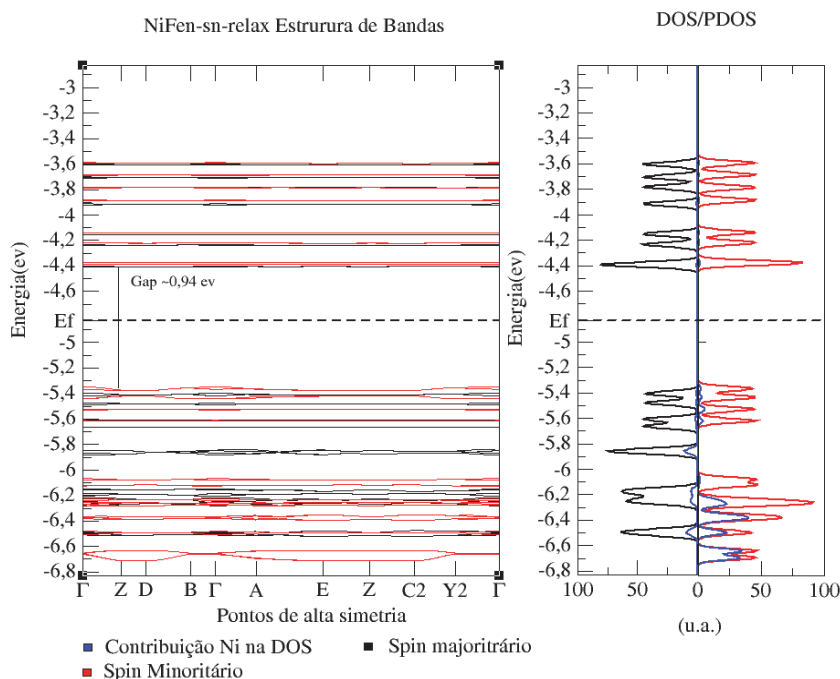


Figura 4.21: Estrutura de Bandas e PDOS da estrutura NiFe-sn-relax

Analisando o gráfico 4.16 é possível observar algumas propriedades importantes do sistema em relação a presença das impurezas. Nessa perspectiva, devido a alteração da estrutura de bandas, e conseqüentemente, da concentração da densidade de estados próxima ao nível de Fermi pela presença de solventes no sistema, a primeira hipótese era de que os solventes contribuíssem diretamente nas bandas de interesse que diziam respeito ao gap de energia do sistema. Entretanto, como pode ser visto pela legenda do gráfico, pelas cores verde, amarelo e magenta, os solventes não contribuem para as bandas de valência e condução, assim como seus respectivos estados, de uma forma tão pronunciada que justifique a magnitude das alterações no gráfico DOS/PDOS, embora hajam bandas específicas referentes a estados pertencentes as moléculas de clorometano. Assim, a influência das impurezas se dá através de interações mais complexas, incluindo o deslocamento das bandas e uma distribuição diferente dos estados eletrônicos, especialmente em níveis mais profundos, alterando também a distribuição dos estados associados aos ligantes.

Considerando o gráfico 4.21, cujo sistema não possui impurezas, é possível notar que existem estados muito bem definidos na PDOS, e que assim, a polarização de Spin do sistema se dá em bandas de menor energia, quando comparadas ao gráfico 4.20. Além do processo de Hibridização dos estados que pode ser inferido nessa comparação, percebe-se também uma contribuição das moléculas de clorometano para a polarização de spin total do sistema, o que implica que tais moléculas possuem momento magnético próprio, além de ser possível concluir que parte da polarização de spin localizada nos ligantes também se torna mais pronunciada na presença das impurezas. Essas inferências podem ser comprovadas pelo fato de que, o sistema NiFenP1 possui um magnetismo total de 16 magnétons de Bohr, o que resulta em 4 magnétons de Bohr por átomo de níquel, enquanto que o sistema NiFen-sn possui 8 magnétons de Bohr no total, resultando em apenas 2 magnétons de Bohr por átomo de níquel, explicitando que a presença de solventes provoca um aumento da polarização de spin total. Para uma melhor visualização do sistema, é possível, utilizando de uma isosuperfície de mesmo valor, representar as diferenças entre a densidade de carga entre Spins (DRHO), como explicitado pelas imagens abaixo:

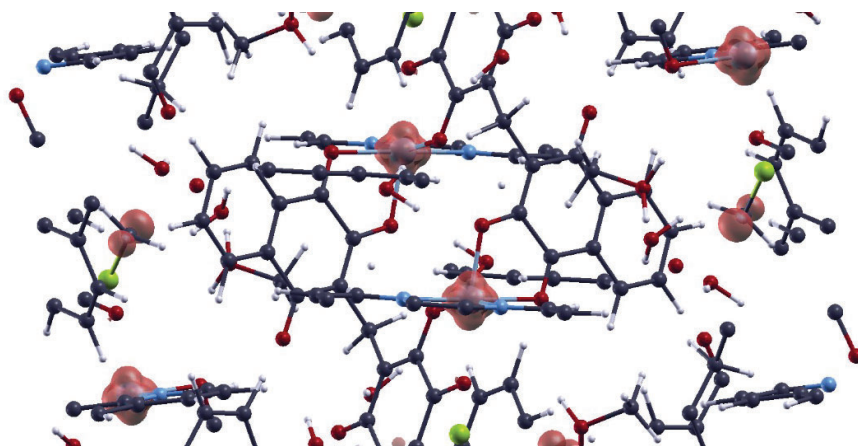


Figura 4.22: Representação da distribuição da diferença de densidade de carga por spin (DRHO) por célula unitária do sistema NiFenP1 para uma isosuperfície de valor 0.045 e/Bohr^3

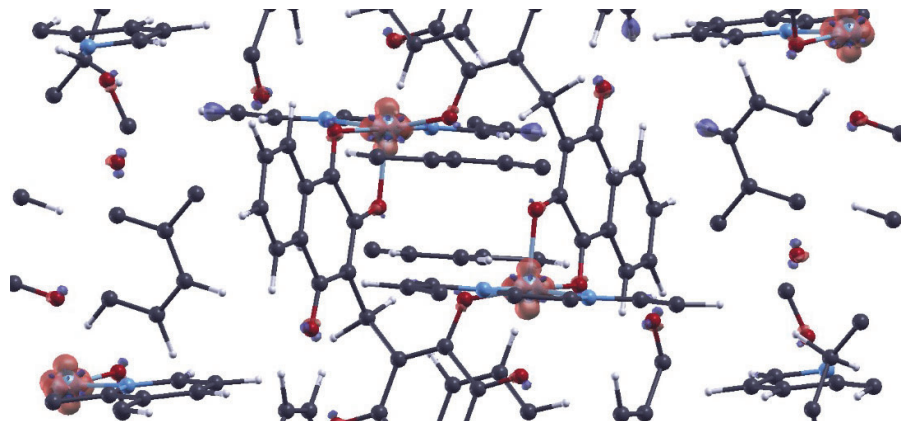


Figura 4.23: Representação da distribuição da diferença da densidade de carga por spin (DRHO) por célula unitária do sistema NiFen-sn (sem nenhum solvente) para uma isosuperfície de valor 0.045 e/Bohr^3

Ainda sobre o sistema com a fenantrolina, foram feitas mais duas análises que levavam em conta o sistema relaxado e o sistema fixo, com somente as moléculas de água centrais. Para a estrutura NiFen-ss-Fixo obteve-se um gap de energia em torno de 1,36 eV, enquanto para a estrutura NiFen-ss-Relax, o gap se apresentou em torno de 1,19 eV, sem diferenças substanciais na distribuição da densidade de estados e no comportamento magnético do sistema, com 8 magnétons de Bohr no total, sendo essa polarização de Spin concentrada em torno dos metais centrais e suas respectivas ligações.

Sobre o ligante bipyridina, foram realizados cálculos sem nenhum solvente, originando o sistema NiBY-sn, e cálculos considerando também as moléculas de água centrais, mantendo as coordenadas fixas, e também as relaxando, obtendo os sistemas NiBY-ss-Fixo e NiBY-ss-Relax. O sistema NiBY-sn apresentou um gap de 1,06 eV, o sistema NiBY-ss-Fixo apresentou um Gap de 1,16 eV e por fim, o sistema relaxado apresentou um Gap de 1,05 eV. Todos os três sistemas apresentaram comportamento magnético igual, com 8 magnétons de Bohr no total, sendo esses localizados em torno dos átomos de metal centrais e suas ligações.

Considerando as distinções entre os ligantes, é possível que se faça uma comparação entre a distribuição da densidade de estados projetada por spin e a estrutura

de bandas entre as estruturas NiBY-ss-relax e NiFen-ss-relax, que pode ser observada nos gráficos abaixo:

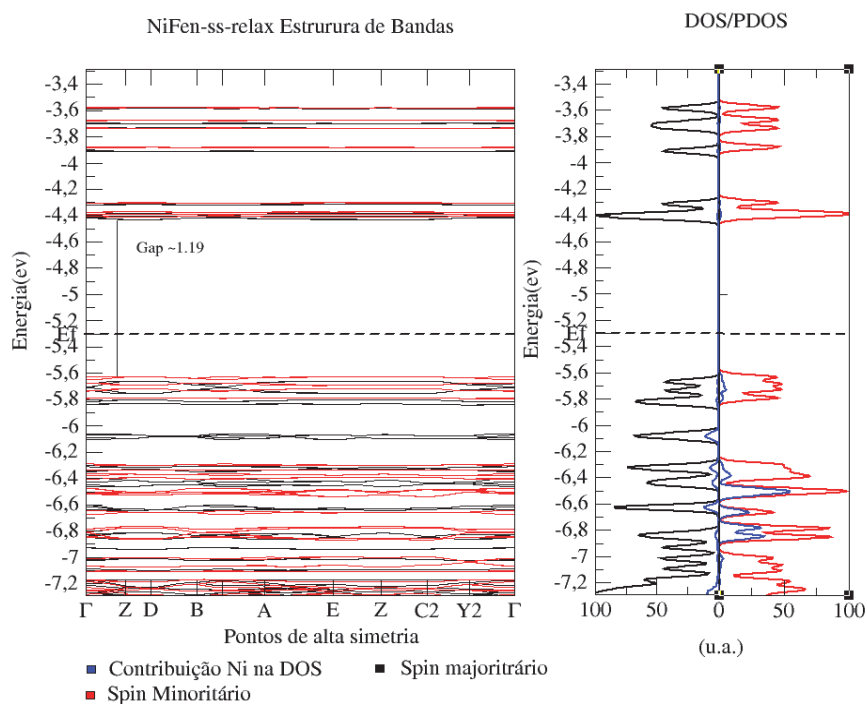


Figura 4.24: DOS/PDOS e estrutura de bandas da estrutura NiFen-ss-relax

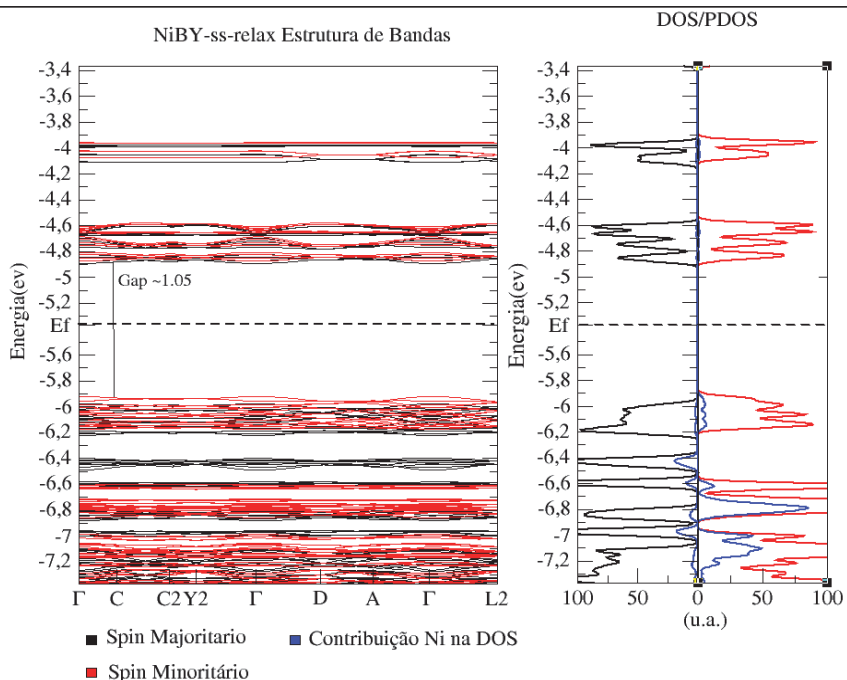


Figura 4.25: PDOS e estrutura de bandas da estrutura NiBY-ss-relax

Analisando os gráficos 4.24 e 4.25 é possível perceber algumas diferenças, dentre elas, a estrutura de bipiridina acaba apresentando uma maior densidade de estados quando comparada a estrutura de fenantrolina, estados esses, responsáveis pelas bandas abaixo do Nível de Fermi, que são os que mais contribuem para a polarização de spin total do sistema. Em ambas as estruturas a contribuição do níquel se dá principalmente por meio do Spin minoritário do sistema, que se apresenta juntamente com picos referentes a contribuições dos ligantes.

Outro estudo que foi possível de ser realizado diz respeito a uma distribuição mais realista de solventes no espaço recíproco. No contexto da presente dissertação se faz necessário levar em conta que nem todas as células unitárias apresentaram solventes, sendo os resultados aqui apresentados os extremos nos quais todas as células apresentaram ou não solventes. Dessa perspectiva, foi criada uma supercélula, que possui em sua composição duas células unitárias, uma delas na configuração NiFenPA e outra na NiFen-ss(apenas com as moléculas de água centrais), levando assim a uma concentração de solventes em torno de

50 % menor. Para isso, foi realizado um cálculo, permitindo apenas a otimização dos átomos de hidrogênio, devido ao grande custo computacional, ainda no funcional GGA-PBE para essa supercélula. Foram obtidos um total de 20 magnétons de Bohr para o momento de dipolo magnético do sistema. A imagem representa alguns dos resultados encontrados:

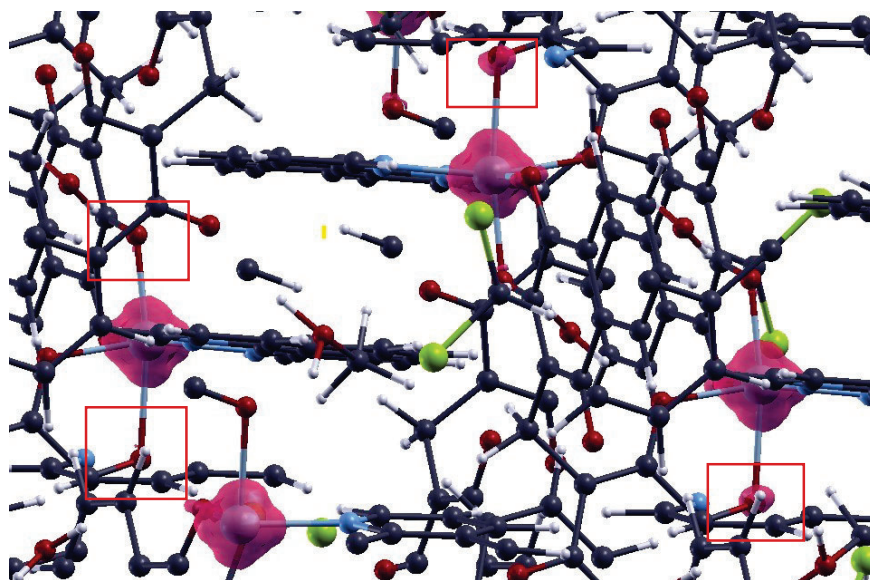


Figura 4.26: Representação da diferença da densidade de carga por spin(DRHO) da supercélula do sistema NiFe com distribuição de solventes em torno de 50%, para uma isosuperfície de 0.025 e/Bohr^3 .

Na imagem, representada no encontro entre as duas células unitárias, é possível notar na direita da imagem, a presença de átomos de Cloro, na cor verde, indicando a célula que possui solventes em sua constituição. Observando a isosuperfície, representada pela cor roxa, é possível notar uma discreta concentração de densidade de carga em ligações Ni-O, que ocorre para os dois átomos de Níquel da direita, mas não ocorre para os da esquerda, que são indicados pelos retângulos em vermelho. É possível dizer assim que os átomos a esquerda possuem um Spin mais localizado, enquanto que para os da direita, a nova densidade de carga sugere uma transferência de carga e spin, referente a uma possível mudança nos estados de oxidação, tanto parcialmente nos ligantes, quanto nos átomos de Níquel.

Levando em consideração que o momento de dipolo magnético para o sistema de Níquel e Fenantrolina sem solventes, calculado separadamente, leva a 2 magnétons de Bohr por átomo de Níquel, e o sistema da supercélula apresenta 8 átomos de Níquel, se a presença dos solventes não alterassem a carga desemparelhada em torno do átomo de Níquel central, esperava-se um momento de dipolo em torno de 16 magnétons de Bohr. Entretanto, o valor de 20 magnétons de Bohr, juntamente a nova carga desemparelhada em torno das ligações Ni-O indica que, para os quatro átomos de Níquel, da célula solvatada, há uma redistribuição eletrônica que gera um maior número de elétrons desemparelhados. Isso indica que o efeito dos solventes se dá de forma local, tendo em vista que as células que o possuem, apresentarão esse comportamento. Esse é um resultado importante, que dá uma maior correspondência a representação real do sólido.

4.4.3 Ferro

As estruturas substituídas de Ferro que serão analisadas nessa subseção possuem uma condição distinta das demais. Essa condição diz respeito ao fato de que, pelas vias de síntese dos sistemas finais a base de zinco e cobalto, há uma maior possibilidade da síntese e caracterização experimental das estruturas finais de ferro, tendo em vista que já existem resultados analisados previamente na subseção 4.2.2, para a estrutura intermediária denominada como FeINTER, que toma um caminho químico similar as demais. Sendo assim, em termos de fidelidade em relação a um posterior dado fornecido experimentalmente, ao permitir que as distâncias atômicas se otimizem, através do uso da DFT, é possível encontrar distâncias de ligação próximas ao que seria obtido pela síntese direta do composto, assim como as propriedades eletrônicas e magnéticas que o composto apresentaria. Para que se realizassem os cálculos foram mantidos os parâmetros utilizados para as estruturas a base de cobre e níquel.

O ferro possui uma distribuição eletrônica com quatro elétrons desemparelhados. Como todos os sistemas respeitam, exceto em casos de solvatações específicas, a lei de Hund de distribuição eletrônica em relação ao número de elétrons desemparelhados no metal, esperava-se um momento magnético de cerca de 4 magnétons de Bohr por metal na estrutura. Tomando como uma primeira análise a estrutura FeFen-ss-Relax, sem solventes além das moléculas de água centrais, obteve-se um resultado esperado para o magnetismo, com 16 magnétons de Bohr ao todo para o sistema, que possui por sua vez quatro átomos de ferro por célula unitária, e cuja polarização de cargas localiza-se também em torno dos átomos de metais centrais. Os resultados podem ser observados nos gráficos abaixo:

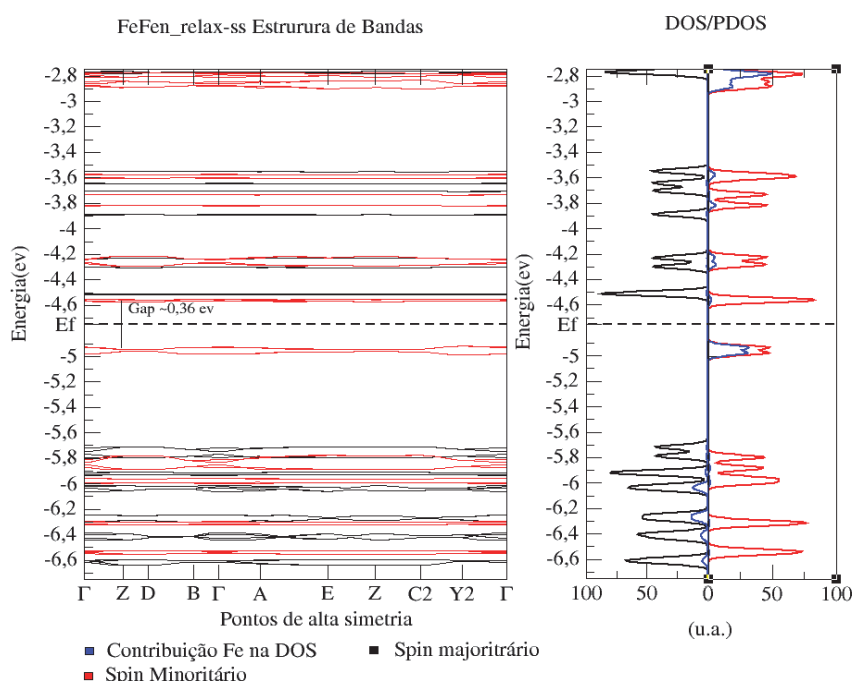


Figura 4.27: Estrutura de bandas e PDOS para a estrutura FeFen-ss-Relax

Além dos cálculos realizados para a estrutura relaxada, foi feito um cálculo para a estrutura mantendo as coordenadas fixas, obtendo uma distribuição de densidade de estados similar e um gap próximo, de 0,39 eV. Ainda sobre o ligante fenantrolina foram realizados cálculos para a estrutura substituída em diferentes solvatações presentes no sistema original a base de Zinco. Entre elas, destacam-se a estrutura FeFenPA e FeFenPB,

realizando assim uma análise bem similar a que foi feita na subseção 4.4.1 para o Cobre. Os resultados podem ser inferidos pelos gráficos abaixo:

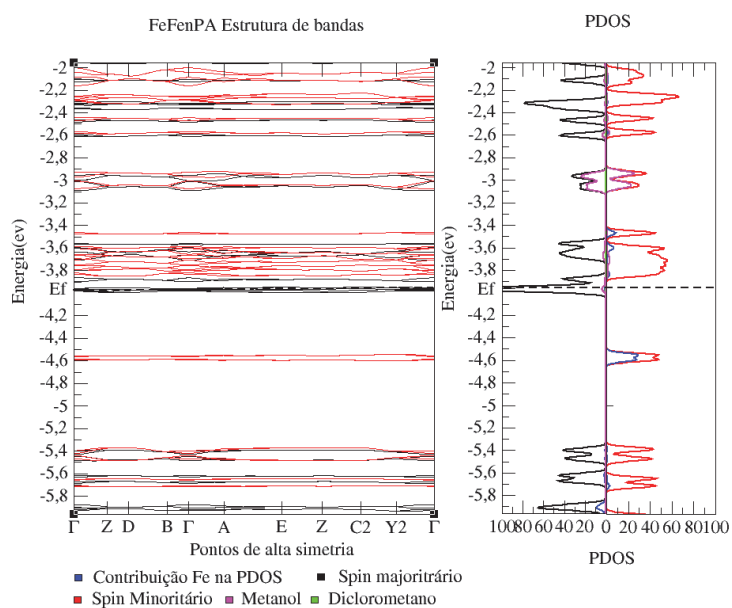


Figura 4.28: Estrutura de Bandas e DOS/PDOS da estrutura FeFenPA

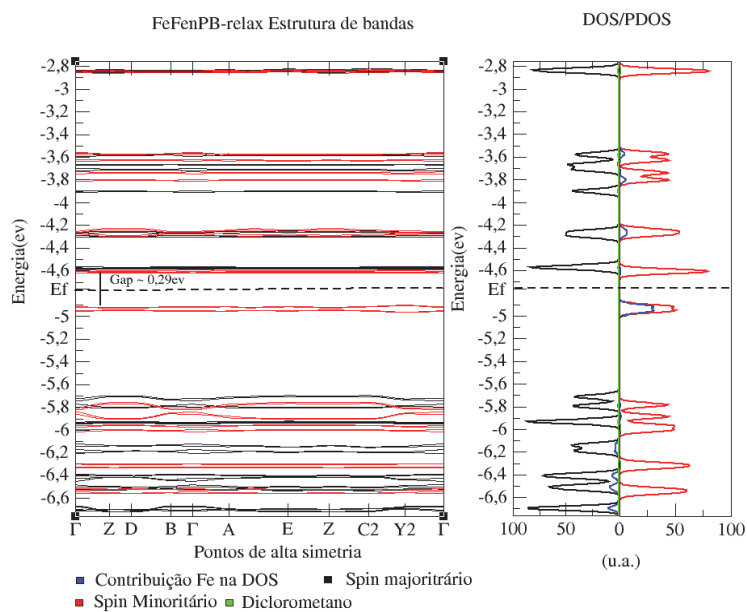


Figura 4.29: Estrutura de Bandas e DOS/PDOS da estrutura FeFenPB-relax

Similarmente a estrutura de cobre, o sistema FeFenPA possui alterações importantes na estrutura de bandas e na distribuição da densidade de estados se comparada ao gráfico 4.20. Essas alterações compreendem um conjunto que pode ser descrito através de alguns pontos importantes, entre eles, a superposição entre as bandas de valência e condução, uma concentração de estados no nível de Fermi devido aos ligantes muito grande, e a Hibridização dos estados em faixas de energias que antes apareciam desocupadas. Se faz importante notar que, o sistema FeFenPB, que difere apenas pela presença de moléculas de metanol em detrimento de algumas moléculas de diclorometano, não apresenta mudanças tão significativas quanto a estrutura FeFenPA. Isso se reflete também no momento magnético total do sistema, onde os sistemas FeFen-ss-Relax e o sistema FeFenPB, apresentaram um mesmo valor, de 16 magnétons de Bohr, enquanto a estrutura FeFenPA apresenta 20 magnétons de Bohr por célula unitária.

Esse comportamento corrobora com a tese de que não só as impurezas alteram as propriedades do sistema, como também o fazem de modo específico. Ao contrário do que observado para a estrutura de Níquel, substituída no sistema ZnFenP1, exemplificada pela figura 4.22, a solvatação da parte A não apresenta polarização de spin local nos solventes, mas sim, apenas nos átomos de metal centrais, o que pode inferir no número de elétrons desemparelhados no átomo de Ferro, e, portanto, em um possível rearranjo eletrônico a partir das impurezas. Essa alteração específica entre solvatações distintas, mas similares, podem ser exemplificadas pelas imagens a seguir, utilizando novamente de uma isosuperfície que represente a diferença de densidade de carga por spin (DRHO) ao longo da estrutura:

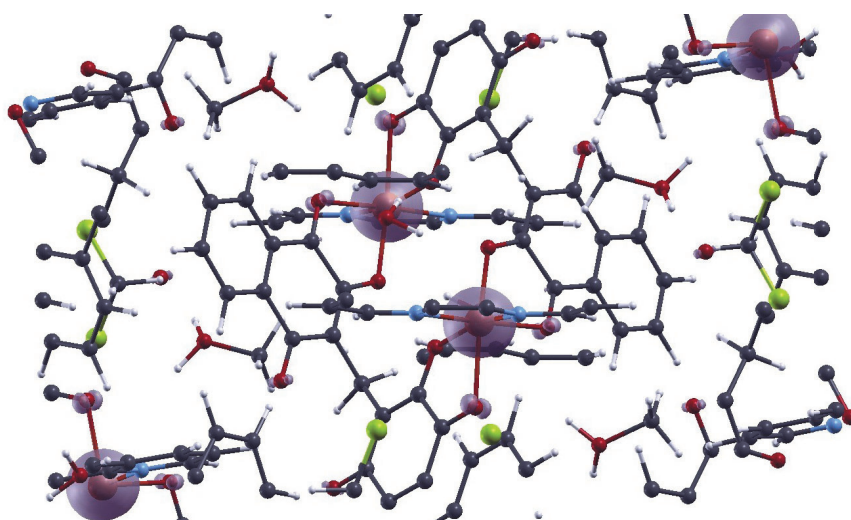


Figura 4.30: Distribuição da diferença da densidade de carga por spin (DRHO) para a estrutura FeFenPA para uma isosuperfície de 0.025 e/Bohr^3

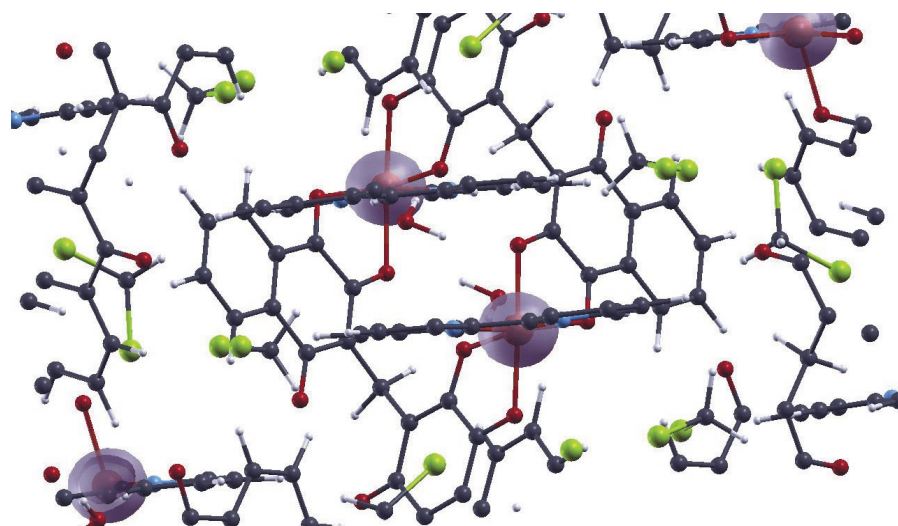


Figura 4.31: Distribuição da diferença de densidade de carga por spin (DRHO) para a estrutura FeFenPB para uma isosuperfície de 0.025 e/Bohr^3

Como é possível notar, através das imagens 4.30 e 4.31, apesar de ocorrer uma mudança substancial no momento magnético total do sistema, entre as diferentes solvatações, a distribuição da Isosuperfície na estrutura não sofre grandes alterações, sendo a nova quantidade de polarização por spin no sistema correspondente as ligações Fe-O, indicando a presença de uma leve polarização de carga que se distribui em direção aos átomos de Oxigênio.

Além dos cálculos da estrutura solvatada, foi analisada a estrutura sem nenhum solvente, cujos resultados podem ser inferidos abaixo:

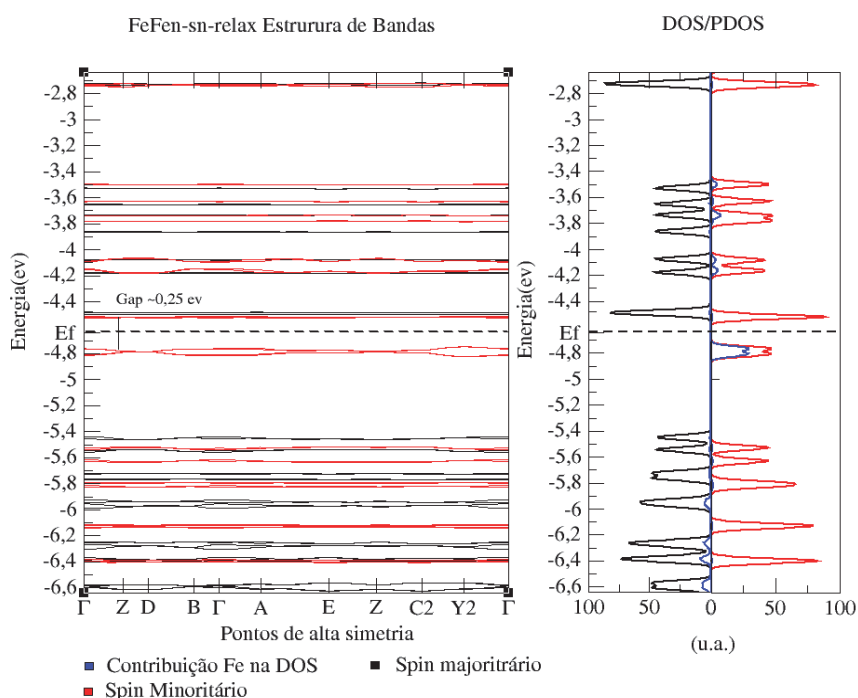


Figura 4.32: Estrutura de bandas e DOS/PDOS na estrutura FeFen-sn-relax

Comparando a estrutura sem solventes com as distribuições FeFenPA e FeFenPB, é possível notar algumas diferenças. A primeira delas, diz respeito ao fato de que para a estrutura sem solvatação, existe uma maior concentração de estados em faixas de energia bem definidas, enquanto na presença de solventes, muitos desses estados se hibridizam em outras faixas de

energia, sendo a estrutura FeFenPA o caso mais pronunciado desse comportamento. Entretanto, entre todas as estruturas há uma semelhança que diz respeito a contribuição de estados do ferro na banda de valência, que ocupa uma faixa de energia onde em sua maioria, os estados do ferro contribuem para a polarização, sendo essa contribuição a partir do spin minoritário do sistema. O momento magnético encontrado para esse sistema foi de 4 magnétons de Bohr por metal central, totalizando 16 magnétons de bohr ao todo.

Quanto ao sistema com base em biperidina, foram feitos cálculos utilizando os mesmos parâmetros, considerando como solvatação apenas as moléculas de água centrais. Os resultados podem ser observados no gráfico abaixo:

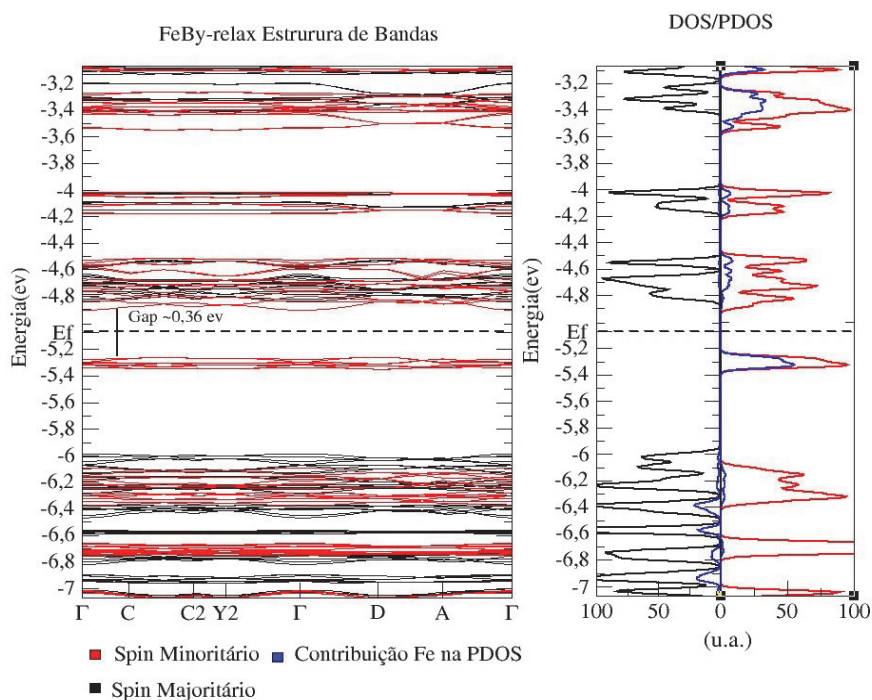


Figura 4.33 Estrutura de bandas e DOS/PDOS da estrutura FeBY-ss

Para a estrutura a base de biperidina é possível perceber que há uma concentração de estados muito maior no intervalo de energia em torno do nível de Fermi em comparação a estrutura a base de fenantrolina. Assim, é possível concluir que o ligante interage de maneira distinta com o metal central, e isso pode ser visto também por uma contribuição mais pronunciada do ferro na banda de Valência, que não aparece sozinha, mas em conjunto

com uma parte oriunda dos ligantes, cujo spin faz parte do spin minoritário do sistema, e que pode ser observado pela cor vermelha em torno de $-5,3$ eV no gráfico 4.33. Assim, a estrutura a base de bipyridina possui uma maior quantidade de estados disponíveis em torno do nível de Fermi, o que pode ser inferido também do volume dos picos representados pelas cores preto e vermelho no gráfico PDOS. Esse sistema também apresentou um comportamento magnético similar as estruturas não solvatadas de fenentrolina, de 4 magnetons de Bohr por átomo de ferro, indicando que apesar das diferenças nos estados disponíveis do sistema, não existem diferenças substanciais para o número de elétrons desemparelhados no total.

4.4.4 Manganês

O sistema a base de Manganês foi o que apresentou resultados mais variados, tornando possível realizar comparações não só quanto a solvatação, mas também para os diferentes funcionais utilizados. Em um primeiro momento, foram realizados cálculos para a estrutura MnBY-ss (considerando apenas as moléculas de água centrais, para o funcional LDA e para o funcional GGA-PBE, ambos com as coordenadas atômicas fixas. Os dois sistemas apresentaram gaps de energia de valores distintos, sendo que na aproximação LDA, foi obtido um gap de $0,47$ eV, enquanto na GGA-PBE $0,58$ eV. Também, não houve distinções relevantes na distribuição da densidade de estado projetada por spin para os dois sistemas, assim como para seu comportamento magnético, de 40 magnetons de Bohr por célula unitária, que apresenta 8 átomos de Manganês. Os resultados podem ser inferidos pelos gráficos :

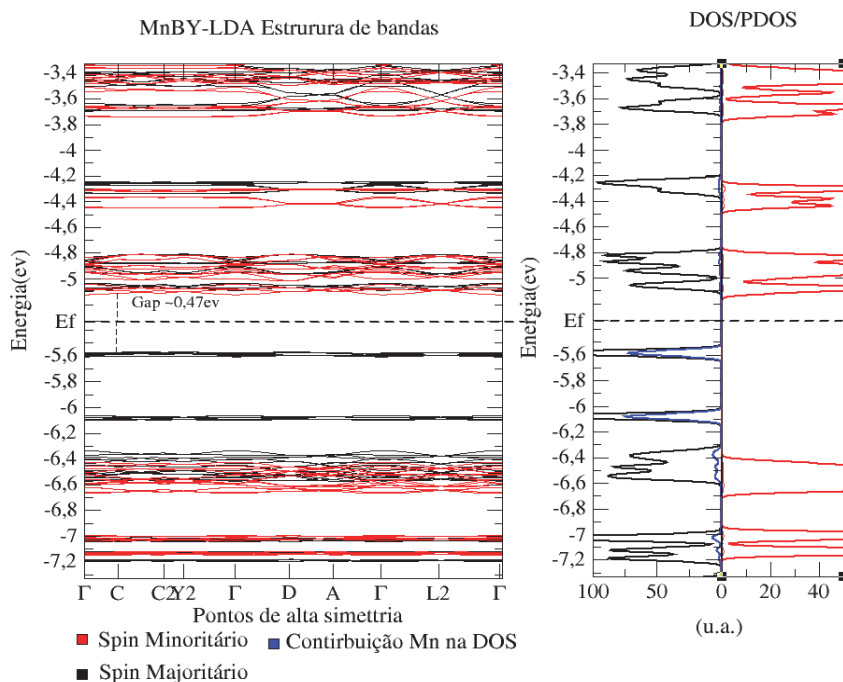


Figura 4.34: Estrutura de bandas e DOS/PDOS da estrutura MnBY-ss para o funcional LDA

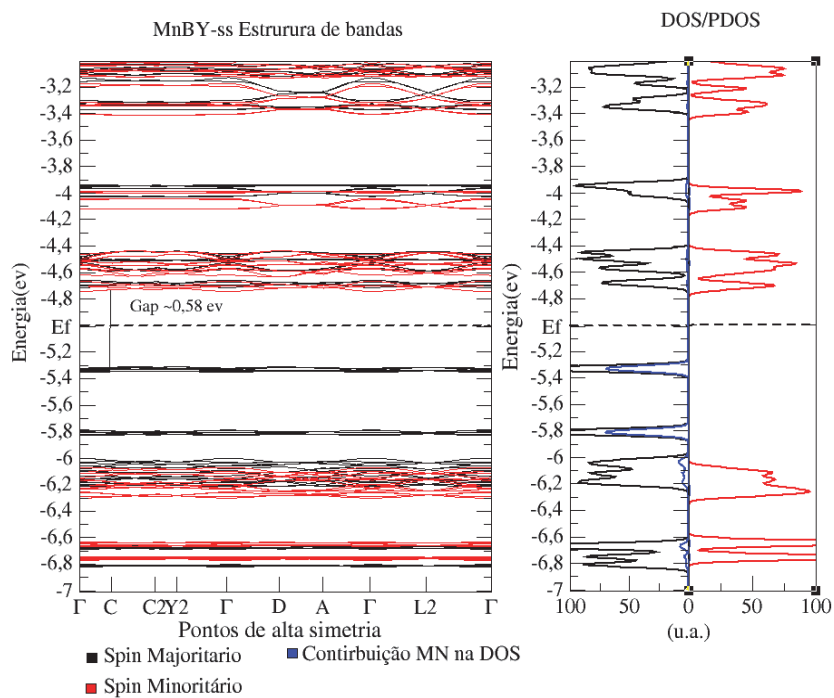


Figura 4.35 Estrutura de bandas e DOS/PDOS para a estrutura MnBY-ss para o funcional GGA-PBE

Observando os gráficos 4.34 e 4.35, é possível notar que a utilização de diferentes funcionais não resultou em mudanças significativas para a distribuição dos estados e para a estrutura de bandas do sistema, além de uma breve diferença no valor do Gap de energia. O Manganês, por possuir uma distribuição eletrônica com 5 elétrons desemparelhados pela lei de Hund, possui o maior momento magnético intrínseco quando comparado as outras estruturas. Levando em consideração que os cálculos foram feitos utilizando de coordenadas fixas, se faz importante analisar também o sistema permitindo a relaxação, cujo resultado pode ser expresso pelo gráfico abaixo:

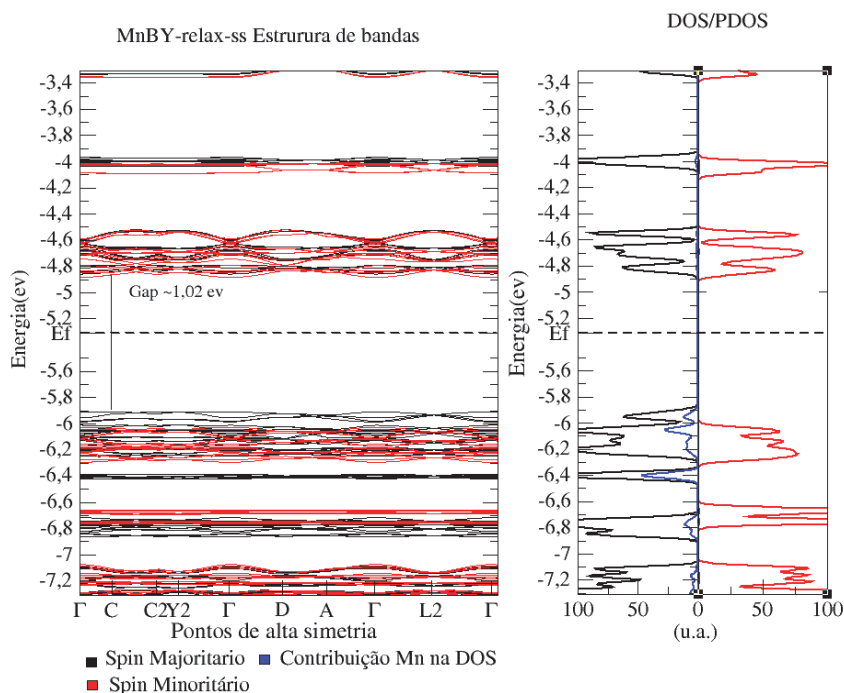


Figura 4.36: Estrutura de bandas e DOS/PDOS para a estrutura MnBY-ss-relax

Percebem-se mudanças muito significativas permitindo a otimização da estrutura. Com o aumento substancial do gap de energia, a estrutura MnBY-ss foi a que mais teve distinções acerca do cálculo com coordenadas fixas e relaxadas. Em complexos de coordenação, há uma sensibilidade relativamente grande do sistema em relação a sua geometria, e, ao permitir que as coordenadas se alterem em busca da minimização da energia, é possível que haja mudanças nas relações dos orbitais dos metais com os orbitais

dos ligantes que participam das ligações químicas. Esse comportamento pode ser explicitado na distribuição dos estados referentes a banda de valência do gráfico 4.35, que possui um pico bem determinado em torno de $-5,3$ eV, para estados de menor energia, em torno de -6 eV no gráfico 4.36, o que ocorre tanto para os estados do manganês quanto para os estados do ligante. Ainda assim, a contribuição dos átomos de manganês ainda se apresenta através do Spin majoritário do sistema.

Ainda sobre o sistema em questão, foi feito um cálculo retirando as moléculas de água central, denominado como o sistema MnBY-sn, que apresentou uma distribuição de densidade de estados e estrutura de bandas muito similar a encontrada para os cálculos anteriores, mostrando que nesse sistema, a retirada das moléculas de água centrais não afeta consideravelmente a estrutura eletrônica do sistema. Todas as estruturas com base em manganês e bipyridina apresentaram 5 magnétons de Bohr por átomo de manganês.

Em relação a estrutura composta do ligante fenantrolina, foram feitos cálculos considerando diversas solvatações distintas, assim como foram comparadas as coordenadas fixas e relaxadas. Para uma primeira análise, tomaram-se os sistemas MnFen-ss-relax e MnFen-ss-Fixo, cujos resultados são explicitados a seguir:

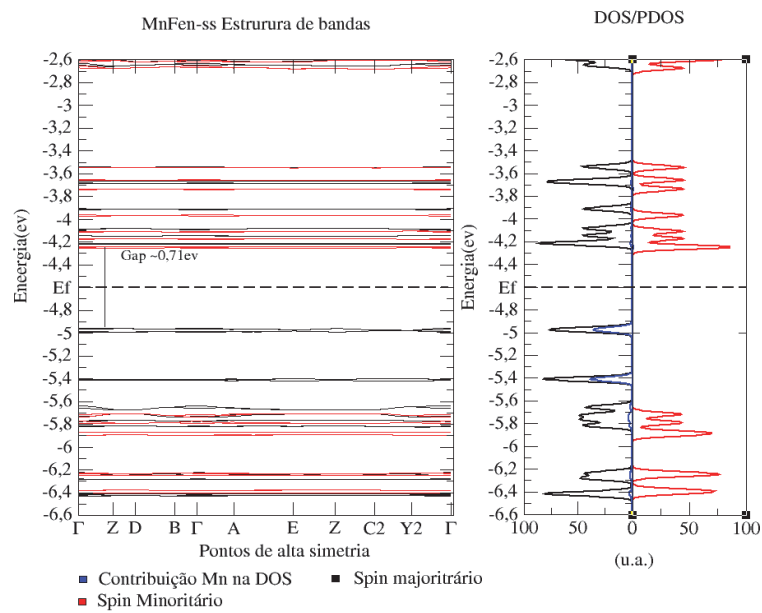


Figura 4.37: Estrutura de bandas e DOS/PDOS do sistema MnFeN-ss-Fixo

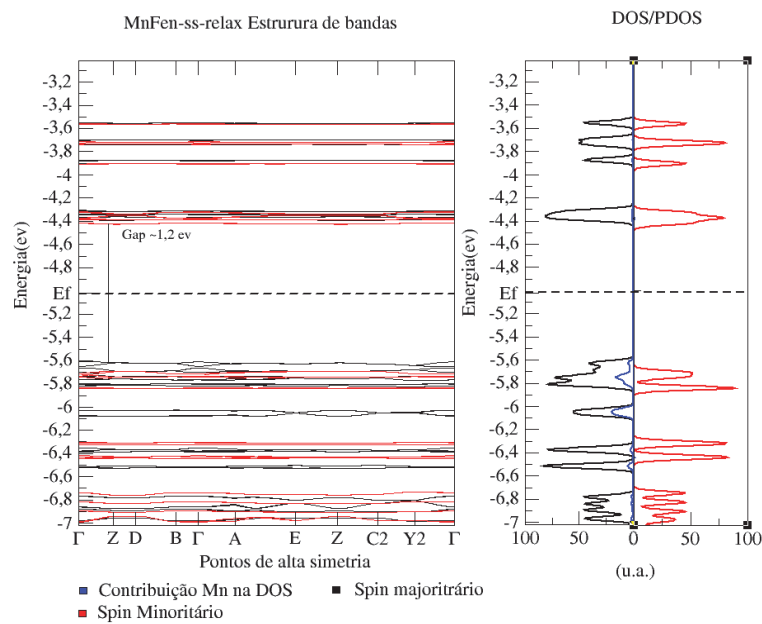


Figura 4.38: Estrutura de bandas e DOS/PDOS do sistema MnFeN-ss-relax

Ao analisar os gráficos, é possível notar que similarmente ao sistema de manganês e bipyridina, o relaxamento induziu mudanças importantes na posição das bandas de valência e sua distribuição na densidade de estados. Quanto as bandas de condução, observa-se que através do cálculo de relaxamento, os estados referentes a essas bandas se tornam mais bem localizados, além da redução da diferença das contribuições entre spin majoritário e minoritário do sistema nos estados correspondentes a essas bandas. Ainda assim, as contribuições do Manganês e da estrutura, responsáveis pela maior parte da polarização de spin resultante no sistema, continua sendo por meio do spin majoritário. Além disso, percebe-se que o ligante fenantrolina possui uma menor densidade de estados próximos ao nível de Fermi, se comparadas ao ligante bipyridina, um padrão que vem se repetindo para todos os metais. Considerando a estrutura MnFen-sn-relax(sem nenhum solvente, é possível observar alguns pontos a partir do gráfico abaixo:

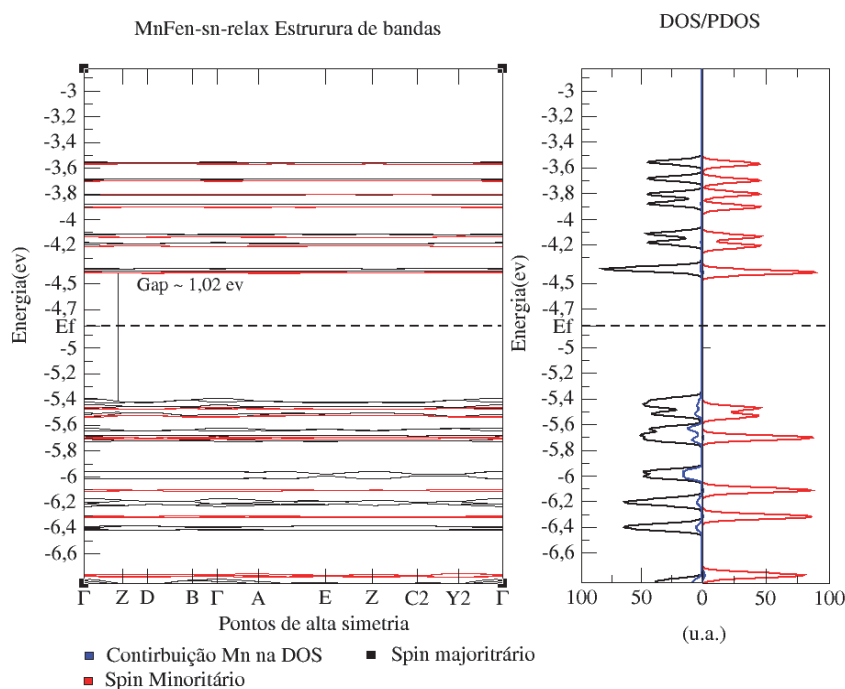


Figura 4.39: Estrutura de bandas e DOS/PDOS da estrutura MnFen-sn

Ao observar os efeitos da retirada da molécula de água central, é possível notar uma menor hibridização dos estados para a estrutura sem nenhum tipo de impureza. Além disso,

os picos de contribuição em torno de $-4,8$ eV e $-5,2$ eV se tornam menos pronunciados, indicando que nesse caso, a retirada da molécula de água central reduz a quantidade de estados disponíveis nas bandas de valência, influenciando assim, nos estados tanto do metal central, quanto dos ligantes que contribuem para essa banda. Curiosamente, o efeito da retirada da molécula de água central para essa estrutura gera efeitos similares a relaxação para as bandas de condução, tornando os estados referentes a essas bandas mais pronunciados e menos polarizados em relação aos spins. Comparando os gaps de energia, é possível notar que a estrutura de fenantrolina possui um gap de energia maior do que as estruturas a base de bipyridina, com exceção da estrutura MnFen-sn, que teve um comportamento da estrutura eletrônica mais característico.

Analisando o sistema a base de fenantrolina do ponto de vista de diferentes solvatações, foi possível observar, assim como nas outras estruturas, uma mudança significativa do magnetismo do sistema. Assim, foi substituído, nas estruturas ZnFenP1, ZnFenA e ZnFenPB, os átomos centrais de Zinco por átomos de Manganês. Esses resultados podem observados na figura:

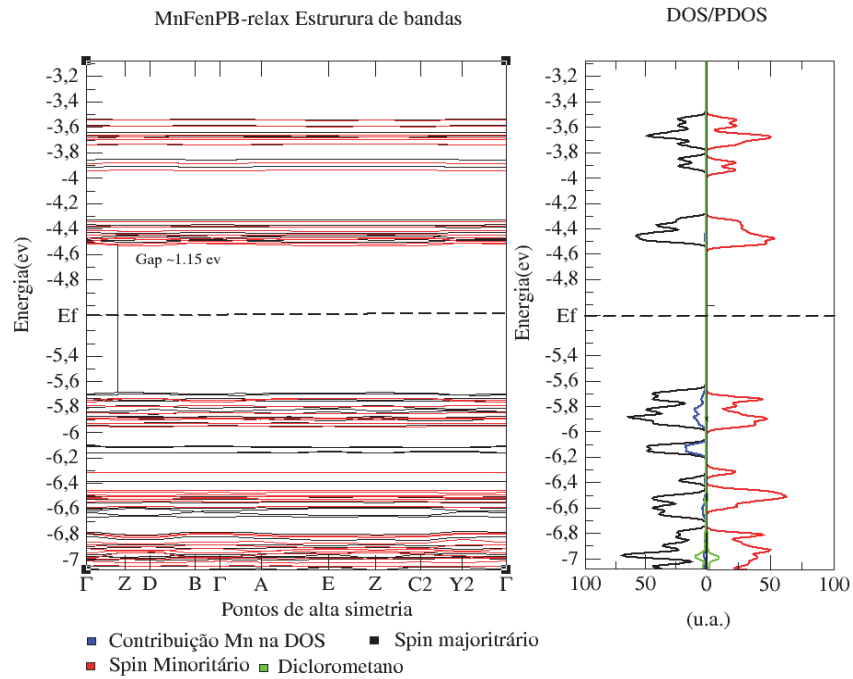


Figura 4.40: Estrutura de bandas e DOS/PDOS da estrutura MnFenPB

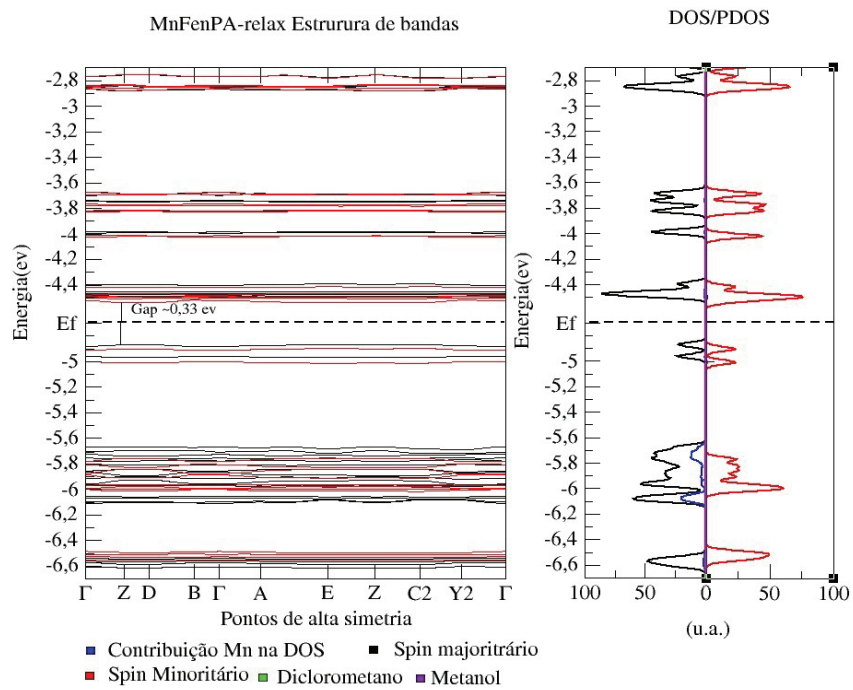


Figura 4.41: Estrutura de bandas e DOS/PDOS da estrutura MnFenPA-relax

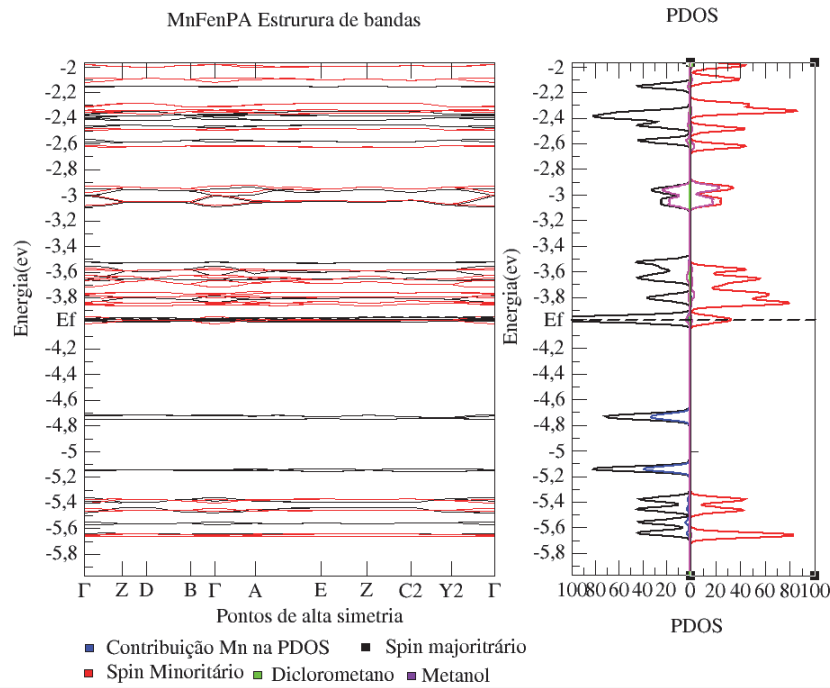


Figura 4.42: Estrutura de bandas e DOS/PDOS da estrutura MnFenPA-fixa

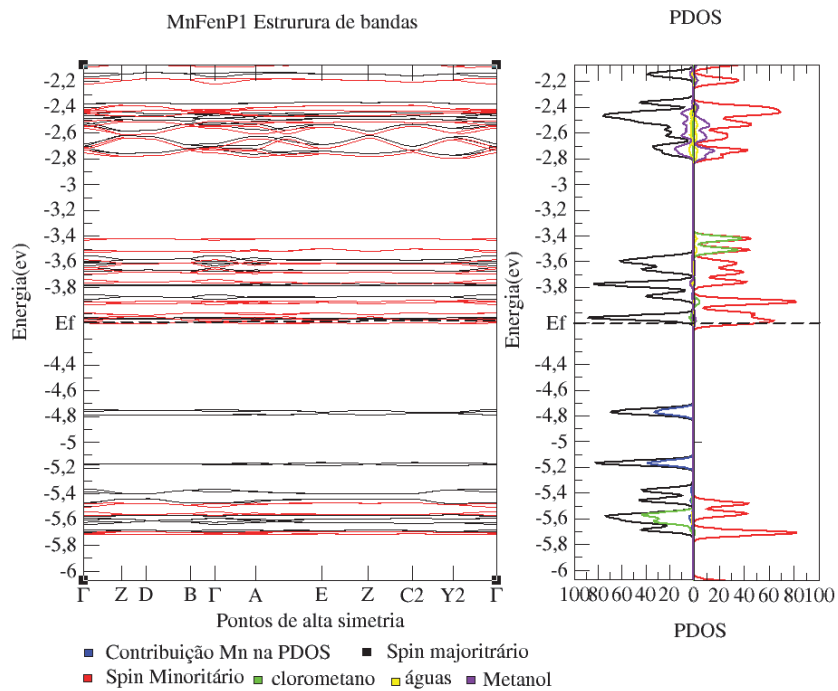


Figura 4.43 Estrutura de bandas e DOS/PDOS da estrutura MnFenP1

Observando os gráficos, é possível notar que para diferentes solvatações, a estrutura de bandas e distribuição de densidade de estados é alterada substancialmente, de forma similar as outras estruturas. Observando o gráfico 4.40, é possível notar que os solventes não contribuem de forma tão pronunciada para as bandas de energias próximas ao nível de Fermi, e assim também não aparentam contribuir de forma direta com o momento de dipolo magnético total do sistema. Por outro lado, ainda existem algumas bandas correspondentes a influência conjunta dos ligantes e dos átomos de manganês centrais, sendo esses estados os maiores responsáveis pela polarização de spin, e, conseqüentemente, do momento magnético do sistema, que se apresenta de forma similar as configurações não solvatadas, de valor de 20 magnétons de Bohr por célula unitária, que por sua vez possui 4 átomos de manganês, resultando em 5,0 magnétons de Bohr por átomo de manganês.

Já em relação as demais solvatações, é possível notar uma redução substancial do Gap de energia. Assim, em relação aos gráficos 4.43 e 4.42, é possível notar também que há uma concentração de estados referente aos ligantes, que se localiza bem próxima ao nível de Fermi. Quanto ao comportamento magnético dos sistemas descritos por esses gráficos, ao obter um cálculo de relaxação o sistema MnFenPA, observa-se uma redução do momento de dipolo magnético por átomo de manganês, que atinge o mesmo valor para as configurações não solvatadas. Essa redução acompanha uma alteração nas distâncias de ligação Mn-N, que passa de 2,10 Å para 2.18 Å, indicando que no caso desse sistema, ao manter as coordenadas fixas, força-se uma distribuição eletrônica distinta da obtida por meio da otimização da estrutura. Esse comportamento apenas ocorreu para a estrutura a base de manganês.

Tomando em específico o gráfico 4.42, é possível observar um conjunto de estados referentes à contribuição das moléculas de metanol em torno de -3 eV, mas que de forma similar a estrutura MnFenPB, se distribui igualmente para os spins, e, portanto, não deve apresentar diferença de densidade de carga por spin localizado em torno dessas impurezas, não contribuindo assim para o momento magnético total do sistema. Vale ressaltar que

através da otimização da estrutura, como mostra o gráfico 4.41 esses estados desaparecem. Entretanto, ao analisar a grande concentração de estados descrita na faixa de energia do nível de Fermi, é possível notar um aumento substancial da contribuição dos ligantes na polarização de spin total do sistema, graças as interações intermoleculares entre os ligantes e as impurezas, o que acarreta também um aumento do momento magnético total, que foi igual a 22,32 magnétons de Bohr por célula unitária, e uma redistribuição dos estados, especialmente se comparado as estruturas sem solvatação. Esse comportamento indica, portanto, a presença de mais elétrons desemparelhados no sistema, que devem estar localizados nas interações metal-ligante.

Apesar disso, ao analisar mais a fundo o gráfico 4.43, referente a estrutura MnFenP1, nota-se que existem bandas cuja contribuição dos estados se origina quase que unicamente das moléculas de clorometano, expressas na faixa de aproximadamente $-3,4$ ev. Essa contribuição, diferentemente da contribuição do metanol do gráfico 4.42, não se espelha igualmente para os spins majoritário e minoritário, revelando assim que há polarização de carga por spin localizada em torno dessas impurezas. Apesar disso, essa polarização de carga apresenta sinal inverso as contribuições mais relevantes, originadas dos átomos centrais de manganês e parte dos ligantes que contribuíram nas demais configurações quase que totalmente para o momento magnético dos sistemas analisados previamente. Ainda assim, para essa configuração, foi encontrado um momento magnético total por célula unitária, igual à configuração MnFenPA, de 22,32 magnétons de Bohr por célula unitária.

A Distribuição da densidade de carga por spin pode ser melhor observada através das imagens 4.44 - 4.46, que correlacionam essa distribuição frente a diferentes configurações:

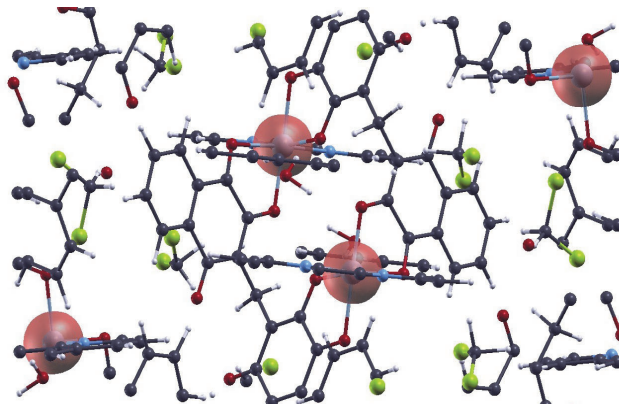


Figura 4.44: Distribuição da diferença de densidade de carga por spin da estrutura MnFenPB cujo valor de isosuperfície é de 0.045 e/Bohr^3

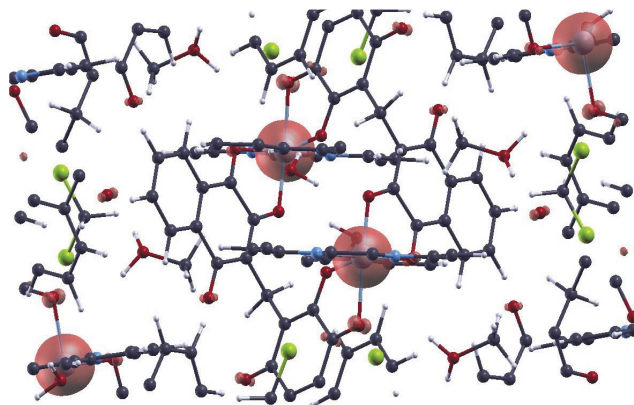


Figura 4.45: Distribuição da diferença da densidade de carga por spin da estrutura MnFenPA cujo valor da isosuperfície é de 0.045 e/Bohr^3

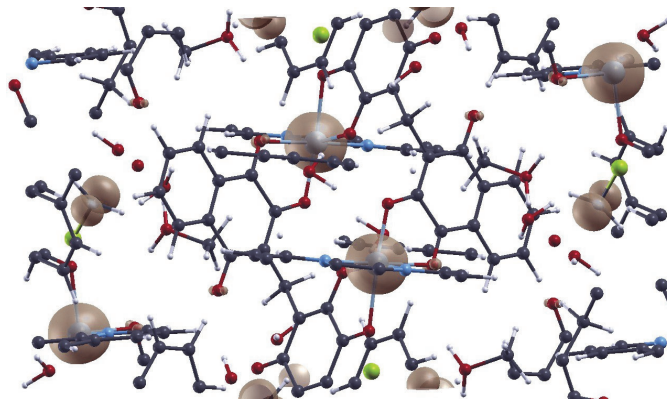


Figura 4.46: Distribuição da diferença de densidade de carga por spin da estrutura MnFenP1 cujo valor da isosuperfície é de 0.045 e/Bohr^3

Observando a imagem 4.46 é possível perceber que a hipótese da contribuição para o magnetismo do sistema das moléculas de clorometano partir da análise do gráfico PDOS 4.43, mostra-se verdadeira, tendo em vista que há uma parte da isosuperfície localizada em torno dos solventes. É possível notar também as diferenças entre as distribuições de carga desemparelhada nos sistemas MnFenPA e MnFenPB, onde, similarmente ao que ocorre para os sistemas a base de ferro, há o surgimento de carga desemparelhada em torno das ligações Mn-O, orientada no sentido dos átomos de oxigênio, no sistema que possui as moléculas de metanol e diclorometano(Parte A), em detrimento do sistema apenas solvatado por moléculas de diclorometano(Parte B). Além disso, nota-se que apesar das diferenças de solvatações, a maioria do comportamento magnético do sistema se dá por meio dos átomos de manganês centrais e suas ligações com os ligantes, o que também pode ser observado pelos gráficos PDOS dos respectivos sistemas.

4.4.5 Cromo

O sistema a base de cromo foi o sistema que apresentou o menor gap de energia entre as configurações analisadas. A distribuição eletrônica do Cromo representa uma exceção a distribuição eletrônica de Pauli, tendo em vista que em vez de possuir quatro elétrons no subnível 3d de energia, e 2 elétrons para o subnível 4s, acaba por apresentar cinco elétrons no subnível 3d e apenas 1 no subnível 4s. Em um primeiro momento, toma-se a configuração CrBY-ss, que representa o sistema a base de Cromo, com o ligante bipyridina, retirando todos os solventes exceto as moléculas de água centrais. Os resultados podem ser observados abaixo:

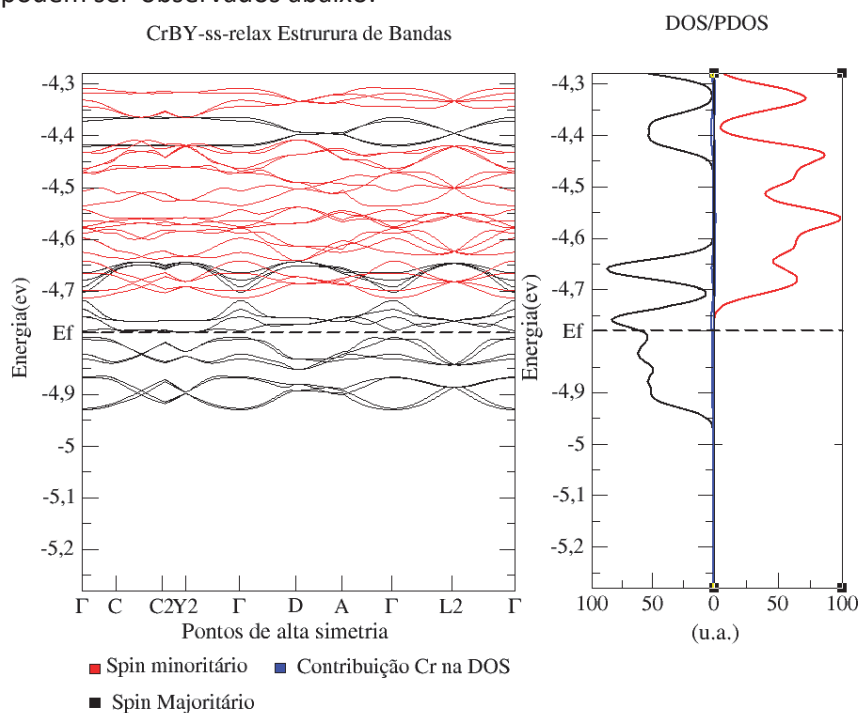


Figura 4.47: Estrutura de bandas e DOS/PDOS da estrutura CrBY-ss relax

Ao analisar o gráfico acima, é possível notar que o Cromo possui uma distribuição de densidade de estados projetada completamente diferente das demais estruturas, o que se reflete em um gap de energia muito pequeno. É possível notar também que, em torno da faixa do nível de Fermi, existe uma contribuição muito significativa do restante da estrutura, sendo a contribuição do Cromo existente apenas em níveis de energia mais baixos.

Em um segundo momento, foi estudada a estrutura com o ligante fenantrolina, em um cálculo com as coordenadas fixas, e em um cálculo com as coordenadas relaxadas, como os gráficos abaixo podem representar:

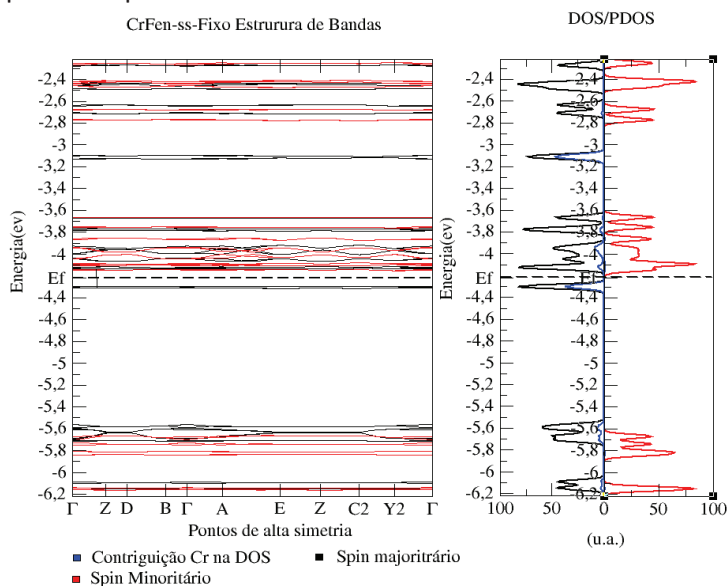


Figura 4.48: Estrutura de bandas e DOS/PDOS da estrutura CrFen-ss-Fixo

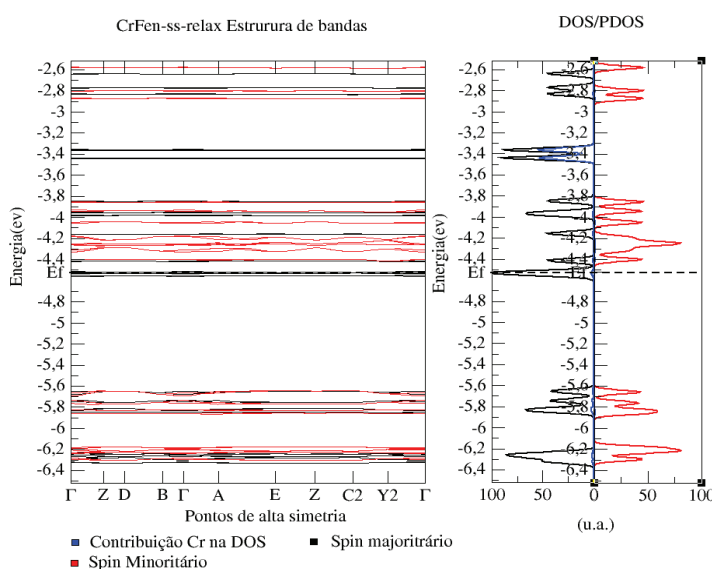


Figura 4.49: Estrutura de bandas e DOS/PDOS da estrutura CrFen-ss-Relaxada

É possível notar analisando os gráficos que, assim como todos os outros sistemas, o ligante biperidina apresentou uma densidade de estados mais pronunciada em torno do nível de Fermi do que a estrutura com o ligante fenantrolina. Outra distinção importante se faz na distribuição desses mesmos estados, que no caso da estrutura de fenantrolina, apresenta uma distribuição mais discreta em picos específicos, enquanto a estrutura de biperidina apresenta diversos picos em faixas de energia diversas.

No que se diz a comparação entre o cálculo fixo e relaxado para o ligante fenantrolina, destacam-se alguns pontos. O primeiro, diz respeito a mudança da contribuição dos átomos de cromo no sistema, que pode ser observada pela cor azul nos gráficos 4.35 e 4.36, onde os átomos de cromo passam a contribuir em duas faixas de energia específicas após o relaxamento, localizadas após ao nível de Fermi, em torno de $-3,4$ eV. Enquanto isso, no cálculo de coordenadas fixas, a contribuição do cromo se dá em diversas faixas de energia de forma menos pronunciada, e em duas faixas específicas, uma logo abaixo do nível de Fermi, em torno de $-4,4$ eV, e uma banda posterior ao nível de Fermi, em torno de $-3,1$ eV, e altera a contribuição dos estados do Cromo para as bandas de valência e condução.

É importante notar que as bandas correspondentes aos estados oriundos do Cromo são as que mais contribuem com a polarização de Spin no sistema. Além disso, similarmente aos cálculos feitos para os outros sistemas com a presença de impurezas que resultam em mudanças significativas na condutividade, é possível notar uma grande concentração de estados exatamente em cima do nível de Fermi, só que, para o Cromo, esse processo se dá sem a presença de impurezas.

Quanto ao comportamento magnético, todas as estruturas apresentaram em torno de quatro magnétons de Bohr por átomo de Cromo central, fazendo com que esse sistema seja o único que não possui a correspondência entre o número de elétrons desemparelhados na distribuição eletrônica do metal, e o momento magnético total do sistema, em magnétons de Bohr.

É possível também analisar o sistema a partir de duas solvatações distintas, sendo elas a primeira referente a configuração CrFenPB, com moléculas de diclorometano espalhadas pela célula unitária, e a configuração CrFenP1, que possui moléculas de metanol, água e clorometano. Os resultados são mostrados nos gráficos abaixo:

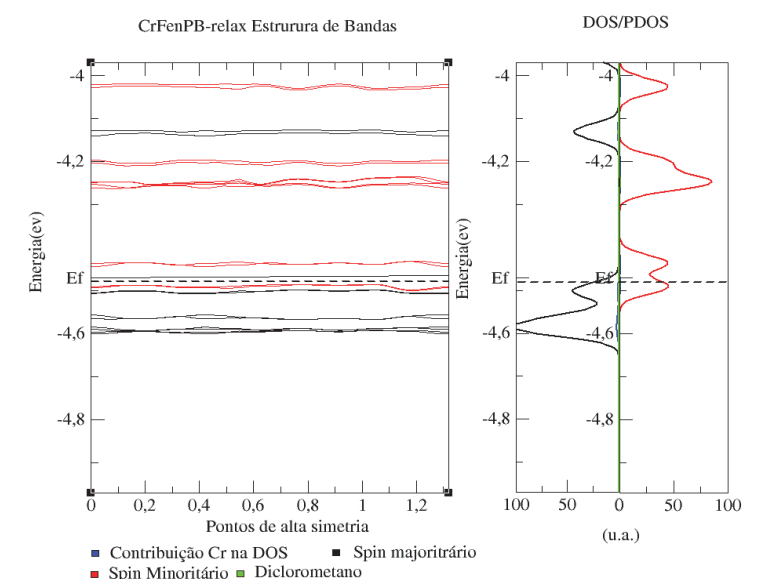


Figura 4.50: Estrutura de bandas e DOS/PDOS da estrutura CrFenPB

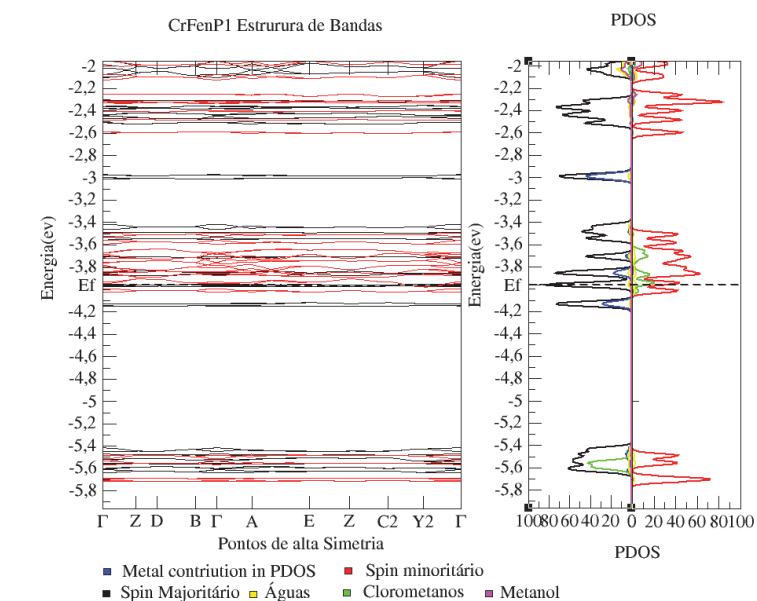


Figura 4.51: Estrutura de bandas e DOS/PDOS da estrutura CrFenP1

Analisando os gráficos é possível notar uma certa similaridade no que se diz a distribuição das bandas de valência e condução do sistema, com ambas as configurações apresentando ausência de gap de energia. Entretanto, é possível notar que a contribuição do átomo de cromo na solvatação P1, se altera, tendo picos mais pronunciados e localizados em comparação com a solvatação descrita pelo gráfico 4.37. Isso pode ter refletido nas diferenças encontradas para o momento magnético total para os dois sistemas, que para o sistema CrFenPB, foi de 3,99 magnétons de Bohr por átomo de cromo, enquanto para o sistema CrFenP1, obteve-se aproximadamente 4,87 magnétons de Bohr por átomo de cromo. Similarmente aos demais sistemas, a diferença de densidade de carga por spins em torno da estrutura se localizam em torno dos átomos de cromo, sendo possível apontar, no caso da configuração CrFenP1, uma condição característica dessa solvatação, polarização de spin localizada em torno das moléculas de clorometano, como abordado em seções anteriores.

5. Conclusão

Ao longo desse documento, várias análises foram realizadas levando em conta os sistemas e suas diferenciações, sejam elas devido à sua solvatação, funcional utilizado, relaxação ou não das coordenadas atômicas e seu momento de dipolo magnético. A fim de revisar os resultados obtidos, se faz necessário organizá-los na tabela abaixo:

Tabela 5.1: Aglutinação dos resultados obtidos em relação ao metal central, ligante, solvatação, número de átomos por célula unitária, momento de dipolo magnético e Gap de energia :

Metal	Ligante Bipridina- Bypy Fenantrolina- Fen	Átomos / Célula unitária	Descrição Solvatação	Magnétons Bohr/Meta (μ_B)	Funcional	Gap de energia (ev)
Co	Bypy (desordem omitida)	532	Presença de várias moléculas de água, metanol e 4 moléculas diclorometano espalhadas pela estrutura	3	LDA	0,37
	Bypy-sn	464	Sem nenhum solvente	3		0,39
	Fen-p1	296	Presença de várias moléculas de água e metanol espalhadas pela estrutura e 4 moléculas de diclorometano por célula	3		0,51

			unitária			
	Fen-p2	288	Presença de várias moléculas de água e metanol espalhadas pela estrutura. No lugar das moléculas de diclorometano, moléculas de água	3		0,51
	Fen-ss	246	Presença apenas de moléculas de metanol, sem águas centrais.	3		0,3
	Fen-sn	230	Sem nenhum solvente	3		0,36
Zn	Fen-p1	320	Presença de várias moléculas de água e metanol, e 4 clorometanos por célula unitária.	1	LDA	0.06
	Bypy-ss	488	Sem solventes, apenas moléculas de água centrais	0		1,31
	Bypy-sn	464	Sem nenhum solvente	0		1.18
	Fen-ss	252	Sem	0		1,41

			solventes, apenas moléculas de água centrais			
	FenPA	300	Presença de 4 moléculas de diclorometano e metanol, além das águas centrais	1		0*
	FenPB	292	Presença somente de 8 moléculas de diclorometano por célula unitária, além das águas centrais	0		1,22
Fe	Fen-p2		Presença de várias moléculas de água e metanol, e 4 clorometanos por célula unitária.	5,99	GGA- PBE	0.04
	Bypy	488	Sem solventes, apenas moléculas de água centrais	4		0,32
	Bypy-relax					0,36
	Fen	252	Sem solventes, apenas moléculas de água centrais	4		0,39
	Fen-relax			4		0,36

	Fen	240	Sem nenhum solvente	4		0,22
	Fen					0,25
	FenPA	300	Presença de 4 moléculas de diclorometano e metanol, além das águas centrais	4,98		0,05
	FenPB	292	Presença somente de 8 moléculas de diclorometano por célula unitária, além das águas centrais	4		0,26
	FenPB-relax					0,29
Mn	Fen-p2	320	Presença de várias moléculas de água e metanol, e 4 clorometanos por célula unitária.	5,6	GGA-PBE	0,02
	Bypy	488	Sem solventes, apenas moléculas de água centrais	5	LDA	0,47
	Bypy	488	Sem solventes, apenas moléculas de	5	GGA-PBE	0,58
	Bypy-relax			5		1,02

			águas centrais			
	Bypy	464	Sem nenhum solvente.	5		0,55
	Fen	252	Sem solventes, apenas moléculas de água centrais	5		0,71
	Fen-relax			5		1,2
	Fen	240	Sem nenhum solvente.	5		0,52
	Fen-relax					1,02
	FenPA	300	Presença de 4 moléculas de diclorometano e metanol, além das águas centrais	5,6		0,02
	FenPA-relax			5		0,33
	FenPB	292	Presença somente de 8 moléculas de diclorometano por célula unitária, além das águas centrais	5		0,66
	FenPB-relax					1,15
Ni	FenP1	320	Presença de várias moléculas de água e metanol, e 4 clorometanos por célula unitária	4	GGA-PBE	0,01
	FenP1-relax			4		0,38
	Bypy	488	Sem solventes,	2		

	Bypy-relax		apenas moléculas de água centrais			1,05
	Bypy	464	Sem nenhum solvente	2		1,06
	Bypy-relax					0,89
	Fen	252	Sem solventes, apenas moléculas de água centrais	2		1,36
	Fen-relax					1,19
	Fen	240	Sem nenhum solvente.	2		1,08
	Fen-relax					0,94
Ni	Fen-Supercélula	620	Duas células unitárias, sendo uma pertencente ao sistema NiFenPA(Metanol e Diclorometano) e NiFen-ss (apenas a molécula de água central)	2,5	GGA-PBE	-
Cu	Fen-p2	320	Presença de várias moléculas de água e metanol, e 4 clorometanos por célula	1	GGA-PBE	0.03

			unitária		
FENPA	300	Presença de 4 moléculas de diclorometano e metanol, além das águas centrais	0,41		0,04
FENPB	292	Presença somente de 8 moléculas de diclorometano por célula unitária, além das águas centrais	1		1,02
Fen-p1(dados cristalográficos Co)	296	Presença de várias moléculas de água e metanol espalhadas pela estrutura e 4 moléculas de diclorometano por célula unitária	1		0,88
Bypy	488	Sem solventes, apenas moléculas de água centrais	1		0,89
Bypy	464	Sem nenhum solvente	1		0,83
Fen	252	Sem solventes, apenas moléculas de	1		0,89
Fen-relax		água centrais	1		0,99

	Fen	240	Sem nenhum solvente	1		0,87	
Cr	FenP1	320	Presença de várias moléculas de água e metanol, e 4 clorometanos por célula unitária. Duas moléculas de água centrais	4.87	GGA-PBE	0.03	
	FenPB	292	Presença somente de 8 moléculas de diclorometano por célula unitária, além das águas centrais	4		0.02	
	FenPB-relax					0.01	
	Bypy	488	Sem solventes, apenas moléculas de água centrais	4		3.97	0.01
	Bypy-relax					4	0.01
	Fen	252	4	4		0,15	
	Fen-relax	252		4		0.02	

Quanto as disposições gerais, é possível comparar alguns resultados tanto em relação entre diferentes metais centrais, quanto em relação aos diferentes ligantes. Comparado

todos os sistemas, nota-se que os sistemas a base de cromo apresentaram os menores gaps de energia, enquanto que os sistemas com os maiores gaps de energia, pertenciam ao zinco. Os demais sistemas a base de outros metais apresentaram resultados intermediários, sendo os maiores valores de gap de energia, obtidos, depois do zinco, pertencentes aos sistemas de níquel e cobre, e seguidos pelos sistemas de manganês, cobalto e ferro, respectivamente.

Analisando a distribuição eletrônica desses metais, é possível notar, para os limites desse intervalo, que o zinco possui o maior número de elétrons na camada de valência, sendo 10 destes correspondentes ao subnível 3d e 2 deles do subnível 2s, totalizando 12, enquanto o cromo possui o menor número de elétrons em sua camada de valência, com 5 elétrons do subnível 3d e apenas um elétron do subnível 3s, totalizando 6 elétrons. Levando em conta os demais metais e o número de elétrons em sua camada de valência, é possível estabelecer uma correlação positiva entre o número de elétrons na camada de valência do metal central e o valor do gap de energia encontrado para os complexos estudados nessa dissertação.

Além disso, observando os dados obtidos na tabela é possível notar alguns padrões em relação a presença de solventes e as demais propriedades no sistema, especialmente no caso das estruturas a base de fenantrolina. No caso de sistemas a base de fenantrolina nota-se que as solvatações descritas pelas nomenclaturas PARTEA e PARTE1 adquirem novos valores para o momento de dipolo magnético, além de disporem de uma diminuição significativa em seus gaps de energia, se comparadas as demais formas de solvatação e as estruturas sem a presença de solventes. Como analisado na seção de resultados para os metais em específico, utilizando de uma isosuperfície que represente a diferença da densidade de carga por spin no material é possível observar onde os elétrons desemparelhados do sistema se apresentam localmente.

Desse modo, ao considerar os sistemas na configuração PARTE1, que possuem várias moléculas de clorometano, metanol e água espalhadas pela célula unitária, o aumento do momento de dipolo magnético se dá de forma localizada, tanto em volta dos átomos de

metais centrais, tanto nas moléculas de clorometano. Aqui, apesar dos solventes carregarem elétrons desemparelhados, sua presença também altera substancialmente a distribuição eletrônica dos metais centrais, por uma deformação na isosuperfície em torno dos átomos de metal centrais. Isso revela que a presença de solventes nesse sistema altera a distribuição eletrônica diretamente nos complexos, acarretando também modificações na distribuição dos estados nos gráficos DOS e PDOS e na estrutura de bandas dos respectivos sistemas, se comparados a densidades de solventes menores por célula unitária.

Entretanto, vale ressaltar que a configuração PARTE1 foi a configuração com a menor qualidade de caracterização experimental em relação aos solventes, tendo em vista que a distribuição dos mesmos não se repete de forma uniforme para todo o sólido. Apesar disso, ainda podem ser inferidos resultados importantes referentes a solvatação, como realizado na comparação entre as configurações PARTEA e PARTEB, que se apresentam melhores caracterizadas do ponto de vista experimental, sendo a PARTEB a que contém as moléculas de água centrais, e moléculas de diclorometano, enquanto a parte B apresenta as moléculas de água centrais, de diclorometano e metanol.

A distinção fundamental entre as duas partes se dá apenas por uma desordem substitucional em torno de uma das moléculas de diclorometano, que dá lugar na configuração PARTEA, a uma molécula de metanol. No caso da PARTE A, os solventes não carregam nenhuma carga desemparelhada relevante para o comportamento magnético do sistema, mas ainda sim, a distribuição de carga por spin em torno dos metais centrais se altera substancialmente, o que acompanha também um aumento do momento de dipolo magnético, uma redução do gap de energia, e uma redistribuição da densidade de estados, assim como na PARTE1. Entretanto, quando comparadas a PARTEB, onde não há alterações tão pronunciadas nas propriedades do sistema, mesmo com a mesma densidade de solventes por célula unitária, é revelado que para um tipo de solvatação específica, as propriedades eletrônicas se alteram substancialmente, sendo essa correspondente a presença de moléculas de metanol, que está presente tanto na PARTE1 quanto na PARTEA.

Assim, o fato de que as propriedades eletrônicas do sistema estejam se alterando com base em um solvente em específico denota interações eletrônicas de uma maior complexidade. Apesar desse efeito originado da solvatação não ser prova direta da presença do fenômeno da tautomeria de Valência, ele indica, através dos efeitos de reorganização eletrônica dos metais centrais e de suas respectivas ligações, uma certa sensibilidade dos compostos referentes ao ambiente nos quais estão submetidos, tendo em vista que as isosuperfícies que representam a carga desemparelhada no sistema se alteraram de forma significativa na presença da molécula de metanol. Além disso, há também uma correlação desses efeitos de transição eletrônica com a posição desses mesmos solventes, tendo em vista que a estrutura de Cobalto e Fenantrolina não a apresentou alterações em suas propriedades, diferindo apenas na posição desses solventes.

Nessa perspectiva, há outro ponto de suma importância que foi analisado: a frequência da qual os solventes se apresentam nas células em um sólido real. No contexto do presente trabalho, foram considerados, para os sistemas solvatados o extremo no qual todas as células unitárias apresentam solventes. Entretanto, para um sólido real, isso quase sempre não se apresenta como verdade. Desse modo, foi realizado um cálculo para a estrutura de Níquel e fenantrolina, na qual foi construída uma supercélula constituída por duas células unitárias, uma delas contendo a distribuição de solventes da PARTEA, e a outra apenas com as moléculas de água centrais.

Desse modo, nessa supercélula, encontram-se 8 átomos de Níquel. Levando em consideração que o momento magnético encontrado para os íons centrais de níquel em sistemas dos quais a solvatação não interage com o número de elétrons desemparelhados dos sistemas é igual a 2 magnétons de Bohr por metal, esperavam-se 16 magnétons de Bohr para o sistema como um todo, considerando que as impurezas não afetassem essa propriedade. Entretanto, ao obter um momento de dipolo magnético maior, localizado na célula com solventes, como analisado na subseção referente aos sistemas de Níquel foi

possível notar uma redistribuição eletrônica importante, que se dá de forma local, em quaisquer células que apresentarem esse tipo de solvatação.

Outro ponto chave abordado nessa dissertação diz respeito ao papel dos solventes na entalpia de formação dos complexos. Ao analisar o exemplo trivial desse processo, a influência da molécula de água central, é percebido que o sistema adquire caráter menos energético quando ela se faz presente, indicando uma configuração mais estável. Desse modo, é possível que os demais solventes também hajam de forma similar, contribuindo para a estabilidade do sistema.

Além disso, ao tomar como exemplo a estrutura a base de Cobalto, foram feitas reduções nas ligações Co-N para os dois ligantes, onde foi possível observar efeitos importantes. Nesses efeitos, foi possível notar uma redução gradual do valor do momento de dipolo magnético por átomo de Cobalto, que realiza uma transição suave a medida que as distâncias de ligação são encurtadas, de 3,0 magnétons de Bohr para 1,0 magnéton de Bohr. Isso indica uma reorganização eletrônica contínua, ao longo das coordenadas estruturais, um comportamento característico entre transições de Spin ou de um interconversão entre diferentes formas tautométricas, onde há alteração da distribuição a densidade de carga por spin e portanto, no pareamento eletrônico entre o íon metálico e os ligantes.

Por fim, se fazem necessárias novas análises, tanto experimentais quanto teóricas, tendo em vista que os resultados obtidos apontam apenas para a possibilidade da ocorrência do tautomerismo nos compostos de coordenação estudados. Nessa perspectiva, vale ressaltar que os estudos referentes aos metais cromo, manganês, ferro, níquel e cobre, se fazem de uma perspectiva puramente teórica, embora hajam na literatura ocorrências desse fenômeno em compostos com esses metais na coordenação em que se apresentam nesse estudo, como abordado na motivação do projeto. Apesar disso, os dados obtidos revelam com êxito várias propriedades eletrônicas de interesse.

Quanto as novas perspectivas a partir desses resultados, é possível definir algumas abordagens que permitam uma análise mais detalhada dos resultados aqui obtidos. Assim, um dos meios para se comprovar o fenômeno da tautomeria de Valência, do ponto de vista teórico através da DFT, é encontrar duas distribuições eletrônicas distintas, mas que apresentem dois mínimos de energia possíveis. Esse método pode indicar as próximas abordagens teóricas referentes aos complexos analisados, fazendo-se necessárias novas medidas em diferentes condições, sendo a temperatura um ponto de partida relevante.

Não obstante, faz-se necessário a tentativa de sintetização e caracterização dos compostos teóricos a fim de comparar os resultados obtidos através da DFT no presente estudo, com possíveis futuros dados experimentais, além da análise cristalográfica dos devidos sistemas sem a presença de solventes. Finalmente, novas perspectivas podem ser somadas ao estudo desses complexos analisando seu espectro de absorção, que também pode fornecer informações importantes para o estudo de transições eletrônicas, sendo a vantagem dessa metodologia a obtenção de dados do ponto de vista teórico, ainda utilizando da DFT. Assim, espera-se que nesse documento estejam presentes resultados relevantes para o campo em questão, objetivando assim uma familiarização do leitor para com o fenômeno do tautomerismo e as possibilidades que um estudo teórico via DFT pode fornecer.

Referências

- [1]- **SOLER, J. M.** et al. The SIESTA method for *ab initio* order-N materials simulation. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 14, n. 11, p. 2745–2779, 2002. DOI: 10.1088/0953-8984/14/11/302.
- [2]- **NEMOSHKALENKO, V. V.; ANTONOV, N. V.** *Computational Methods in Solid State Physics*. 1. ed. Boca Raton: CRC Press, 1999. ISBN 9056990942.
- [3]-**CAPELLE, Klaus.** A bird's-eye view of density-functional theory. *Brazilian Journal of Physics*, São Paulo, v. 36, p. 1318–1343, dez. 2006. DOI: 10.1590/S0103-97332006000700035
- [4]-**PIERPONT, C. G.** Transition metal complexes of o-quinone ligands. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 216–217, p. 99–125, 2001. DOI: 10.1016/S0010-8545(01)00313-0.
- [5]- **SCHULTZ, D. A.** Valence tautomerism in dioxolene complexes of cobalt. In: MILLER, J. S.; DRILLON, M. (eds.) *Magnetism: Molecules to Materials II*. Weinheim: Wiley-VCH, 2001. p. 281–306 .
- [6]-**EVANGELIO, E.; RUIZ-MOLINA, D.** Valence tautomerism: more actors than just electroactive ligands and metal ions. *Comptes Rendus. Chimie*, v. 11, n. 10, p. 1137–1154, 2008. DOI: 10.1016/j.crci.2008.09.007
- [7]-**SCHMIDT, R. D.** et al. Synthesis and magnetic properties of valence tautomeric cobalt dioxolene complexes: steric control of intramolecular electron transfer. *Journal of the American Chemical Society*, v. 132, n. 17, p. 6261–6273, 2010. DOI: 10.1021/ja909516n.
- [8]- **ROUX, C.** et al. High-pressure behavior of cobalt-dioxolene complexes: influence on valence tautomerism. *Inorganic Chemistry*, v. 35, n. 10, p. 2846–2852, 1996. DOI: 10.1021/ic951421t.
- [9]-**CUI, Aili; TAKAHASHI, Kazuyuki; FUJISHIMA, Akira; SATO, Osamu.** Mechanism and relaxation kinetics of photo-induced valence tautomerism of [Co(phen)(3,5-DBSQ)₂] \cdot C₆H₅Cl. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 167, n. 2–3, p. 69–73, 2004. DOI: [10.1016/j.jphotochem.2004.03.010](https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2004.03.010).
- [10]-**HENDRICKSON, David N.; PIERPONT, Cortlandt G.** Valence tautomeric transition metal complexes. In: MILLER, J. S.; DRILLON, M. (eds.) *Spin Crossover in Transition Metal Compounds II*. Topics in Current Chemistry, v. 234. Berlin: Springer, 2004. p. 63–95. DOI: 10.1007/b95413.

Referências

- [11]-**REHSE, Anja; LINSEIS, Michael; AZARKH, Mykhailo; DRESCHER, Malte; WINTER, Rainer F.** Valence tautomerism in chromium half-sandwich triarylmethylidene dyads. *Inorganics*, v. 11, n. 11, p. 448, 2023. DOI: 10.3390/inorganics11110448.
- [12]-**EVANGELIO, Emilia; RUIZ-MOLINA, Daniel.** Valence tautomerism: new challenges for electroactive ligands. *European Journal of Inorganic Chemistry*, v. 2005, n. 15, p. 2957–2971, 2005. DOI: 10.1002/ejic.200500323.
- [13]-**KIMURA, Shuji; BILL, Eckhard; BOTHE, Eberhard; WEYHERMÜLLER, Thomas; WIEGHARDT, Karl.** New route to the mixed valence semiquinone–catecholate based mononuclear FeIII and catecholate based dinuclear MnIII complexes: first experimental evidence of intramolecular electron transfer. *Inorganic Chemistry*, v. 44, n. 22, p. 8042–8051, 2005. DOI: 10.1021/ic049579i.
- [14]-**LEE, Heejin et al.** Copper(I)-Catalyzed Synthesis of 1,4-Disubstituted 1,2,3-Triazoles from Azidoformates and Aryl Terminal Alkynes. *Journal of Organic Chemistry*, v. 83, n. 8, p. 4805–4811, 2018. DOI: 10.1021/acs.joc.8b00022.
- [15]-**LAWRANCE, Geoffrey A.** *Introduction to Coordination Chemistry*. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2009.
- [16]-**ZAHIR, F. Z. M.** et al. Predicting valence tautomerism in diverse cobalt–dioxolene complexes: elucidation of the role of ligands and solvent. *Chemical Science*, v. 15, p. 5694–5710, 2024. DOI: 10.1039/D3SC04493A.
- [17]-**RIBEIRO, Marcos A.** et al. Cobalt lawsonite complexes: Searching for new valence tautomers. *Dalton Transactions*, v. 42, p. 5462–5470, 2013. DOI: 10.1039/C3DT32968B.
- [18]-**MULYANA, Yanyan et al.** Solvation effects on the valence tautomeric transition of a cobalt complex in the solid state. *Dalton Transactions*, v. 39, n. 20, p. 4757–4767, 2010. DOI: 10.1039/b916749h.
- [19]-**DRUDE, P.** Zur Elektronentheorie der Metalle. *Annalen der Physik*, v. 306, n. 3, p. 566–613, 1900.
- [20]-**FERMI, E.** Zur Quantelung des idealen einatomigen Gases. *Zeitschrift für Physik*, v. 36, p. 902–912, 1926.
- [21]-**SHOLL, David S.; STECKEL, Janice A.** *Density Functional Theory: A Practical Introduction*. Hoboken, NJ: Wiley, 2009.

Referências

- [22]-**KOHN, Walter**. Density Functional Theory: Foundations. In: *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*. Cambridge: Cambridge University Press, 2020. p. 129–170. DOI: 10.1017/9781108555586.008.
- [23]-**KOHN, W.; SHAM, L. J.** Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, v. 140, n. 4A, p. A1133–A1138, 1965. DOI: [10.1103/PhysRev.140.A1133](https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133).
- [24]-**KLEINMAN, L.; BYLANDER, D. M.** Efficacious form for model pseudopotentials. *Physical Review Letters*, v. 48, p. 1425, 1982.
- [25]-**VANDERBILT, D.** Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Physical Review B*, v. 41, p. 7892, 1990.
- [26]-**TROULLIER, N.; MARTINS, J. L.** Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Physical Review B*, v. 43, p. 1993, 1991.
- [27]-**KOHN, W.; BECKE, A. D.; PARR, R. G.** Density functional theory of electronic structure. *Journal of Physical Chemistry*, v. 100, p. 12974, 1996.
- [28]-**CEPERLEY, D. M.; ALDER, B. J.** Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Physical Review Letters*, v. 45, p. 566, 1980.
- [29]-**PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M.** Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, v. 77, p. 3865, 1996. Erratum: *ibid.*, v. 78, p. 1396(E), 1997.
- [30]-**SOLER, J. M.; ARTACHO, E.; GALE, J. D.; GARCÍA, A.; JUNQUERA, J.; ORDEJÓN, P.; SÁNCHEZ-PORTAL, D.** The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 14, n. 11, p. 2765–2779, 2002. DOI: 10.1088/0953-8984/14/11/302.
- [31]-**SILVA, João Carlos da; SILVA, Maria Aparecida da; PEREIRA, José Antônio.** Distribuição de carga em complexos de metais de transição com ligante Schiff base biquinona. *Inorganic Chemistry*, v. 28, n. 24, p. 1425–1432, 1989. DOI: 10.1021/ic00323a020.
- [32]-**PIMENTA, Lucas Gustavo Gonçalves.** *Estudo da estrutura eletrônica do tautomerismo em cristais de complexos de cobalto; estrutura e estabilidade de LNAs (DNAs modificados)*. 2020. 138 f. Dissertação (Mestrado em Física) — Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2020. Disponível em: <https://repositorio.ufmg.br/handle/1843/49114>.