

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
Instituto de Física

INSTITUTO DE FÍSICA

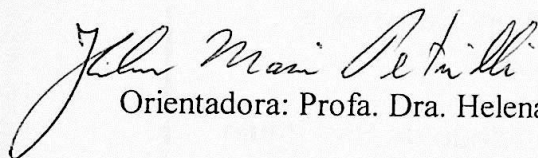
Serviço de Biblioteca e Informação

Tombo: 3997 Ex. 1

**Interação de quadrupolo nuclear em
complexos envolvendo metais**

Sandro Pereira Vilela

Dissertação apresentada ao Instituto
de Física da Universidade de São
Paulo para a obtenção do título de
mestre em ciências.



Orientadora: Profa. Dra. Helena M. Petrilli

Banca Examinadora:

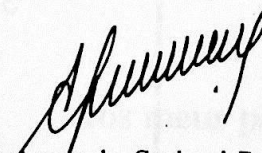
Profa. Dra. Helena Maria Petrilli - IFUSP

Profa. Dra. Alinka Lépine-Szily - IFUSP

Profa. Dra. Maristela Olzon Monteiro Dionysio de Souza - UFSCar



São Paulo
2004



Prof. Armando Corbani Ferraz
Presidente da Comissão de Pós Graduação

del. 04/03/04

537.5

V699i

M

Ex. 1

SBI-IFUSP



305M810T3997

FICHA CATALOGRÁFICA
Preparada pelo Serviço de Biblioteca e Informação
do Instituto de Física da Universidade de São Paulo

Vilela, Sandro Pereira

Interação de Quadrupolo Nuclear em Complexos
Envolvendo Metais. São Paulo, 2004

Dissertação (Mestrado) - Universidade de São Paulo.
Instituto de Física - Depto. de Física dos Materiais e
Mecânica

Orientadora: Profa. Dra. Helena Maria Petrilli
Área de Concentração: Física

Unitermos:

1. Gradiente de Campo Elétrico no Núcleo;
2. Método PAW;
3. Thiocrownethers.

USP/IF/SBI-021/2004

Agradecimentos

*Concede-me, Senhor meu Deus,
uma inteligência que te conheça, uma vontade que te
busque, uma sabedoria que te encontre, uma vida que te
agrade, uma perseverança que te espere com confiança, e
uma confiança que te possua, enfim.*

São Tomás de Aquino

Aos meus pais

Agradecimentos

A minha orientadora, Profa. Dra. Helena Petrilli, por ter me proporcionado a oportunidade de concluir os meus estudos de Mestrado no Instituto de Física da Universidade de São Paulo, pela extrema paciência e dedicação .

A Profa. Dra. Marília Junqueira Caldas, pelo auxílio na orientação do trabalho e pelo ótimo ambiente de trabalho do grupo.

Ao Prof. Dr. Artur Wilson Carbonari e Prof. Dr. José Mestnik Filho , pela preciosa e dedicada ajuda com as muitas dúvidas que me acometeram durante este trabalho.

A Prof. Dra. Alinka Lépine-Szily, pelo carinho e incentivo.

A Prof. Dra. Ana Regina Blak, pela extrema atenção, carinho e apoio prestados.

Ao Prof. Dr. Armando Corbani Ferraz, pelo auxílio prestado.

A minha mãe e ao meu pai, pelo estímulo e paciência.

Aos meus inúmeros amigos, que sempre me apoiaram, em verdade são mais do que amigos, mas verdadeiros investidores. A relação é grande, graças a Deus:

- ao Pedro e à Lúcia, grandes amigos.
- ao Juliano, André e Mauro, sempre me apoiando no que precisasse.
- ao Julian, Mauricio, Joelson e Dimas, não os esqueço.

Aos amigos do grupo, Bene, Rodrigo, Henady, Marcel, Andrei, Liliane, Marcelo e Alexandre, pelo ótimo ambiente de trabalho.

Agradeço, também, ao CNPQ pelo suporte financeiro e ao Laboratório de Computação Avançada da Universidade de São Paulo (LCCA-USP).

Resumo

Neste trabalho calculamos a estrutura eletrônica e o gradiente de campo elétrico no núcleo (GCE) nos sítios de Ag e Cd dos compostos “thiocrownethers” $C_6H_{12}S_3ClAg$ e $C_6H_{12}S_3ClCd$. Utilizamos o método PAW (Projector Augmented-Wave Method), que é um método de primeiros princípios bastante preciso dentro da teoria do funcional da densidade.

Os resultados de GCE calculados teoricamente são comparados com valores experimentais existentes na literatura, obtidos através da técnica TDPAC (*Time Differential Perturbed Angular Correlations*). Nosso estudo revela as diferenças e semelhanças de comportamento entre os dois compostos e procura responder a questões relevantes para a técnica de medida onde um corpo de prova ^{111}Ag é introduzido na amostra e decai no ^{111}Cd . Nossos resultados de GCE são comparados também a valores da literatura obtidos através do assim chamado “modelo de cargas pontuais” que é bastante rudimentar.

Abstract

The electronic structure and the electric field gradient at the nucleus (EFG) at the Ag and Cd sites in "thiocrownethers" $C_6H_{12}S_3ClAg$ and $C_6H_{12}S_3ClCd$ are calculated here. We use the PAW (Projector Augmented-Wave Method) method that is a very precise first principles method in the framework of the density functional theory.

The theoretically calculated EFG results are compared with experimental values, previously discussed in the literature, and obtained through the TDPAC (Time Differential Perturbed Angular Correlations) technique. We study the similarities and differences in the behaviour of the two compounds. Our aim is to answer relevant questions related to the experiments where a Ag^{111} probe is introduced in the sample and decays to Cd^{111} . Our results for the GCE are also compared to values obtained through the very crude "point charge model" (PCM), available in the literature.

Índice

1. Introdução	1
2. Métodos Computacionais e Abordagem Teórica	3
2.1 Introdução	3
2.2 O método PAW	4
2.2.1 Introdução	4
2.2.2 Teoria da Transformação	5
2.2.3 Operador de Transformação	6
2.2.4 Valores Esperados	9
3. Gradiente de Campo Elétrico no Núcleo	14
3.1 Introdução	14
3.2 Fundamentos Teóricos	14
3.3 Desenvolvimento dos termos do tensor GCE através do Método PAW	18
4. Correlações Angulares Perturbadas Diferenciais no tempo (TDPAC)	22
4.1 Introdução	22
4.2 Correlação angular $\gamma - \gamma$	23
4.3 Sonda TDPAC	27
4.4 Espectro TDPAC para os thiocrownethers	28
5. Resultados e Discussão	30
5.1 Introdução	30
5.2 Detalhes Computacionais	31
5.3 Resultados obtidos	32
5.3.1 Composto Thiocrownether $C_6H_{12}S_3ClAg$	32
5.3.1-I Célula unitária (9, 7, 15)	32
5.3.1-II Célula unitária (12, 12, 15)	41
a-) sem desacoplamento	41

b-) com desacoplamento	47
5.3.2 Composto Thiocrownether $C_6H_{12}S_3ClCd$	57
5.3.2-I Célula unitária (9, 7, 15) sem esquema de desacoplamento	58
5.3.2-II Célula unitária(12, 12, 15) com esquema de desacoplamento	60
6. Conclusões	67
Apêndice	
Dinâmica Molecular Car-Parrinello	69
Referências	71

Capítulo 1

Introdução

Um período de intensa atividade no estudo dos ligantes *thiocrownethers* ocorreu na década passada [Mon 02], [Greg 99] e [Coo 88]. Este interesse se deve à crescente ampliação da utilização destes compostos em áreas tanto de pesquisa básica como aplicada [Rog 95].

Thiocrownethers, são importantes ligantes*, especialmente para metais de transição [Roc 02] e [Gra94]. Uma das aplicações corresponde ao desenho de magnetos moleculares [Nis02], enquanto que outra, que motivou o presente trabalho, reside na destruição de tumores malignos através de rádio-nuclídeos.

O isótopo ^{111}Ag tem sido proposto para aplicações em radio-imunoterapia, no entanto, para que ocorra uma aplicação deste nuclídeo para propósitos radioterápicos, um ligante, deverá estabilizar a Ag sob condições “*in vivo*”. Sendo assim, complexos de Ag parecem ser interessantes. Uma sugestão que se apresenta são os thiocrownethers que são capazes de encapsular a $[\text{Ag}]^+$ viabilizando, assim, o uso terapêutico [Rog 95].

O grupo do Prof. T. Butz na Universidade de Leipzig na Alemanha tem utilizado a técnica TDPAC (*Time Differential Perturbed Angular Correlations*) para investigar “*in vitro*” complexos com possíveis aplicações na indústria radiofarmacêutica [Ric 99]. O estudo quantitativo da ligação de um nuclídeo radioativo ao quelante** sob condições fisiológicas através de métodos convencionais como raio-X ou NMR (*nuclear magnetic resonance*), é barrado pela falta de sensibilidade destes métodos. Por outro lado, para obter informações estruturais no regime de baixas concentrações, a interação de quadrupolo

* Ligantes são grupos ligados ao íon central, no processo de formação de íons complexos que são englobados no conceito geral de complexação [Rus 82].

** O nome quelante deriva da palavra grega “*Chela*”, que significa pinça, porque o anel que se forma entre o quelante e o metal é similar, em aparência, aos braços de um caranguejo com o metal em suas pinças. A quelação é a habilidade de um composto químico para formar uma estrutura em anel com um íon metálico resultando em um composto com propriedades químicas diferentes das do metal original [Val 93].

nuclear (NQI) da sonda ^{111}Ag (que decai a ^{111}Cd via decaimento β^-) determinada via TDPAC pode ser utilizada. A informação assim obtida pode contribuir para o desenho racional e deliberar sobre modificações dos sistemas ligantes. Para atribuir uma dada NQI a uma coordenação específica do corpo de prova TDPAC, é vantajoso conhecer a estrutura cristalina de uma dada amostra; esta é a primeira etapa para investigações posteriores sob condições onde métodos estruturais convencionais não são aplicáveis, tais como complexos em soluções em concentrações de traçadores. No caso da ^{111}Ag , como já mencionamos, os thiocrownethers apresentam potencial aplicação como ligantes quelantes que podem ser acoplados a anticorpos que apresentem afinidade ao tecido afetado. Neste caso se faz necessária informação estrutural sobre a coordenação do metal no regime de concentrações muito baixas (traçadores), utilizadas para aplicações clínicas, a fim de otimizar de forma racional a estabilidade molecular de um radiofármaco.

No presente trabalho, investigamos através de cálculos de estrutura eletrônica o gradiente de campo elétrico no núcleo (GCE) e propriedades estruturais, de complexos de Ag e Cd com os compostos thiocrownethers: $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{S}_3\text{ClAg}$ e $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{S}_3\text{ClCd}$. O GCE pode ser avaliado através das medidas TDPAC da NQI para a sonda ^{111}Ag que decai a ^{111}Cd ; sendo assim, é interessante uma simulação teórica dos dois compostos. A estrutura na fase cristalina do $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{S}_3\text{ClAg}$ é conhecida e a Ag adota uma posição tetracoordenada numa esfera de coordenação tetrahédrica distorcida [Phi 88]. É interessante notar que neste caso a literatura coloca que "por uma razão desconhecida" o vetor Ag-Cl não é perpendicular ao plano S_3 . Utilizamos o método Projector-Augmented Wave Method (PAW) [Blo 94] que é um método de primeiros princípios dentro da teoria do funcional de densidade estado da arte, para o cálculo de GCE e propriedades eletrônicas e estruturais neste tipo de compostos.

Dedicamos o capítulo 2 a uma breve descrição do método PAW. No capítulo 3 abordamos o modelo teórico do GCE e como este é obtido através do PAW. O capítulo 4 é dedicado à técnica TDPAC. No capítulo 5 apresentamos os resultados teóricos obtidos no presente trabalho utilizando o método PAW, e comparamos com os dados experimentais encontrado na literatura [Ric 99]. No capítulo 6 apresentamos nossas conclusões.

Capítulo 2

Métodos Computacionais e Abordagem Teórica

2.1 Introdução

Um dos grandes desejos dos físicos é o de explicar e prever as propriedades (elétricas, térmicas, magnéticas, etc.) dos sólidos, conhecendo-se apenas os seus constituintes primários, os átomos. Porém, esta não é uma questão fácil. Em princípio, com a equação de Schrödinger, tal problema estaria solucionado. No entanto, resolver a equação de Schrödinger mostrou-se extremamente difícil, por ser um problema que envolve um número muito grande de corpos.

Uma maneira de reduzir o complicado problema de muitos corpos a vários problemas de um corpo é a *Teoria do Funcional de Densidade (DFT)* [Cap 03], a qual forma hoje a base da maioria dos cálculos de estrutura eletrônica em física e química. Muito do que se conhece sobre propriedades elétricas, magnéticas e estruturais da matéria foi obtido através de cálculos usando a DFT, e a prova da grande contribuição da DFT para a ciência dos materiais encontra-se refletida no prêmio Nobel de 1998, em química, concedido a Walter Kohn [Koh 99], pelos seus trabalhos usando DFT.

Neste trabalho empregamos o método *Projector-Augmented Wave (PAW)* desenvolvido por Blöchl [Blo 94], o qual foi elaborado dentro do formalismo da DFT, na formulação de Kohn-Sham.

2.2 O Método PAW

Uma breve introdução ao método PAW será apresentada. O método PAW corresponde a um método *all-electron* para simulações de dinâmica molecular *ab-initio* e técnicas de recozimento simulado com funções de onda total. Ele estende e combina a tradição dos métodos “*augmented wave*” e “*pseudopotencial*”.

2.2.1- Introdução

A nossa intenção, neste capítulo, é a de rever o método PAW [Blo 94], porém não iremos apresentar uma abordagem completa ou detalhada da metodologia, mas apenas expor as principais idéias. Uma descrição mais detalhada poderá ser encontrada, também, na dissertação de mestrado de A. Huamantinicco [Hua 03].

A idéia central dos métodos de cálculo de estrutura eletrônica consiste em resolver a equação de Schrödinger para uma molécula ou sólido, para calcular, assim, energia total resultante, forças, gradientes de campo elétrico e outras quantidades de interesse.

A DFT no esquema de Kohn-Sham [Kon 65] e [Hoh 64] mapeia uma descrição de elétrons interagentes usando uma de elétrons não-interagentes em um potencial efetivo. A resolução das equações de Kohn-Sham remanescentes com equações de Schrödinger de uma partícula possuem substanciais dificuldades numéricas, uma vez que, em geral:

(1)- na região atômica, próxima ao núcleo, a energia cinética dos elétrons é grande, resultando em rápidas oscilações da função de onda. Uma mudança no “meio químico” produz em geral um efeito sutil na forma da função de onda, a qual pode ser bem representada por um pequeno conjunto de base.

(2)- na região entre os átomos a situação é oposta. A energia cinética é pequena e a função de onda é suave. Entretanto, a função de onda é flexível e responde fortemente ao meio. Isto requer um conjunto de base, aproximadamente, completo e grande.

Várias estratégias foram desenvolvidas visando atender a estas exigências [Blö 02], entre elas temos o método PAW, utilizado no presente trabalho.

2.2.2- Teoria da Transformação

Seguiremos aqui o desenvolvimento apresentado por Blöchl, Först e Schimpl na ref. [Blö 02].

Na raiz do método PAW está a transformação que mapeia as funções de onda verdadeiras, com suas estruturas nodais, em funções de onda auxiliares numericamente convenientes. Com esta transformação podemos expandir as funções de onda auxiliares numa base conveniente e obter todas as propriedades físicas após a reconstrução das funções de ondas relacionadas (verdadeiras, ou “físicas”). O objetivo é encontrar funções de onda auxiliares “suaves” que possuem uma rápida convergência numa expansão em ondas planas.

Denotaremos as funções de onda de uma partícula como $|\Psi_n\rangle$ e as funções de onda auxiliares como $|\tilde{\Psi}_n\rangle$. Note-se que o “til” se refere à representação das funções de onda auxiliares suaves, o “n” é o índice de nível do estado de uma partícula e contém um índice de banda, um ponto-k e um índice de spin. A transformação da função auxiliar para a função de onda “física” é aqui representado por \mathfrak{S}

$$|\Psi_n\rangle = \mathfrak{S}|\tilde{\Psi}_n\rangle, \quad [2.1]$$

Usamos aqui a notação através de bras e kets, de Dirac. A função de onda $\Psi_n(r)$ corresponde ao ket $|\Psi_n\rangle$ e a função de onda complexo conjugado $\Psi_n^*(r)$ corresponde ao bra $\langle\Psi_n|$.

No trabalho original [Blö 94], as funções de onda auxiliares foram denominadas pseudo funções de onda e as funções de onda verdadeiras foram chamadas de *all-electron*. Esta mudança de nomenclatura para maior clareza foi implementada na referência [Blö 02].

2.2.3- Operador de Transformação

O operador de transformação \mathfrak{S} deve modificar a suave função de onda auxiliar em cada região atômica, de modo que a função de onda resultante possua a estrutura nodal correta. É então razoável que se escreva a transformação como a identidade mais a soma das contribuições atômicas S_R

$$\mathfrak{S} = 1 + \sum_R S_R, \quad [2.2]$$

Para cada átomo, S_R adiciona a diferença entre a função de onda verdadeira e a função de onda auxiliar. O índice R refere-se ao sítio atômico.

Os termos locais S_R são definidos em termos das soluções $|\phi_i\rangle$ da equação de Schrödinger para átomos isolados. Este conjunto de ondas parciais $|\phi_i\rangle$ servirá como conjunto de base, tal que toda função de onda relevante, possa ser expressa perto do núcleo como superposição das funções de onda parciais com os coeficientes c_i a serem determinados:

$$\Psi(\vec{r}) = \sum_{i \in R} \phi_i(\vec{r}) c_i \quad \text{para } |\vec{r} - \vec{R}_R| < r_{c,R}, \quad [2.3]$$

Aqui o índice de somatório, i , engloba os índices de sítio atômico R , números quânticos de momento angular por sítio, l e m , e número de ondas parciais por momento angular por sítio n , isto é, $i = R, l, m, n$. Com $i \in R$ nós indicamos as funções de onda parciais que pertencem ao sítio R e \vec{R}_R é a posição do núcleo do sítio R . Note que as funções de onda parciais não correspondem necessariamente a estados ligados e não são portanto normalizáveis a menos que as truncemos além de um certo raio de corte $r_{c,R}$. O método PAW é formulado de forma que os resultados finais não dependam do local onde as funções de onda parciais foram truncadas, desde que isto não seja feito muito próximo ao núcleo.

Uma vez que as funções de onda de “caroço” não se espalham para a vizinhança dos átomos nós as trataremos diferentemente. Atualmente, usamos a aproximação de *frozen-core* de modo que a densidade e a energia dos elétrons de caroço sejam idênticas àquelas dos correspondentes átomos isolados. A transformação \mathcal{S} deve produzir somente funções de onda ortogonais aos elétrons de caroço, enquanto que os elétrons de caroço são tratados separadamente. Conseqüentemente, o conjunto de ondas parciais atômicas inclui apenas os estados de valência que são ortogonais às funções de onda de caroço do átomo.

Para cada uma das ondas parciais $|\phi_i\rangle$ escolhemos uma onda parcial auxiliar $|\tilde{\phi}_i\rangle$.

A identidade

$$\begin{aligned} |\phi_i\rangle &= (1 + S_R) |\tilde{\phi}_i\rangle \\ S_R |\tilde{\phi}_i\rangle &= |\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle \end{aligned} \quad \text{para } i \in R, \quad [2.4]$$

define a contribuição local S_R para o operador transformação. Uma vez que $1 + S_R$ deve mudar a função de onda apenas localmente, requereremos que as ondas parciais e suas correspondentes funções auxiliares sejam idênticas, além de um determinado raio r_c .

$$\phi_i(r) = \tilde{\phi}_i(r) \quad \text{para } |\vec{r} - \vec{R}_R| > r_{c,R}, \text{ e } i \in \bar{R} \quad [2.5]$$

A fim de podermos aplicar o operador transformação em uma arbitrária função de onda auxiliar, é necessário poder expandir a função de onda auxiliar, localmente, em funções de onda auxiliares parciais

$$\tilde{\Psi}(\vec{r}) = \sum_{i \in R} \tilde{\phi}_i(\vec{r}) \langle \tilde{p}_i | \tilde{\Psi} \rangle \quad \text{para } |\vec{r} - \vec{R}_R| < r_{c,R}, \quad [2.6]$$

Isto define as funções projetoras $|\tilde{p}_i\rangle$ que “investigam” o caráter local das funções de onda auxiliares na região atômica. Da equação 2.6 podemos derivar $\sum_i |\tilde{\phi}_i\rangle \langle \tilde{p}_i| = 1$, que é válida dentro de r_c . Pode ser mostrado, por inserção, que a identidade da equação 2.6 vale para

qualquer função de onda auxiliar, $|\tilde{\Psi}\rangle$, que possa ser expandida localmente em funções de ondas auxiliares, $|\tilde{\phi}_j\rangle$, se

$$\langle \tilde{p}_i | \tilde{\phi}_j \rangle = \delta_{i,j} \quad \text{para } i, j \in R, \quad [2.7]$$

Note que nem as funções projetoras nem as funções de onda parciais necessitam ser ortogonais entre si.

Combinando-se a equação 2.4 e a 2.6, podemos aplicar S_R sobre qualquer função de onda auxiliar.

$$S_R |\tilde{\Psi}\rangle = \sum_{i \in R} S_R |\tilde{\phi}_i\rangle \langle \tilde{p}_i | \tilde{\Psi}\rangle = \sum_{i \in R} (|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle) \langle \tilde{p}_i | \tilde{\Psi}\rangle, \quad [2.8]$$

Portanto o operador transformação será

$$\mathfrak{S} = 1 + \sum_i (|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle) \langle \tilde{p}_i |, \quad [2.9]$$

Onde a soma é sobre todas as funções de onda parciais de todos os átomos. A função de onda verdadeira poderá ser expressa como

$$|\Psi\rangle = |\tilde{\Psi}\rangle + \sum_i (|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle) \langle \tilde{p}_i | \tilde{\Psi}\rangle = |\tilde{\Psi}_n\rangle + \sum_R (|\Psi_R^1\rangle - |\tilde{\Psi}_R^1\rangle), \quad [2.10]$$

onde

$$|\Psi_R^1\rangle = \sum_{i \in R} |\phi_i\rangle \langle \tilde{p}_i | \tilde{\Psi}\rangle, \quad [2.11]$$

e

$$|\tilde{\Psi}_R^1\rangle = \sum_{i \in R} |\tilde{\phi}_i\rangle \langle \tilde{p}_i | \tilde{\Psi}\rangle, \quad [2.12]$$

Para entender a expressão para a função de onda verdadeira, equação 2.10, devemos nos concentrar nas diferentes regiões do espaço:

a-) Longe dos átomos, as funções de onda parciais são, de acordo com a equação 2.5, idênticas as funções de onda auxiliares e a função de onda auxiliar $\tilde{\Psi}(\mathbf{r})$ será idêntica à função de onda verdadeira $\Psi(\mathbf{r})$.

b-) Próximo a um átomo, a função de onda verdadeira $\Psi(\mathbf{r}) = \Psi^1_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})$ é construída a partir de funções de onda parciais, que possuem a estrutura nodal apropriada, já que a função de onda auxiliar e sua expansão em ondas parciais são iguais de acordo com a equação 2.6.

Na prática as expansões das funções de onda parciais são truncadas. Sendo assim, a identidade da equação 2.6 não é estritamente válida. Como resultado temos que as funções de ondas planas também contribuem para a função de onda verdadeira dentro da região atômica. Temos entretanto a vantagem de que os termos perdidos na expansão (truncada) são parcialmente compensados pelas ondas planas, o que explica a rápida convergência das expansões das funções de onda no método PAW.

Freqüentemente vem à tona a questão se a transformação das funções de ondas auxiliares fornece corretamente a função de onda verdadeira. A transformação deveria ser considerada meramente como uma mudança de representação análoga à transformação de coordenadas. Se o funcional da energia total é transformado consistentemente o seu mínimo deverá produzir uma função de onda que produza corretamente a função $|\psi\rangle$.

2.2.4. Valores esperados

Valores esperados podem ser obtidos da função de onda verdadeira reconstruída ou diretamente das funções de onda auxiliares

$$\begin{aligned} \langle A \rangle &= \sum_n f_n \langle \Psi_n | A | \Psi_n \rangle + \sum_{n=1}^{N_c} \langle \phi_n^c | A | \phi_n^c \rangle, \\ &= \sum_n f_n \langle \tilde{\Psi}_n | \mathcal{S}^* A \mathcal{S} | \tilde{\Psi}_n \rangle + \sum_{n=1}^{N_c} \langle \phi_n^c | A | \phi_n^c \rangle \end{aligned} \quad [2.13]$$

onde f_n são as ocupações dos estados de valência e N_c é o número de estados de caroço. O primeiro termo abrange os estados de valência, e o segundo os estados de caroço.

Agora, podemos decompor os elementos de matriz nas suas contribuições individuais de acordo com a equação 2.10.

$$\begin{aligned}
 \langle \Psi | A | \Psi \rangle &= \left\langle \tilde{\Psi} + \sum_R (\Psi_R^1 - \tilde{\Psi}_R^1) \middle| A \middle| \tilde{\Psi} + \sum_{R'} (\Psi_{R'}^1 - \tilde{\Psi}_{R'}^1) \right\rangle \\
 &= \underbrace{\langle \tilde{\Psi} | A | \tilde{\Psi} \rangle + \sum_R (\langle \Psi_R^1 | A | \Psi_R^1 \rangle - \langle \tilde{\Psi}_R^1 | A | \tilde{\Psi}_R^1 \rangle)}_{(primeira\ parte)} \\
 &\quad + \underbrace{\sum_R (\langle \Psi_R^1 - \tilde{\Psi}_R^1 | A | \tilde{\Psi} - \tilde{\Psi}_R^1 \rangle + \langle \tilde{\Psi} - \tilde{\Psi}_R^1 | A | \Psi_R^1 - \tilde{\Psi}_R^1 \rangle)}_{(segunda\ parte)}, \quad [2.14] \\
 &\quad + \underbrace{\sum_{R \neq R'} \langle \Psi_R^1 - \tilde{\Psi}_R^1 | A | \Psi_{R'}^1 - \tilde{\Psi}_{R'}^1 \rangle}_{(terceira\ parte)}
 \end{aligned}$$

Somente a primeira parte da equação 2.14 é calculada explicitamente. A segunda e terceira partes são desprezadas, porque elas se anulam para operadores suficientemente locais desde que a expansão em ondas parciais esteja convergida. Isto pode ser visto da seguinte maneira: a função $\Psi_R^1 - \tilde{\Psi}_R^1$ se anula por construção além de uma dada região de *augmentation*, porque as ondas parciais são, aos pares, idênticas além desta região. A função $\tilde{\Psi} - \tilde{\Psi}_R^1$ se anula dentro da região de *augmentation*, se a expansão em ondas parciais estiver suficientemente convergida. Em nenhuma região do espaço ambas funções, $\Psi_R^1 - \tilde{\Psi}_R^1$ e $\tilde{\Psi} - \tilde{\Psi}_R^1$, são simultaneamente diferentes de zero. De forma similar, as funções $\Psi_R^1 - \tilde{\Psi}_R^1$ de diferentes sítios nunca são diferentes de zero na mesma região do espaço. Assim, a segunda e a terceira parte da equação 2.14 se anulam para operadores tais como a energia cinética $\frac{-\hbar^2}{2m_c} \nabla^2$ e o operador projeção no espaço (real) $|r\rangle\langle r|$, que produzem a densidade eletrônica, [Blö 02]. A equação 2.13, para valores esperados pode ser escrita então como

$$\begin{aligned}
\langle A \rangle &= \sum_n f_n \left(\langle \tilde{\psi}_n | A | \tilde{\psi}_n \rangle + \langle \psi_n^1 | A | \psi_n^1 \rangle + \langle \tilde{\psi}_n^1 | A | \tilde{\psi}_n^1 \rangle \right) + \sum_{n=1}^{N_c} \langle \phi_n^c | A | \phi_n^c \rangle \\
&= \sum_n f_n \langle \tilde{\psi}_n | A | \tilde{\psi}_n \rangle + \sum_{n=1}^{N_c} \langle \tilde{\phi}_n^c | A | \tilde{\phi}_n^c \rangle \\
&+ \sum_R \left(\sum_{i,j \in R} D_{i,j} \langle \phi_j | A | \phi_i \rangle + \sum_{n \in R}^{N_{c,R}} \langle \phi_n^c | A | \phi_n^c \rangle \right) \\
&- \sum_R \left(\sum_{i,j \in R} D_{i,j} \langle \tilde{\phi}_j | A | \tilde{\phi}_i \rangle + \sum_{n \in R}^{N_{c,R}} \langle \tilde{\phi}_n^c | A | \tilde{\phi}_n^c \rangle \right)
\end{aligned}
, \quad [2.15]$$

onde D_{ij} é a matriz definida como:

$$D_{i,j} = \sum_n f_n \langle \tilde{\Psi}_n | \tilde{p}_j \rangle \langle \tilde{p}_i | \tilde{\Psi}_n \rangle = \sum_n \langle \tilde{p}_i | \tilde{\Psi}_n \rangle f_n \langle \tilde{\Psi}_n | \tilde{p}_j \rangle , \quad [2.16]$$

Os estados de caroço, auxiliares, $|\tilde{\phi}_n^c\rangle$ permitem incorporar as “caudas” das funções de onda de caroço na parte de ondas planas e assegurar, assim, que as integrações das contribuições das ondas parciais se cancelem estritamente além de r_c . Elas são idênticas aos estados de caroço verdadeiros nas “caudas”, mas são suaves dentro da esfera atômica. Não se exige que as funções de onda auxiliares sejam normalizadas.

Por exemplo, a densidade eletrônica é dada por

$$\begin{aligned}
n(\vec{r}) &= \tilde{n}(\vec{r}) + \sum_R (n_R^1(\vec{r}) - \tilde{n}_R^1(\vec{r})) \\
\tilde{n}(\vec{r}) &= \sum_n f_n \tilde{\Psi}_n^*(\vec{r}) \tilde{\Psi}_n(\vec{r}) + \tilde{n}_c \\
n_R^1(\vec{r}) &= \sum_{i,j \in R} D_{i,j} \phi_j^*(\vec{r}) \phi_i(\vec{r}) + n_{c,R} \\
\tilde{n}_R^1(\vec{r}) &= \sum_{i,j \in R} D_{i,j} \tilde{\phi}_j^*(\vec{r}) \tilde{\phi}_i(\vec{r}) + \tilde{n}_{c,R}
\end{aligned}
, \quad [2.17]$$

onde $n_{c,R}$ é a densidade de caroço para o átomo correspondente e $\tilde{n}_{c,R}$ é a densidade de caroço auxiliar que é idêntica a $n_{c,R}$ fora da região atômica e uma suave continuação dentro.

Assim como as funções de onda e valores esperados, também a energia total pode ser dividida em três partes, que se relacionam através da expressão:

$$E\left(\left[\tilde{\Psi}_n\right]_{R_i}\right) = \tilde{E} + \sum_R \left(E_R^1 - \tilde{E}_R^1\right), \quad [2.18]$$

A parte de ondas planas \tilde{E} envolve apenas funções de onda suaves e é analisada em redes radiais nos espaços reais e recíprocos. Esta parte é computacionalmente custosa, e possui expressão similar às da abordagem do pseudopotencial.

As partes remanescentes podem ser calculadas em grades radiais, em uma expansão de harmônicos esféricos. A expressão completa da energia total pode ser encontrada, na referência [Blö 94] e não serão repetidas aqui.

Uma vez que o funcional energia total apresentado na seção anterior tenha sido definido, então todo o resto segue: as forças são derivadas parciais em relação às posições atômicas; o potencial é a derivada da energia potencial com relação à densidade, e a Hamiltoniana segue das derivadas em relação às funções de onda.

As aproximações que são incorporadas no funcional de energia total do método PAW são:

1- A aproximação de caroço congelado (*frozen core approximation*). Em princípio, esta aproximação pode ser superada.

2- A expansão em ondas planas para as funções de onda auxiliares deve ser completa. Tal expansão em ondas planas é facilmente controlada aumentando a energia de corte das ondas planas, definido como $E_{PW} = \frac{1}{2} G_{\max}^2$, onde G é o módulo do vetor de onda da onda plana.

3- As expansões das funções de ondas parciais devem estar convergidas. Tipicamente usa-se uma ou duas ondas parciais por momento angular (l, m) e sítio. Deve-se

notar que a expansão em ondas parciais não é variacional, porque a expansão muda o funcional energia total e não apenas o conjunto de base.

Não citamos aqui aproximações numéricas, que podem, em geral ser facilmente controladas. Uma descrição mais detalhada pode ser encontrada em [Hua 03], [Blö 02] e [Blö 94].

Gradiente de Campo Elétrico no Núcleo

3.1 Introdução

A função de onda nuclear é dada por $\Psi(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha} c_{\alpha} \phi_{\alpha}(\mathbf{r})$, onde $\phi_{\alpha}(\mathbf{r})$ são as funções de onda parciais e c_{α} são os coeficientes de expansão. O gradiente de campo elétrico no núcleo é dado por $\mathbf{E} = -\nabla \Psi(\mathbf{r})$. A função de onda nuclear é dada por $\Psi(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha} c_{\alpha} \phi_{\alpha}(\mathbf{r})$, onde $\phi_{\alpha}(\mathbf{r})$ são as funções de onda parciais e c_{α} são os coeficientes de expansão. O gradiente de campo elétrico no núcleo é dado por $\mathbf{E} = -\nabla \Psi(\mathbf{r})$.

3.2 Fundamentos Teóricos

Seja a função de onda nuclear $\Psi(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha} c_{\alpha} \phi_{\alpha}(\mathbf{r})$, onde $\phi_{\alpha}(\mathbf{r})$ são as funções de onda parciais e c_{α} são os coeficientes de expansão. O gradiente de campo elétrico no núcleo é dado por $\mathbf{E} = -\nabla \Psi(\mathbf{r})$.

$$\mathbf{E} = -\nabla \Psi(\mathbf{r})$$

Seja a função de onda nuclear $\Psi(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha} c_{\alpha} \phi_{\alpha}(\mathbf{r})$, onde $\phi_{\alpha}(\mathbf{r})$ são as funções de onda parciais e c_{α} são os coeficientes de expansão. O gradiente de campo elétrico no núcleo é dado por $\mathbf{E} = -\nabla \Psi(\mathbf{r})$.

Capítulo 3

Gradiente de Campo Elétrico no Núcleo

3.1 Introdução

A existência de um momento de quadrupolo elétrico nuclear torna possível a utilização do núcleo como “corpo de prova” microscópico, para explorar os campos elétricos internos, presentes nos sólidos e moléculas. A interação hiperfina de quadrupolo elétrico nuclear (NQI), que corresponde à interação entre o momento de quadrupolo elétrico do núcleo atômico, Q , e o gradiente de campo elétrico no sítio nuclear (GCE), originado pela distribuição de cargas elétricas em torno do núcleo, é extremamente sensível ao arranjo local ao redor de um dado sítio atômico. Assim, a avaliação teórica do GCE é interessante pois pode ajudar tanto na interpretação de resultados experimentais, como na estimativa da adequação de modelos para uma dada configuração estrutural. Neste capítulo, abordamos o cálculo do Gradiente de Campo Elétrico (GCE) no núcleo.

3.2 Fundamentos Teóricos

Seja, a energia eletrostática de um sistema, em que uma distribuição localizada de cargas, descrita por $\rho(x)$, sob um potencial externo $\phi(x)$, que é dada por:

$$W = \int \rho(\bar{x})\phi(\bar{x})d^3(\bar{x}) \quad [3.1]$$

Se o potencial ϕ variar lentamente na região em que $\rho(x)$ não é desprezível, então é possível expandi-lo em série de Taylor em torno de uma origem apropriadamente tomada

como um sítio nuclear:

$$\phi(\vec{x}) = \phi(0) + \vec{x} \cdot \nabla \phi(0) + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j x_i x_j \frac{\partial^2 \phi}{\partial x_i \partial x_j}(0) + \dots, \quad [3.2]$$

Utilizando a expressão:

$$\vec{E} = -\nabla \phi, \quad [3.3]$$

$$\phi(x) = \phi(0) - \vec{x} \cdot \vec{E}(0) - \frac{1}{2} \sum_i \sum_j x_i x_j \frac{\partial E_j}{\partial x_i}(0) + \dots, \quad [3.4]$$

Obtemos:

$$\phi(\vec{x}) = \phi(0) - \vec{x} \cdot \vec{E}(0) - \frac{1}{6} \sum_i \sum_j (3x_i x_j - r^2 \delta_{ij}) \cdot \frac{\partial E_j}{\partial x_i}(0) + \dots \quad [3.5]$$

Inserindo este resultado em [3.1] e usando as definições de carga total, momento de dipolo e de momento de quadrupolo a energia assume a forma:

$$W = q \cdot \phi(0) - \vec{p} \cdot \vec{E}(0) - \frac{1}{6} \sum_i \sum_j Q_{ij} \frac{\partial E_j}{\partial x_i}(0) + \dots, \quad [3.6]$$

ou

$$W = W^{(0)} + W^{(1)} + W^{(2)} + \dots$$

Esta expansão mostra a maneira característica dos vários multipolos interagirem com um campo externo. A carga interage com o potencial no núcleo; o dipolo com o campo elétrico no núcleo; o quadrupolo com o gradiente do campo elétrico no núcleo, e assim sucessivamente. O primeiro termo correspondente à interação Coulombiana, contribuindo para a energia potencial de uma rede cristalina como uma constante aditiva e levando ao chamado “*isomer shift*” quando se compara um mesmo núcleo em diferentes materiais que pode ser observado pelo “Efeito Mössbauer”. O termo $W^{(1)}$ se anula devido a propriedades de paridade dos estados nucleares, [Gun 96].

Analisaremos agora o terceiro termo da expansão, [3.6], $W^{(2)}$:

$$W^{(2)} = \frac{1}{6} \sum_i \sum_j Q_{ij} \frac{\partial E_j}{\partial x_i}(0) \quad [3.7]$$

A quantidade

$$\frac{\partial E_j}{\partial x_i}(0) = \left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial x_i \partial x_j} \right)_0 = \bar{V}_{ij} \quad [3.8]$$

forma uma matriz 3x3 que pode ser diagonalizada por uma rotação de coordenadas. Após a diagonalização obtemos o assim chamado sistema de eixos principais:

$$W^{(2)} = \frac{1}{6} \sum_i V_{ii} Q_{ii} \quad [3.9]$$

onde V_{ii} são as componentes, no sistema de eixos principais do tensor gradiente de campo elétrico no núcleo (GCE) e Q_{ii} , é o tensor momento de quadrupolo elétrico do núcleo.

O GCE, pode ser criado pelos elétrons do próprio átomo ou por íons distantes. Devemos observar que os elétrons "s" possuem simetria esférica, não contribuem para o GCE e que os outros elétrons possuem densidade nula na origem, gerando assim um potencial que obedece à equação de Laplace na posição do núcleo, de forma que o traço do tensor GCE se anula:

$$V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0, \quad [3.10]$$

Por esta expressão vemos que somente dois elementos do tensor GCE são independentes e a informação sobre o GCE é usualmente expressa em termos de dois parâmetros chamados de "eq" (ou V_{zz}) e η . Escolhendo os eixos, por convenção, de modo que $|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}|$, estes parâmetros são dados por:

$$\eta = \left| \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \right|, \quad [3.11]$$

$$eq = V_{zz}, \quad [3.12]$$

onde, “e” é a carga do próton. A literatura se refere tanto a V_{zz} quanto a “eq” como GCE no núcleo, que é a componente de maior módulo do tensor gradiente de campo elétrico no núcleo no sistema de eixos principais.

A energia de interação quadrupolar, na sua versão quântica, é escrita como [Wer 64]:

$$H_Q = \frac{e^2 Q q}{4I(2I-1)} [3I_z^2 - I(I+1) + \eta(I_x^2 - I_y^2)], \quad [3.13]$$

onde I_x , I_y , I_z correspondem a operadores de spin e I ao número quântico nuclear de spin e Q é a maior componente do tensor momento de quadrupolo elétrico nuclear no estado caracterizado por $m_I=I$, que é usualmente chamada de momento de quadrupolo elétrico do núcleo.

Os autovalores de H_Q são dados por [Wer 64]:

$$E_Q = \frac{e^2 Q q}{4I(2I-1)} [3m_I^2 - I(I+1)] \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad [3.14]$$

onde $m_I = I, I-1, \dots, -I$.

Para $\eta=0$ teremos que a energia de transição entre 2 subníveis m e m' , é dada por, [Gün 96]:

$$E_Q(m) - E_Q(m') = 3|m^2 - m'^2| \hbar \omega_Q, \quad [3.15]$$

onde introduzimos a frequência quadrupolar

$$\omega_Q = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)\hbar}, \quad [3.16]$$

Na expressão [3.14] para $\eta \neq 0$ e $I = 3/2$, por exemplo, teremos dois valores de E_Q :

$$E_Q = \begin{cases} +\frac{e^2Qq}{4} \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{\frac{1}{2}} \\ -\frac{e^2Qq}{4} \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{\frac{1}{2}} \end{cases}, \quad [3.17]$$

Desta expressão vemos que o nível nuclear sofre, neste exemplo, um desdobramento ΔE_Q , determinado pela diferença entre os dois autovalores de E_Q :

$$\Delta E_Q = \frac{e^2Qq}{2} \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{\frac{1}{2}} = \frac{e, Q, V_{zz}}{2} \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{\frac{1}{2}}, \quad [3.18]$$

O desdobramento quadrupolar, pode ser obtido experimentalmente de forma bastante direta, por exemplo, através da espectroscopia Mössbauer. A frequência quadrupolar e o η também podem ser obtidos através de técnicas de Correlação Angular Perturbada, como descrito na próxima seção, além de uma vasta gama de técnicas de ressonância, como Ressonância de Quadrupolo Nuclear.

3.3 Desenvolvimento dos termos do tensor GCE através do método PAW.

Como descrito no capítulo 2, o método PAW é um método de cálculo de estrutura eletrônica “*all-electron*”, que inclui toda a característica nodal das funções de onda de uma partícula. Isto permite, além da determinação de parâmetros estruturais tais como otimização de geometria, a determinação precisa de quantidades hiperfinas, tais como o

GCE. A capacidade do PAW em reproduzir de forma bastante precisa o GCE foi demonstrada na referência [Pet 98]. Ali, uma comparação sistemática, tanto com resultados experimentais, como com resultados obtidos utilizando o método “*full-potential-linearized-plane wave*” (FP-LAPW) em 14 diferentes complexos, incluindo tanto moléculas como cristais, demonstra que ambos os métodos constituem o “estado da arte” para o cálculo de GCE.

Nesta seção mostraremos como o GCE pode ser obtido diretamente do potencial total $v(\vec{r})$ no método PAW. Aqui seguimos o mesmo desenvolvimento da ref. [Pet 98]. Os termos do tensor GCE, calculado no sítio nuclear \vec{R} , são dados por:

$$V_{ij} = \lim_{\vec{r} \rightarrow \vec{R}} (\partial_i \partial_j - \frac{1}{3} \delta_{i,j} \nabla^2) v(\vec{r}), \quad [3.19]$$

Como foi mencionado de forma geral, na seção 2.2.4, o método PAW determina o potencial através da soma de 3 termos:

$$v(\vec{r}) = \tilde{v}(\vec{r}) - \sum_{\vec{R}} \tilde{v}^1_{\vec{R}}(\vec{r}) + \sum_{\vec{R}} v^1_{\vec{R}}(\vec{r}), \quad [3.20]$$

O primeiro termo é conhecido como potencial auxiliar e corresponde à parte de ondas planas do potencial verdadeiro. Os 2 termos remanescentes são as expansões de um centro do potencial auxiliar e do potencial verdadeiro no sítio atômico \vec{R} . A diferença, $v^1_{\vec{R}}(\vec{r}) - \tilde{v}^1_{\vec{R}}(\vec{r})$ se anula, por construção, fora da chamada região de “*augmentation*” em torno do átomo do sítio \vec{R} .

Cada um destes termos contribue individualmente para o GCE:

$$V_{i,j} = \tilde{V}_{i,j} - \tilde{V}^1_{i,j} + V^1_{i,j}, \quad [3.21]$$

Os potenciais $v^1_{\vec{R}}(\vec{r})$ e $\tilde{v}^1_{\vec{R}}(\vec{r})$ são representados numa rede radial logarítmica multiplicada por esféricos harmônicos reais \mathbf{Y}_L :

$$v_R^1(\vec{r}) = \sum_L v_{R,L}^1(|\vec{r} - \vec{R}|) Y_L(\vec{r} - \vec{R}), \quad [3.22]$$

onde $v_{RL}(|\vec{r}|)$ é a parte radial do potencial para um dado momento angular $L=(l,m)$ centrado no sítio atômico R. Para simplificar as equações introduzimos a transformação de coordenadas $\vec{s} = \vec{r} - \vec{R}$, que nos dá a posição relativa ao núcleo sob investigação. O símbolo itálico s denota o valor absoluto da nova coordenada.

As contribuições para o GCE resultante das expansões de um centro são obtidas diretamente numa rede radial. Para v^I temos

$$\begin{aligned} \partial_i \partial_j \sum_L v_{R,L}^1(s) Y_L(\vec{s}) = \lim_{s \rightarrow 0} \sum_L & [(\partial_i \partial_j v_{R,L}^1(s) s^{-l})(Y_{R,L}(\vec{s}) s^l) + \\ & (\partial_i v_{R,L}^1(s) s^{-l})(\partial_j Y_L(\vec{s}) s^l) + \\ & (\partial_j v_{R,L}^1(s) s^{-l})(\partial_i Y_L(\vec{s}) s^l) + \\ & + v_L^1(s) s^{-l} (\partial_i \partial_j Y_L(\vec{s}) s^l)] \end{aligned}, \quad [3.23]$$

A contribuição de \tilde{v}^1 , é calculada de maneira análoga.

Como as funções $Y_L(\vec{s}) s^l$ são polinômios de ordem L , podemos reduzir as expressões anteriores, como segue: o primeiro termo anula-se exceto para $L=0$, o segundo e terceiro termos também, exceto para a contribuição de $L=1$, o último termo exceto para $L=2$. O termo $L=0$ é proporcional a $\delta_{i,j}$ como resultado da simetria esférica e portanto não contribui para o tensor GCE. A contribuição de $L=1$ anula-se porque $v_L(s)^l$ são funções esféricas e portanto possui um gradiente nulo na origem. Sendo assim, apenas os termos correspondentes a $L=2$, contribuem para o GCE:

$$V_{i,j}^1 = \sum_{m;l=2} \left(\lim_{s \rightarrow 0} \frac{v_{R,L}^1(s)}{s^2} \right) \left[(\partial_i \partial_j - \frac{1}{3} \delta_{i,j} \nabla^2) Y_L(s) s^2 \right], \quad [3.24]$$

e as componentes individuais são:

$$\begin{aligned}
 V_{xx}^1 &= 2 \cdot \sqrt{\frac{15}{16\pi}} \lim_{s \rightarrow 0} \frac{v_{x^2-y^2}^1(s)}{s^2} - 2 \cdot \sqrt{\frac{5}{16\pi}} \lim_{s \rightarrow 0} \frac{v_{3z^2-r^2}^1(s)}{s^2}, \\
 V_{yy}^1 &= 2 \cdot \sqrt{\frac{15}{16\pi}} \lim_{s \rightarrow 0} \frac{v_{x^2-y^2}^1(s)}{r^2} - 2 \cdot \sqrt{\frac{5}{16\pi}} \lim_{s \rightarrow 0} \frac{v_{3z^2-r^2}^1(s)}{s^2}, \\
 V_{zz}^1 &= 6 \cdot \sqrt{\frac{5}{16\pi}} \lim_{s \rightarrow 0} \frac{v_{3z^2-r^2}^1(s)}{s^2}, \\
 V_{xy}^1 &= V_{yx}^1 = \sqrt{\frac{60}{16\pi}} \lim_{s \rightarrow 0} \frac{v_{xy}^1(s)}{s^2}, \\
 V_{xz}^1 &= V_{zx}^1 = \sqrt{\frac{60}{16\pi}} \lim_{s \rightarrow 0} \frac{v_{xz}^1(s)}{s^2}, \\
 V_{yz}^1 &= V_{zy}^1 = \sqrt{\frac{60}{16\pi}} \lim_{s \rightarrow 0} \frac{v_{yz}^1(s)}{s^2}
 \end{aligned} \tag{3.25}$$

Nas equações anteriores suprimimos o índice R, e o índice L foi trocado pela notação usual, mais intuitiva, baseada na dependência angular de harmônicos esféricos reais.

Capítulo 4

Correlações Angulares Perturbadas Diferenciais no Tempo (TDPAC)

4.1 Introdução

Na Espectroscopia Mössbauer e na Ressonância de Quadrupolo Nuclear as diferenças de energia entre sub-estados nucleares são acessadas diretamente. Nas técnicas de Correlação Angular Perturbada (PAC) esta informação é obtida, indiretamente, pela observação da dependência temporal da correlação angular de 2 raios γ emitidos. Conhecendo-se o momento de quadrupolo nuclear dos núcleos de prova é possível determinar o gradiente de campo elétrico num dado sítio nuclear como o realizado na literatura para os thiocrownethers aqui estudados. Sendo assim, neste capítulo, faremos um breve resumo desta técnica experimental.

Abordamos aqui somente os aspectos mais importantes para sua compreensão, apresentando inicialmente a Correlação Angular não perturbada e a seguir a perturbada. Uma exposição teórica mais aprofundada pode ser encontrada nas referências [Ric 79], [Kar 64], [Jun 99], [Web 99]. Seguiremos aqui o desenvolvimento apresentado em [Jun 99].

4.2 Correlação angular $\gamma - \gamma$

A correlação angular surge como consequência das conservações do momento angular e da paridade do núcleo, fato bastante explorado em Espectroscopia Nuclear. A sua aplicação em outras áreas que não a de Física Nuclear é feita aproveitando perturbações ocorridas nesta correlação, por interações eletromagnéticas externas ao núcleo radioativo. Estas perturbações podem dar informações sobre a vizinhança local, distribuição eletrônica, e propriedades do próprio núcleo. Por exemplo, a técnica de *Correlação Angular $\gamma - \gamma$ Perturbada* utiliza um núcleo radioativo que decai em cascata gama-gama, inserido no sítio de uma rede cristalina e que interage com os campos elétrico e magnético externos.

A principal idéia da Correlação Angular é que, para fótons provenientes de um mesmo núcleo radioativo haverá uma dependência do ângulo θ entre o eixo de *spin* nuclear e a direção de emissão da radiação, explicitada pela função de probabilidade de emissão $W(\theta)$. Para um determinado conjunto de núcleos radioativos dispostos aleatoriamente no espaço, a distribuição espacial das intensidades de radiação (padrão de radiação) que aparece é isotrópico. A observação de um padrão de radiação anisotrópico será possível apenas se todos os núcleos tiverem os eixos alinhados na mesma direção. Numa medida de correlação angular a observação deste padrão anisotrópico pode ocorrer pela seleção de um conjunto de núcleos alinhados numa direção de observação escolhida em um decaimento em cascata $\gamma_1 - \gamma_2$. O primeiro fóton, γ_1 registrado, determina uma direção preferencial \vec{k}_1 , selecionando assim um conjunto de núcleos de eixos alinhados àquela direção, de tal forma que a detecção do segundo fóton γ_2 (em um ângulo θ em relação à direção do primeiro fóton) da cascata apresentará um padrão de radiação anisotrópico.

Na figura 4.1, ilustramos um estado inicial $|I_i, M_i\rangle$ que decai por emissão de um fóton γ_1 , para um estado intermediário de vida curta $|I, M\rangle$ e em seguida para o estado

final $|I_f, M_f\rangle$ por emissão de γ_2 . O primeiro fóton é emitido numa direção \vec{k}_1 e o segundo na direção \vec{k}_2 .

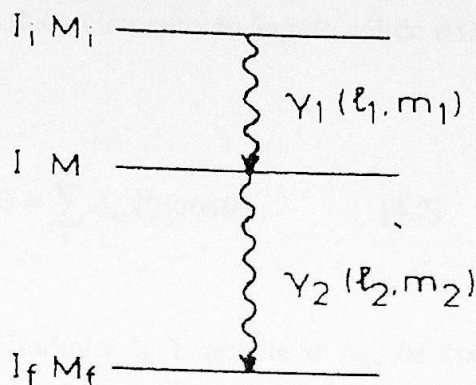


Fig. 4.1- Esquema simplificado do decaimento em cascata gama-gama. I-momento angular; M-projeção do spin; l -multipolaridade, m -projeção

Na fig 4.2 apresentamos um esquema simplificado de um experimento de correlação angular perturbada diferencial no tempo (TDAC) para detecção de fótons. O primeiro fóton é registrado pelo detector 1 e o segundo pelo detector 2 (confeccionado de maneira que possa mudar livremente a sua posição) separados pelo ângulo θ . Após a detecção de γ_1 é feita uma contagem de γ_2 por coincidência através de eletrônica específica. Com a mudança de posição do detector 2 é possível fazer uma varredura das contagens em função de θ obtendo-se assim a função Correlação Angular.

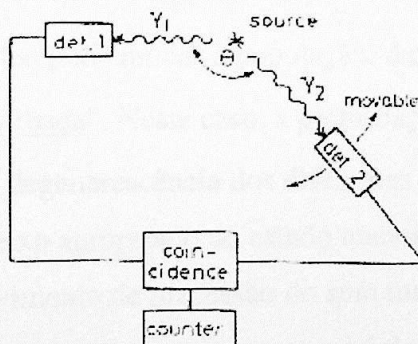


Fig. 4.2 Esquema de arranjo experimental do TDPAC

Para cada par de fótons $\gamma_1 - \gamma_2$, de uma mesma cascata, a correlação entre eles fornece uma função probabilidade $W(\vec{k}_1, \vec{k}_2) = W(\theta)$ para o ângulo entre as direções \vec{k}_1 e \vec{k}_2 dos fótons emitidos, num dado elemento de ângulo sólido $d\Omega$, que é dado pela teoria de Correlação Angular como:

$$W(\theta) = \sum_k A_{kk} P_k(\cos\theta), \quad [4.2]$$

com $P_k(\cos\theta)$, o k -ésimo polinômio de Legendre e A_{kk} os coeficientes de correlação angular $\gamma - \gamma$. Estes coeficientes são escritos como o produto:

$$A_{kk} = A_k(\gamma_1) \cdot A_k(\gamma_2), \quad [4.3]$$

onde os termos $A_k(\gamma_1)$ e $A_k(\gamma_2)$ dependem somente dos momentos angulares envolvidos na primeira e segunda transições, respectivamente.

Em muitos casos, pode-se escrever a correlação angular direcional como [Jun 99]:

$$W(\theta, t) = A_0 + A_{22}P_2(\cos\theta) + A_{44}P_4(\cos\theta), \quad [4.4]$$

O processo de “correlação angular $\gamma - \gamma$ não perturbada” leva esta designação para indicar que a população dos estado m criados por γ permanece inalterada até a emissão de γ_2 . Um campo externo ao núcleo pode mudar a população, dando lugar a uma “correlação angular $\gamma - \gamma$ perturbada”. Neste caso, a perturbação hiperfina originada pela presença do campo levanta a degenerescência dos diferentes sub-estados com componente m em relação a um eixo apropriado do estado nuclear intermediário de *spin* I. Classicamente, se produz um movimento de precessão do *spin* nuclear ao redor deste eixo o que dá lugar a transições entre o sub-estados m enquanto o núcleo permanece no estado intermediário, produzindo-se assim a reorientação nuclear. Assim, como o efeito do campo externo é modificar a orientação do *spin* nuclear, a função correlação angular deve refletir esta modificação.

A função correlação angular, perturbada, toma assim a forma

$$W(\theta, t) = \sum_k G_{kk}(t) A_{kk} P_k(\cos \theta), \quad [4.5]$$

Aqui, o termo $G_{kk}(t)$ é a “função perturbação” que depende da interação, contendo toda a informação da interação hiperfina entre o campo externo e o núcleo. No caso de amostra policristalina e um campo estático (independente do tempo) e $\eta = 0$, $G_{kk}(t)$ toma a forma

$$G_{kk}(t) = \sum_{n=0}^{n_{\max}} s_{kn} \cos(\omega_n t) \quad [4.6]$$

ω_n são as frequências de transição entre os subníveis m e m' e os s_{kn} são as amplitudes das frequências de transição que dependem diretamente do spin I do estado intermediário.

Através de uma medida TDPAC pode-se obter a função $W(\theta, t)$, de onde o fator de perturbação $G_{kk}(t)$ é derivado. Esta função possui a informação completa acerca da interação quadrupolar do estado intermediário. Nota-se que existem várias formas de PAC, sendo que a utilizada para comparação no presente trabalho foi a técnica PAC diferencial no tempo: TDPAC.

4.3 Sonda TDPAC

Existe uma série de requisitos gerais que deve satisfazer um nuclídeo radioativo para ser considerado uma boa sonda PAC. Entre eles, o mais importante é o de que o seu decaimento produza uma cascata $\gamma - \gamma$, onde o nível intermediário tenha uma vida média entre $10ns$ e alguns micro-segundos, além do fato de que o momento de quadrupolo do núcleo, no seu estado intermediário, deverá ser grande ($Q \geq 0.1b$). Estes critérios são satisfeitos pelo isótopo ^{111}Cd , cujo decaimento é apresentado na fig. 4.4. Como podemos observar pelo esquema apresentado, a medida é feita no núcleo de ^{111}Cd . Uma descrição mais detalhada do trabalho experimental através de TDPAC no thiocrownether $C_6H_{12}S_3ClAg$, cujos resultados são comparados com os resultados teóricos apresentados no presente trabalho, pode ser encontrado na ref. [Ric 99].

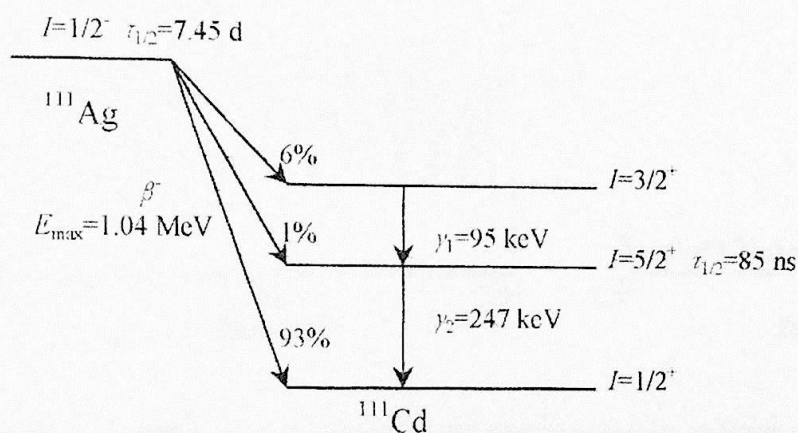


Fig. 4.4 – Esquema do decaimento da ^{111}Ag .

4.4 Espectro TDPAC para os thiocrownethers

Na ref. [Ric 99] foram realizadas várias medidas TDPAC a diferentes temperaturas para o composto $C_6H_{12}S_3ClAg$. Na fig. 4.5 apresentamos as medidas feitas a temperatura ambiente.

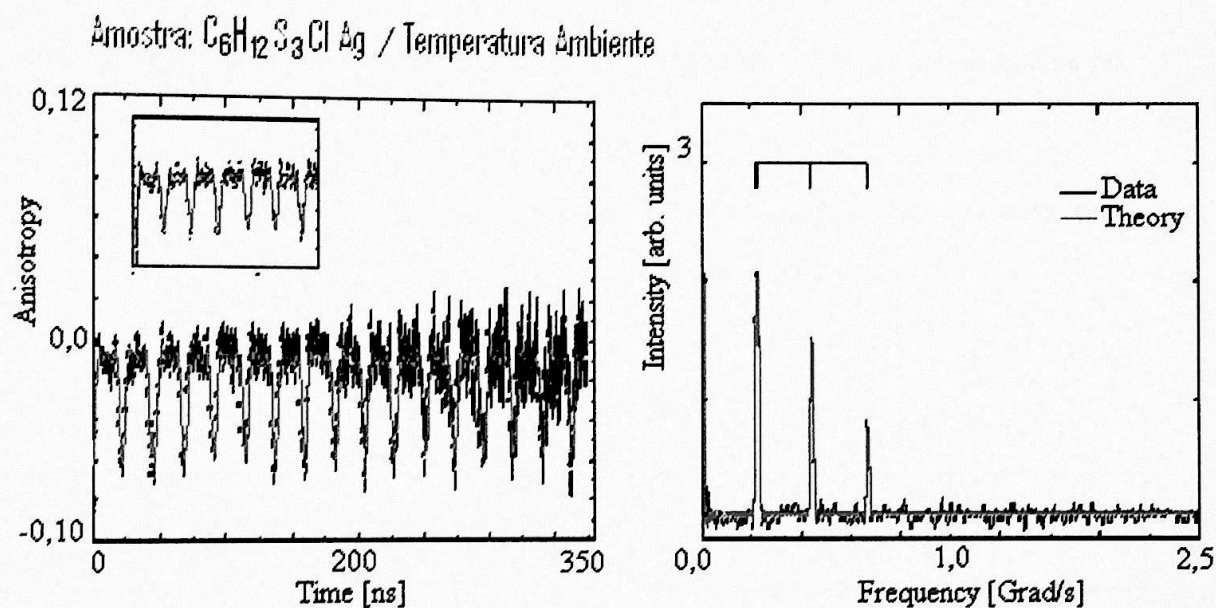


Fig.4.5- Espectro TDPAC do composto $C_6H_{12}S_3ClAg$, temperatura ambiente (22 °C), apresentado na ref. [Ric 99]

Na figura 4.6, temos as medidas TDPAC efetuadas a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$.

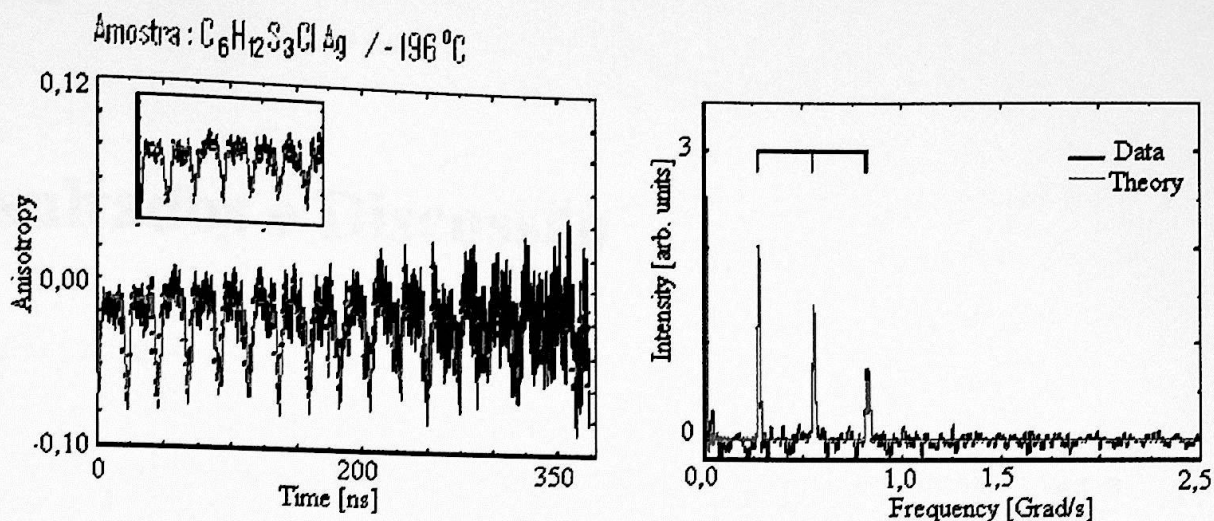


Fig.4.6- Espectro TDPAC do composto $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{S}_3\text{ClAg}$, temperatura $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$, apresentado na ref. [Ric 99].

Na tabela 4.1, reproduzimos alguns valores da tabela apresentada na referência [Ric 99].

Amostra	η	$V_{ZZ} [10^{21} \text{ V/m}^2]$
$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{S}_3\text{ClAg}$ ($22\text{ }^{\circ}\text{C}$)	0.032	14.63
$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{S}_3\text{ClAg}$ ($-196\text{ }^{\circ}\text{C}$)	0.056	14.59

Tabela 4.1- Parâmetros NQI, relativos ao composto $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{S}_3\text{ClAg}$, obtidos através de TDPAC. [Ric 99]

Capítulo 5

Resultados e Discussão

5.1 Introdução

Neste capítulo apresentamos o cálculo realizado no presente trabalho para a determinação de parâmetros estruturais, estrutura eletrônica e GCE de complexos $C_6H_{12}S_3ClAg$ e $C_6H_{12}S_3ClCd$. Como mencionado anteriormente, esta comparação objetiva em parte, responder a algumas questões levantadas originalmente no trabalho experimental realizado pelo grupo de Leipzig, na Alemanha, utilizando a técnica TDPAC. Entretanto, a questão da sonda TDPAC e sua influência nas medidas é uma questão sempre relevante e portanto a análise aqui realizada para estes complexos se insere num contexto mais geral. Esta também é a primeira vez que o método PAW é utilizado para estes compostos e em particular para o cálculo do GCE em sítios de Ag e Cd. Por este motivo realizamos alguns testes para a adequação da metodologia utilizada.

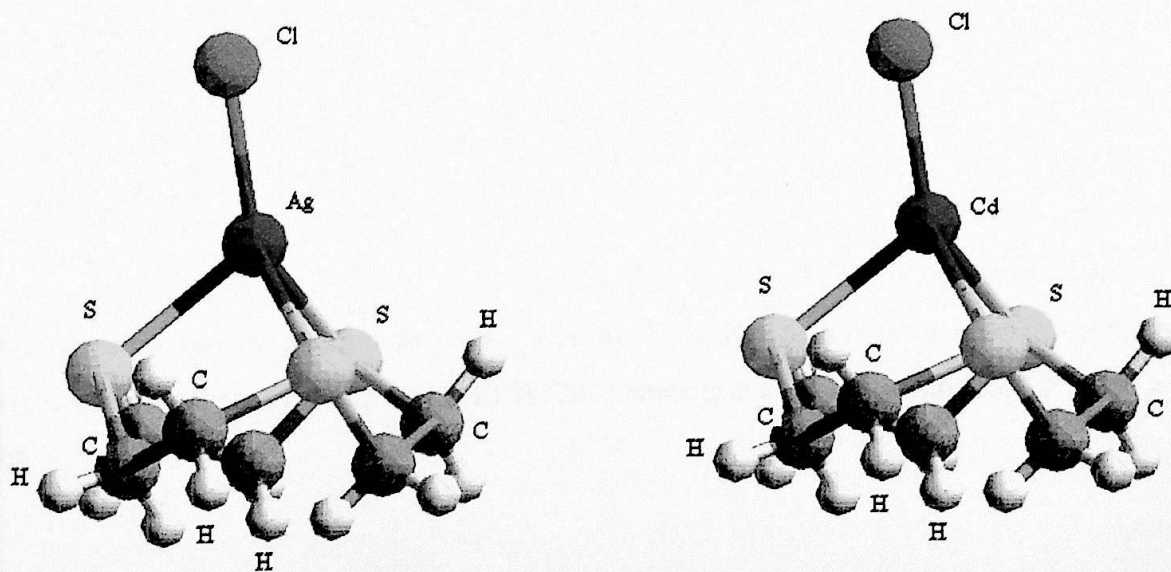


Figura 5.1: Compostos thiocrownethers: (a) $C_6H_{12}S_3ClAg$, (b) $C_6H_{12}S_3ClCd$.

5.2 Detalhes Computacionais

Todos os cálculos realizados foram efetuados utilizando o código CP-PAW, que utiliza o método PAW apresentado no capítulo 2, [Blo 97].

Inicialmente, necessitamos determinar um critério de escolha para o valor a ser utilizado como “energia de corte” (EPWPSI) para a parte da função de onda expandida em ondas planas. Escolhemos como parâmetro o GCE, uma vez que esta quantidade é bastante sensível [Pet 98].

Na fig. 5.2 apresentamos os valores do GCE em função de EPWPSI para $C_6H_{12}S_3ClAg$.

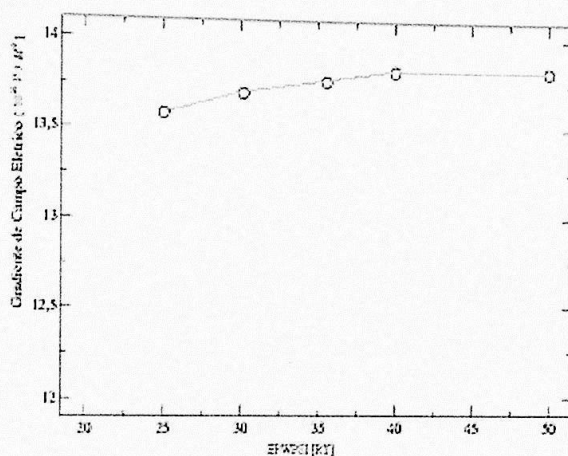


Figura. 5.2: GCE versus “Energia de Corte” para $C_6H_{12}S_3ClAg$.

Como se pode observar do gráfico acima o valor do GCE permanece estável ao aumentar o valor da energia de corte, a partir de 40 Ry. Sendo assim, como o cálculo se torna mais custoso ao se aumentar EPWPSI, vemos que é suficiente utilizar EPWPSI = 40 Ry.

Empregamos a DFT, utilizando a aproximação de gradiente generalizado (GGA) de Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE) [Per 96] para o funcional de energia de troca e correlação e a abordagem de Car e Parrinello [Car 85].

No cálculo da geometria de equilíbrio e da estrutura eletrônica correspondente, utilizamos a técnica de recozimento simulado. Conforme o código CP-PAW o passo temporal foi de 10 unidades atômicas (0,24 fs) sendo que utilizamos um passo de 5 unidades atômicas no início do processo, a partir de funções de onda aleatórias.

Como regra geral, inicialmente, calculamos a estrutura eletrônica correspondente à configuração atômica inicial, ou seja, fizemos evoluir apenas as funções de onda eletrônicas até dissipar toda a sua energia cinética fictícia. Logo após, deixamos evoluir simultaneamente as funções de onda eletrônicas e as posições atômicas utilizando uma fricção fictícia até dissipar toda a energia cinética do sistema, isto é, até a minimização da energia total (mínimo global).

5.3 Resultados obtidos

Calculamos a geometria de equilíbrio a partir da estrutura experimental, [Jan 99], [Phi 88]. Efetuamos diversos cálculos variando as células unitárias.

5.3.1 Composto thiocrownether $C_6H_{12}S_3ClAg$

5.3.1- I) Célula unitária (9, 7, 15)

Este cálculo foi efetuado com as posições atômicas obtidas experimentalmente extraídas de banco de dados [Jan 99]. A molécula é colocada numa célula unitária expandida pelos vetores de rede: [9.0 0.0 0.0], [0.0 7.0 0.0], [0.0 0.0 15.0], em Angstroms. Note que, para a descrição de moléculas isoladas através de cálculos utilizando uma célula unitária periódica no espaço recíproco é necessário assegurar a não interação entre as imagens periódicas. Isto é feito através de 2 procedimentos, ou seja, a utilização de uma

célula unitária com suficiente espaço vazio entre as imagens periódicas e um esquema proposto por P. Blöchl [Blö 95] para o desacoplamento de imagens periódicas. Analisamos aqui os efeitos destas duas contribuições. Primeiramente apresentamos os resultados obtidos sem a utilização do “esquema de desacoplamento” proposto por Blöchl [Blö 95], para prevenir interações eletrostáticas entre imagens periódicas. O número de projetores dos tipos s , p e d usados para os diferentes átomos da molécula foram respectivamente: Ag (2, 2, 1), S(2, 2, 1), H(1, 0, 0) e C(2, 2, 1)*. As funções de onda e densidade foram expandidas com EPWPSI = 40 Ry e EPWRHO = 160 Ry, respectivamente. Na figura 5.3 apresentamos a célula unitária aqui utilizada.

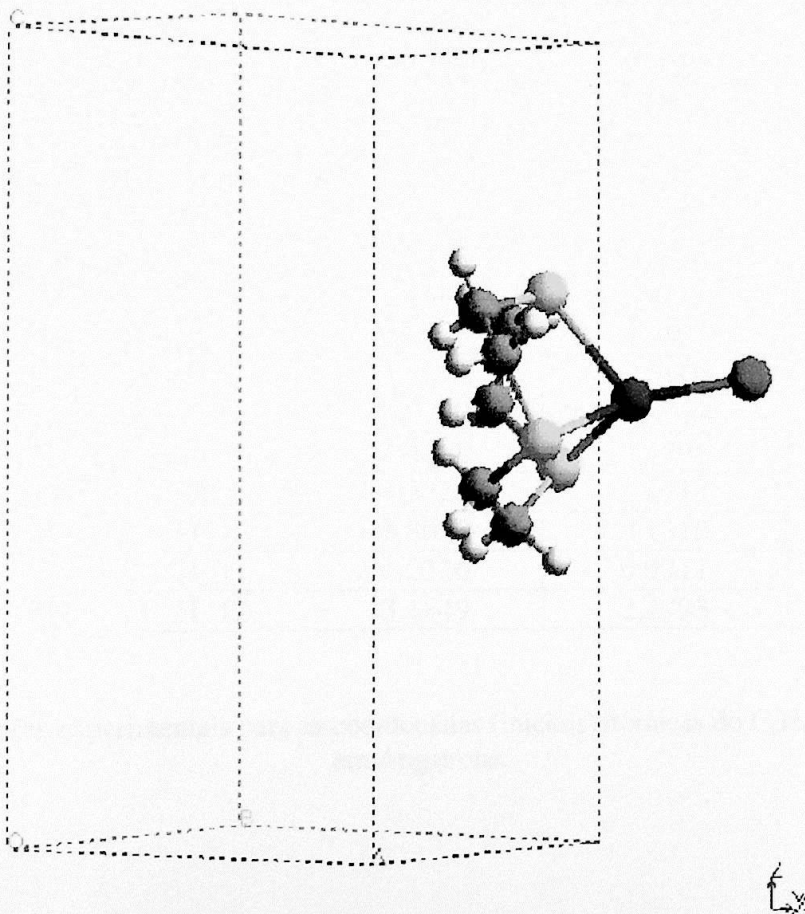


Fig 5. 3. :Célula unitária utilizada para a estrutura $C_6H_{12}S_3ClAg$.

Na tabela 5.1 apresentamos as posições atômicas utilizada no início do processo de cálculo da estrutura eletrônica e otimização de geometria para o $C_6H_{12}S_3ClAg$.

Átomo	Tipo	X	Y	Z
1	AG1	-0.0693	1.1148	8.2437
2	CL1	1.9370	2.3441	8.6604
3	S_1	-1.7530	0.5407	10.1643
4	S_2	-0.3585	-1.3782	7.5710
5	S_3	-2.2152	1.4752	6.8213
6	C_1	-2.0021	-1.2392	9.9270
7	C_2	-0.8821	-1.9684	9.1988
8	C_3	-1.8996	-1.3488	6.6180
9	C_4	-2.1548	-0.0528	5.8542
10	C_5	-3.5543	1.0902	7.9852
11	C_6	-3.2500	1.2927	9.4482
12	H_1	-2.0990	-1.6536	10.8333
13	H_2	-2.8400	-1.3629	9.4081
14	H_3	-0.0718	-1.9250	9.7911
15	H_4	-1.1689	-2.9109	9.0897
16	H_5	-2.6590	-1.4919	7.2504
17	H_6	-1.8678	-2.1008	5.9588
18	H_7	-3.0280	-0.1524	5.3821
19	H_8	-1.4182	0.4291	5.1795
20	H_9	-4.3326	1.6717	7.7559
21	H_10	-3.8010	0.1310	7.8583
22	H_11	-4.0326	0.9311	9.9559
23	H_12	-3.1849	2.2793	9.5952

Tabela 5.1- Valores experimentais para as coordenadas (iniciais) atômicas do $C_6H_{12}S_3ClAg$ [Phi 88], em Angstroms.

Na tabela 5.2 apresentamos as posições atômicas do $C_6H_{12}S_3ClAg$ ao final do processo de relaxamento estrutural através do método PAW obtido no presente trabalho.

Átomo	Tipo	X	Y	Z
1	AG1	-0.0693	1.1148	8.2437
2	CL1	2.1094	2.1707	8.6920
3	S_1	-1.3969	-0.5819	9.8536
4	S_2	-0.1513	-0.9103	6.4526
5	S_3	-2.6158	1.5137	7.3056
6	C_1	-1.3933	-2.0936	8.8088
7	C_2	-0.2866	-2.1965	7.7557
8	C_3	-1.8446	-0.8068	5.7593
9	C_4	-2.4391	0.6062	5.7227
10	C_5	-3.6645	0.3868	8.2991
11	C_6	-3.1177	0.0406	9.6903
12	H_1	-1.2617	-2.9540	9.4886
13	H_2	-2.3923	-2.1929	8.3574
14	H_3	0.7119	-2.1993	8.2233
15	H_4	-0.3763	-3.1819	7.2602
16	H_5	-2.4931	-1.4969	6.3218
17	H_6	-1.8042	-1.1849	4.7245
18	H_7	-3.4317	0.5641	5.2441
19	H_8	-1.8092	1.2757	5.1140
20	H_9	-4.6503	0.8815	8.4263
21	H_10	-3.8318	-0.5252	7.7056
22	H_11	-3.7954	-0.6949	10.1538
23	H_12	-3.1182	0.9294	10.3409

Tabela 5.2- Coordenadas atômicas da estrutura $C_6H_{12}S_3ClAg$ ao final do processo de relaxamento estrutural, em Angstroms.

Para uma comparação mais fácil, na tabela 5.3 apresentamos os comprimentos das ligações para o $C_6H_{12}S_3ClAg$ antes e após a relaxação estrutural. Para uma melhor visualização apresentamos na quarta coluna, a diferença entre os valores apresentados nas segunda e terceira colunas, e na quinta coluna apresentamos a diferença percentual entre os valores iniciais e finais.

Ligação	Comprimento inicial (Ins)	Comprimento Final (Ins)	Diferença (Ins)=Ins - Ins	Diferença Percentual
Ag—Cl	2.389	2.462	-0.072	-3.04
S_1—Ag1	2.617	2.689	-0.071	-2.73
S_2--Ag1	2.598	2.704	-0.106	-4.09
S_3--Ag1	2.599	2.743	-0.143	-5.51
S_1--C_1	1.812	1.837	-0.024	-1.36
C_1--C_2	1.521	1.531	-0.009	-0.60
C_2--S_2	1.808	1.835	-0.026	-1.49
S_2--C_3	1.812	1.832	-0.020	-1.12
C_3--C_4	1.525	1.533	-0.007	-0.50
C_4--S_3	1.809	1.833	-0.023	-1.31
S_3--C_5	1.815	1.832	-0.016	-0.91
C_5--C_6	1.507	1.534	-0.026	-1.74
C_6--S_1	1.821	1.837	-0.015	-0.83
H_1--C_1	1.001	1.104	-0.103	-10.31
C_1--H_2	0.993	1.100	-0.107	-10.81
H_3--C_2	1.004	1.102	-0.098	-9.75
C_2--H_4	0.991	1.106	-0.115	-11.64
H_6--C_3	1.000	1.102	-0.101	-10.18
C_3--H_5	0.998	1.101	-0.102	-10.30
H_8--C_4	1.109	1.102	0.006	0.58
C_4--H_7	0.997	1.102	-0.105	-10.53
H_10--C_5	0.998	1.100	-0.102	-10.26
C_5--H_9	0.998	1.110	-0.112	-11.22
H_12--C_6	0.999	1.101	-0.101	-10.19
C_6--H_11	1.000	1.102	-0.101	-10.17

Tabela 5.3 – Diferença entre os comprimentos de ligações da estrutura $C_6H_{12}S_3ClAg$ no início do processo de relaxamento e ao final deste, em Angstroms.

Como podemos observar pelos valores apresentados na tabela 5.3, os comprimentos das ligações praticamente mantiveram-se os mesmos, uma vez que a maior variação encontrada foi de 11,6 % , e para a ligação C-H. Nota-se que as posições experimentais foram obtidas para uma situação de cristal molecular contendo várias moléculas e nossa otimização foi realizada numa molécula isolada.

Outra propriedade estrutural interessante a ser analisada são os ângulos entre os átomos da molécula $C_6H_{12}S_3ClAg$.Na tabela 5.4 apresentamos os ângulos relacionados à estrutura do composto $C_6H_{12}S_3ClAg$ no início do processo de relaxamento e ao final deste. Analogamente à tabela 5.3, para melhor visualização, apresentamos aqui uma coluna com a diferença entre os ângulos inicial e final e outra com a diferença percentual entre eles.

Ligação	Ângulo inicial (θ_i)	Ângulo Final (θ_f)	Diferença Angular ($\theta_i - \theta_f$)	Diferença Percentual
Cl__Ag__S_2	129.21	117.93	11.27	8.72
Cl__Ag__S_1	121.66	126.75	-5.09	-4.18
Cl__Ag__S_3	135.82	145.22	-9.40	-6.92
Ag_S_2_C_3	102.42	103.66	-1.23	-1.20
Ag_S_2_C_2	96.44	93.25	3.19	3.31
Ag_S_3_C_5	103.21	104.86	-1.64	-1.59
Ag_S_3_C_4	98.50	97.68	0.81	0.82
Ag_S_1_C_6	98.60	101.26	-2.66	-2.70
Ag_S_1_C_1	101.98	100.23	1.75	1.71
S_1_C_1_C_2	115.58	116.60	-1.01	-0.87
C_1_C_2_S_2	119.15	119.62	-0.46	-0.39
S_2_C_3_C_4	114.78	114.78	0.00	0.00
C_3_C_4_S_3	117.08	118.22	-1.14	-0.97
S_3_C_5_C_6	116.40	115.24	1.15	0.99
C_5_C_6_S_1	119.45	119.39	0.05	0.04
H_10_C_5_H_9	109.74	107.21	2.52	2.30
H_11_C_6_H_12	109.45	106.84	2.60	2.38
H_2_C_1_H_1	109.85	106.87	2.98	2.71
H_4_C_2_H_3	109.83	105.13	4.70	4.28
H_6_C_3_H_5	109.49	106.62	2.87	2.62
H_8_C_4_H_7	109.68	107.32	2.35	2.14
S_2_AG_S_3	84.23	81.62	2.61	3.09
S_3_AG_S_1	84.31	80.68	3.62	4.30
S_1_AG_S_2	84.71	84.78	-0.06	-0.07

Tabela 5.4- Diferença entre os valores dos ângulos de ligação do composto $C_6H_{12}S_3ClAg$, em graus.

Na figura 5.4 apresentamos as duas estruturas (antes e depois do processo de relaxação estrutural para o $C_6H_{12}S_3ClAg$).

Analisando os resultados apresentados nas tabelas 5.3 e 5.4 e a figura 5.4 notamos que a estrutura do $C_6H_{12}S_3ClAg$ ao final do processo de relaxação praticamente se mantém inalterada. A mudança mais significativa ocorre para a orientação do vetor Ag-Cl, que sofre uma distorção em relação à posição inicial. Podemos observar assim que a geometria de equilíbrio encontrada corresponde praticamente à original.

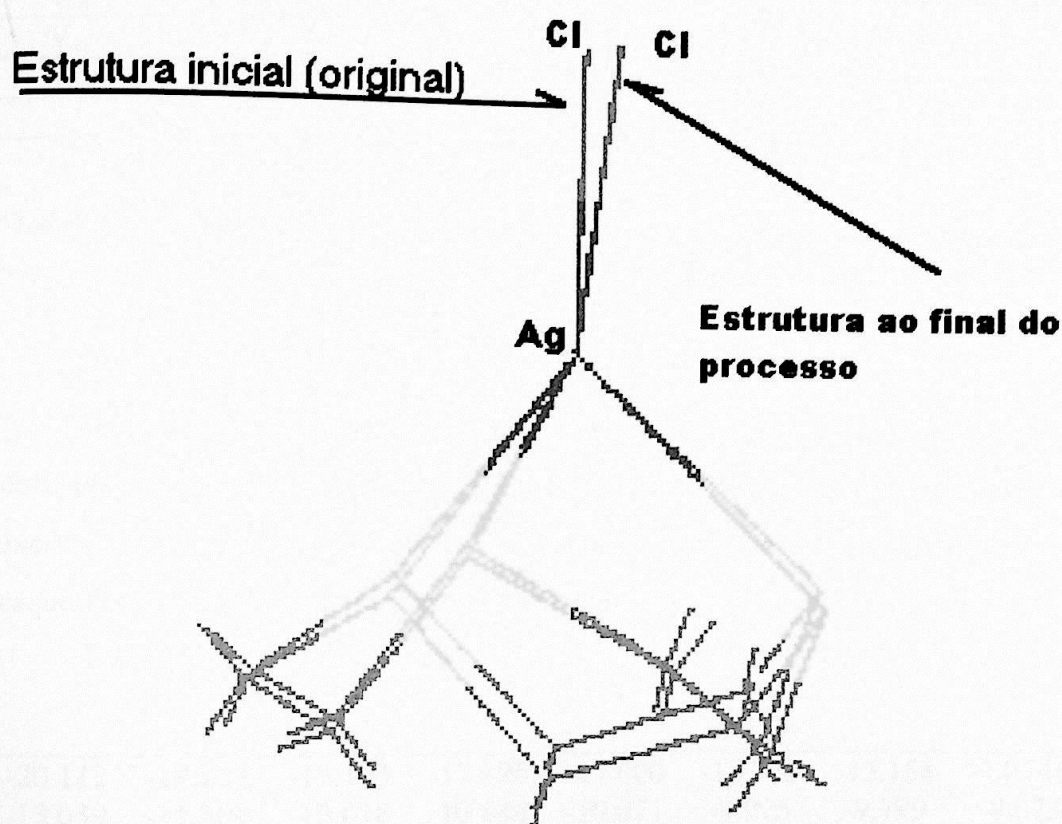


Fig 5.4. Estrutura Original (experimental) antes e ao final do processo de relaxação para o composto $C_6H_{12}S_3ClAg$

Na tabela 5.5 apresentamos o valor das componentes do tensor GCE, no sistema de eixos principais e o valor de η no sítio de Ag ao final do processo de “*otimização eletrônica*”, isto é, para as posições atômicas experimentais. O GCE neste caso apresenta o valor de $13,826 [10^{21} \text{V}/\text{M}^2]$. Embora não discutamos no presente trabalho a direção dos componentes do tensor GCE, incluímos também esta informação nas tabelas que se seguem, para uma possível referência futura.

GCE no sitio da Ag [$10^{21} \text{ V} / \text{m}^2$]				
GCE		Cossenos diretores (direção)		
V_{yy}	7.349	-0.436	0.811	-0.387
V_{xx}	6.476	0.321	-0.262	-0.910
V_{zz}	-13.826	0.840	0.522	0.146
η		0,063		

Tabela 5.5 - $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{S}_3\text{ClAg}$, GCE, parâmetro de assimetria η e cossenos diretores das componentes do tensor GCE no sistema de eixos principais, para as posições atômicas experimentais

Os níveis de energia obtidos ao final do processo de *otimização eletrônica* utilizando as posições experimentais são apresentados na tabela 5.6, onde os níveis de energia, em eV para os elétrons de valência, estão dispostos em ordem crescente da esquerda para a direita em linhas subsequentes.

-20.112	-19.223	-19.103	-17.196	-17.000	-15.743	-15.158	-14.748	-13.161
-13.039	-11.309	-10.618	-10.448	-10.071	-9.925	-9.799	-9.073	-8.725
-8.565	-7.841	-7.514	-7.278	-6.817	-6.601	-6.482	-6.255	-5.769
-5.736	-5.280	-5.239	-4.874	-4.075	-4.025	-3.776	-3.053	-3.005
0.622	0.704	1.169	1.229					

Tabela 5.6- Níveis de energia[eV], composto $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{S}_3\text{ClAg}$.

Na tabela 5.6 o HOMO (*highest occupied molecular orbital*)* é $-3,005$ eV e o LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*) é $0,622$ eV. A Energia Total encontrada, antes do relaxamento estrutural foi de -125.81158 H .

Na tabela 5.7 apresentamos os valores do GCE e η na Ag obtidos ao final do processo de relaxamento.

GCE		GCE no sitio da Ag [10^{21} V / m^2]		
		Cossenos diretores (direção)		
V_{yy}	8.534	-0.453	0.881	-0.094
V_{xx}	3.773	0.199	-0.002	-0.979
V_{zz}	-12.308	0.868	0.463	0.175
η		0.386		

Tabela 5.7- Tabela 5.5 - $C_6H_{12}S_3ClAg$, GCE, parâmetro de assimetria η e cossenos diretores das componentes do tensor GCE no sistema de eixos principais, ao final do processo de relaxamento estrutural.

Na tabela 5.8, que segue o mesmo padrão de apresentação que a tabela 5.6, apresentamos os níveis de energia da estrutura ao final do processo de relaxamento. Como podemos observar os valores encontrados neste caso para o HOMO e para o LUMO são $-3,228$ eV e $0,537$ eV respectivamente.

Vemos assim que o GCE muda pouco após a relaxação estrutural, entretanto, o valor de η é bastante afetado indo para uma situação de menor simetria. É sobretudo a menor componente, V_{xx} que diminui bastante. A diferença HOMO-LUMO vai de 3.627 eV para 3.765 eV após a relaxação estrutural, o que não é uma diferença muito significativa. Nota-se porém que a diferença de energia total entre as estruturas com posições experimentais e otimizada teoricamente é de $0.106H$ (da ordem de 2.9 eV) que é bastante significativa. O que parece estar ocorrendo é que a estrutura distorce, mas mantém suas características eletrônicas.

*Neste composto utilizamos 11 elétrons de valência para a Ag, 4 para o C, 6 para o S, 1 para o H, 7 para o Cl. Sendo assim temos no total 72 elétrons de valência sendo que cada nível, neste cálculo sem polarização de spin, é ocupado por dois elétrons. Desta forma, o HOMO corresponde ao trigésimo sexto nível.

A Energia Total, ao final do processo é - 125.91775H.

-19,629	-18,744	-18,631	-16,705	-16,657	-15,811	-14,669	-14,251	-12,613
-12,541	-10,708	-9,958	-9,857	-9,749	-9,367	-9,297	-8,603	-8,564
-8,197	-7,478	-7,365	-7,262	-6,777	-6,380	-6,326	-6,113	-5,765
-5,702	-5,340	-5,292	-4,868	-4,208	-4,030	-3,811	-3,304	-3,228
0,537	0,728	0,889	1,137					

Tabela 5.8 – Níveis de energia, composto $C_6H_{12}S_3ClAg$, [eV] após o processo de relaxação estrutural.

5.3.1-II) Célula unitária (12, 12, 15)

a) Sem desacoplamento

Como teste para a influência do tamanho da célula unitária nas propriedades calculadas, foi utilizada uma célula unitária expandida pelos vetores de rede: [12.0 0.0 0.0], [0.0 12.0 0.0] e [0.0 0.0 15.0], em Angstroms, como mostrado na figura 5.5. A simulação foi feita a partir da estrutura original encontrada na tese de mestrado de Jan Richter [Jan 99], segundo a referência [Phi 88], apresentadas na tabela 5.1. Não utilizamos o *esquema de desacoplamento* para prevenir interações dos tipos eletrostáticas. O número de projetores s , p e d usados foram: Ag (2, 2, 1), S(2, 2, 1), Cl(2, 1, 0), H(1, 0, 0) e C(2, 2, 1). As funções de onda foram expandidas com EPWPSI = 40 Ry e EPWRHO = 160 Ry.

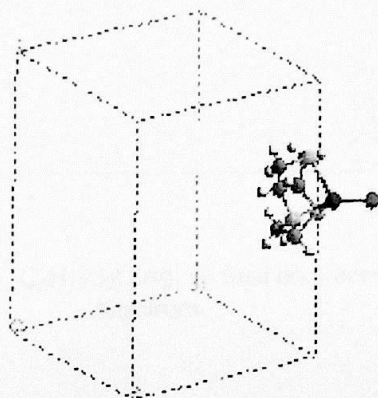


Fig 5.5: Célula unitária utilizada, aqui, para a o $C_6H_{12}S_3ClAg$

As posições dos átomos do composto $C_6H_{12}S_3ClAg$ pertencentes à geometria de equilíbrio obtida ao final do processo de relaxação estrutural são apresentadas na tabela 5.9.

Átomo	Tipo	X	Y	Z
1	AG1	-0.0693	1.1148	8.2437
2	CL1	2.0695	2.2268	8.4008
3	S_1	-1.8949	0.4685	10.1643
4	S_2	-0.4667	-1.5188	7.5752
5	S_3	-2.2938	1.4295	6.7765
6	C_1	-2.2571	-1.3039	9.8450
7	C_2	-1.1205	-2.0952	9.1869
8	C_3	-1.9734	-1.4438	6.5302
9	C_4	-2.1868	-0.1149	5.7942
10	C_5	-3.6640	1.0654	7.9456
11	C_6	-3.3433	1.3132	9.4245
12	H_1	-2.4804	-1.7762	10.8159
13	H_2	-3.1795	-1.3617	9.2470
14	H_3	-0.2237	-2.0936	9.8278
15	H_4	-1.4390	-3.1458	9.0791
16	H_5	-2.8426	-1.6926	7.1580
17	H_6	-1.8928	-2.2405	5.7723
18	H_7	-3.0986	-0.1948	5.1785
19	H_8	-1.3477	0.0881	5.1089
20	H_9	-4.5155	1.7088	7.6701
21	H_10	-3.9881	0.0270	7.7788
22	H_11	-4.2369	1.0677	10.0223
23	H_12	-3.1197	2.3781	9.6000

Tabela 5.9 - Coordenadas atômicas para $C_6H_{12}S_3ClAg$, ao final do processo de relaxamento estrutural, em Angstroms.

Nas tabelas 5.10 e 5.11 apresentamos, respectivamente, os comprimentos das ligações e ângulos para o $C_6H_{12}S_3ClAg$ obtidos após a relaxação estrutural. Seguimos aqui a mesma apresentação das tabelas 5.3 e 5.4 da seção anterior.

Ligação	Comprimento inicial (Ins)	Comprimento Final (IIIns)	Diferença (IIIIns)=IIIns - Ins	Diferença Percentual
Ag—Cl	2.389	2.415	-0.026	-1.09
S_1—Ag1	2.617	2.727	-0.109	-4.18
S_2--Ag1	2.598	2.746	-0.147	-5.68
S_3--Ag1	2.599	2.683	-0.083	-3.21
S_1--C_1	1.812	1.837	-0.024	-1.33
C_1--C_2	1.521	1.533	-0.011	-0.74
C_2--S_2	1.808	1.832	-0.023	-1.29
S_2--C_3	1.812	1.835	-0.022	-1.26
C_3--C_4	1.525	1.533	-0.008	-0.53
C_4--S_3	1.809	1.833	-0.024	-1.33
S_3--C_5	1.815	1.837	-0.022	-1.21
C_5--C_6	1.507	1.533	-0.025	-1.68
C_6--S_1	1.821	1.832	-0.010	-0.59
H_1--C_1	1.001	1.102	-0.101	-10.10
C_1--H_2	0.993	1.100	-0.107	-10.81
H_3--C_2	1.004	1.102	-0.097	-9.71
C_2--H_4	0.991	1.103	-0.111	-11.29
H_6--C_3	1.000	1.102	-0.102	-10.19
C_3--H_5	0.998	1.100	-0.102	-10.22
H_8--C_4	1.109	1.102	0.006	0.61
C_4--H_7	0.997	1.103	-0.105	-10.57
H_10--C_5	0.998	1.100	-0.102	-10.22
C_5--H_9	0.998	1.102	-0.104	-10.41
H_12--C_6	0.999	1.102	-0.102	-10.26
C_6--H_11	1.000	1.102	-0.102	-10.22

Tabela 5.10 – Diferença entre os comprimentos de ligações da estrutura, $C_6H_{12}S_3ClAg$, no início do processo de relaxamento e ao final deste, em Angstroms.

Ligação	Ângulo inicial (θ_i)	Ângulo Final (θ_f)	Diferença Angular ($\theta_i - \theta_f$)	Diferença Percentual
Cl_Ag_S_2	129.21	125.83	3.37	2.61
Cl_Ag_S_1	121.66	130.98	-9.32	-7.66
Cl_Ag_S_3	135.82	135.69	0.13	0.09
Ag_S_2_C_3	102.42	102.60	-0.17	-0.17
Ag_S_2_C_2	96.44	98.00	-1.55	-1.61
Ag_S_3_C_5	103.21	104.30	-1.08	-1.05
Ag_S_3_C_4	98.50	98.38	0.12	0.12
Ag_S_1_C_6	98.60	97.79	0.81	0.82
Ag_S_1_C_1	101.98	103.78	-1.79	-1.76
S_1_C_1_C_2	115.58	115.23	0.35	0.30
C_1_C_2_S_2	119.15	118.66	0.49	0.41
S_2_C_3_C_4	114.78	115.01	-0.22	-0.19
C_3_C_4_S_3	117.08	118.73	-1.65	-1.40
S_3_C_5_C_6	116.40	115.19	1.21	1.04
C_5_C_6_S_1	119.45	118.69	0.75	0.63
H_10_C_5_H_9	109.74	106.57	3.16	2.88
H_11_C_6_H_12	109.45	107.04	2.40	2.19
H_2_C_1_H_1	109.85	106.62	3.22	2.93
H_4_C_2_H_3	109.83	107.04	2.78	2.53
H_6_C_3_H_5	109.49	106.64	2.85	2.60
H_8_C_4_H_7	109.68	107.19	2.49	2.27
S_2_AG_S_3	84.23	81.91	2.31	2.74
S_3_AG_S_1	84.31	81.83	2.48	2.94
S_1_AG_S_2	84.71	81.21	3.50	4.13

Tabela 5.11 - Diferença entre os valores dos ângulos de ligação, $C_6H_{12}S_3ClAg$, em graus.

O GCE no sítio da Ag ao final do processo de *otimização eletrônica* é apresentado na tabela 5.12. Comparando os resultados das tabelas 5.5 e 5.12 vemos que, embora o GCE permaneça inalterado, o valor de η parece mudar bastante com o aumento da caixa, para as mesmas posições atômicas. Nota-se entretanto que, o η era bem pequeno e continua bem pequeno (se tornando menor ainda), sendo que provavelmente, esta diferença está além da precisão do método aqui empregado.

GCE		GCE no sitio da Ag [$10^{21} \text{ V} / \text{m}^2$]		
		Cossenos diretores (direção)		
V_{yy}	7.037	-0.260	0.609	-0.748
V_{xx}	6.793	-0.483	0.589	0.647
V_{zz}	-13.831	0.835	0.530	0.140
η			0.017	

Tabela 5.12 - GCE, parâmetro de assimetria η e cossenos diretores das componentes do tensor GCE no sistema de eixos principais, para as posições atômicas experimentais, composto $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{S}_3\text{ClAg}$

Analisando as tabelas 5.11 e 5.10 vemos que a estrutura ao final do processo de relaxação manteve-se a mesma, à exceção do vetor Ag-Cl, cuja orientação, novamente, mudou. Comparando agora as tabelas 5.4 e 5.11 (ângulos) e 5.3 e 5.10 (comprimentos) vemos que, embora as ligações pareçam ser pouco afetadas pelo aumento da caixa, os ângulos parecem ser bastante afetados.

Os níveis de energia obtidos ao final do processo de *otimização eletrônica* são apresentados na tabela 5.13.

-21.404	-20.518	-20.427	-18.497	-18.322	-16.481	-16.346	-16.046	-14.465
-14.301	-12.647	-11.900	-11.765	-11.344	-11.217	-11.114	-10.396	-10.080
-9.895	-9.149	-8.826	-8.519	-8.044	-7.810	-7.662	-7.206	-6.897
-6.842	-6.333	-6.278	-6.041	-4.974	-4.908	-4.562	-3.918	-3.890
-0.639	-0.436	-0.258	-0.142					

Tabela 5.13- Níveis de energia [eV], composto $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{S}_3\text{ClAg}$.

Na tabela 5.13, o HOMO é -3,890 eV e o LUMO é -0,639 eV. A Energia Total, encontrada antes do relaxamento estrutural é -125.71101 H.

Apresentamos na tabela 5.14 o valor do GCE no sítio da Ag ao final do processo de relaxamento estrutural. Na tabela 5.15 apresentamos os correspondentes níveis de energia.

GCE		GCE no sitio da Ag [$10^{21} \text{ V} / \text{m}^2$]		
		Cossenos diretores (direção)		
V_{yy}	7.547	-0.390	0.631	0.669
V_{xx}	6.344	-0.269	0.617	-0.739
V_{zz}	-13.892	0.880	0.468	0.070
η			0.086	

Tabela 5.14- $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{S}_3\text{ClAg}$, GCE parâmetro de assimetria η e cossenos diretores das componentes do tensor GCE no sistema de eixos principais, ao final do processo de relaxamento estrutural.

-20.955	-20.046	-20.023	-18.008	-17.991	-16.415	-16.044	-15.594	-13.940
-13.935	-12.096	-11.259	-11.253	-11.097	-10.753	-10.730	-9.930	-9.917
-9.624	-8.735	-8.714	-8.539	-8.050	-7.639	-7.584	-7.115	-6.757
-6.725	-6.241	-6.204	-5.992	-5.019	-4.985	-4.661	-4.056	-4.017
-0.530	-0.453	-0.402	-0.125					

Tabela 5.15 – Níveis de energia da estrutura $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{S}_3\text{ClAg}$ ao final do processo de relaxamento, [eV].

Na tabela 5.15, o HOMO é -4,017 eV e o LUMO é -0,530 eV. A Energia Total, encontrada antes do relaxamento estrutural é -125.90762 H. Nota-se que, embora a energia total obtida para as posições atômicas experimentais nesta nova caixa (-125.7110101 H) seja maior que a encontrada para a célula unitária menor (-125.81157 H) da seção 5.3.1-I, após a otimização da geometria esta diferença passa a ser muito pequena. Este aspecto entretanto, precisa ser melhor investigado num trabalho futuro. Também os níveis de energia antes da relaxação apresentam um deslocamento em energia para energias mais baixas, embora as características gerais sejam mantidas. Os valores de “gap” HOMO – LUMO antes (3.251 eV) e depois (3.487) da otimização de geometria para a presente célula unitária podem ser comparados com os valores 3.627

eV e 3.765 eV, obtidos para a célula unitária da seção 5.3.1-I, vemos aqui que este *gap* é bastante sensível ao tamanho da célula unitária sendo que a relaxação estrutural afeta menos seu valor no caso da célula menor e menos simétrica. Vemos que para ambas células unitárias (Tabelas 5.12, 5.14, 5.5. e 5.7) o valor de η aumenta com a relaxação estrutural na mesma proporção, embora seus valores tanto inicial como final difiram bastante entre si. No entanto, como já comentamos, o valor de η apresentado na tabela 5.12 é pequeno e, diferentemente do observado para a caixa menor e menos simétrica, permanece pequeno após a otimização de geometria. Nota-se que o valor do GCE ($-13.892 \cdot 10^{21} \text{ V} / \text{M}^2$) apresentado na tabela 5.14 permaneceu praticamente o mesmo que o obtido após a otimização de geometria ($-13.831 \cdot 10^{21} \text{ V} / \text{M}^2$) apresentado na tabela 5.12. Comparando as tabelas 5.10 e 5.3, vemos que, embora sejam observadas pequenas diferenças, a diferença percentual entre os comprimentos de ligação obtidos com as duas células é bastante semelhante. No entanto, a comparação entre os valores apresentados nas tabelas 5.4 e 5.11 mostra diferenças significativas nos ângulos finais, especialmente os ângulos que envolvem o átomo de Ag. Vemos assim que a geometria de equilíbrio obtida ao final do processo de relaxamento difere da inicial principalmente quanto a orientação do vetor Ag-Cl em relação ao plano que determinado pelos 3 átomos de Enxofre, novamente, distorce em relação a estrutura original.

a) Com desacoplamento

Nos cálculos apresentados nas seções anteriores não utilizamos, o chamado esquema de desacoplamento para a descrição de uma molécula através de células unitárias num sistema periódico. Na presente seção, apresentamos os resultados obtidos Utilizamos o mesmo conjunto de projetores que nas seções anteriores, assim como as mesmas energias de corte EPWPSI = 40 Ry e EPWRHO 160 Ry e posições atômicas iniciais apresentadas na tabela 5.1. Novamente utilizamos aqui a célula unitária expandida pelos vetores da rede [12, 0, 0], [0, 12, 0], [0, 0, 15].

Na tabela 5.16 apresentamos as posições atômicas ao final do processo de relaxação estrutural. E na tabela 5.17 os valores dos comprimentos das ligações do composto $C_6H_{12}S_3ClAg$ de maneira análoga ao apresentado anteriormente.

Átomo	Tipo	X	Y	Z
1	AG1	-0.0693	1.1148	8.2437
2	CL1	1.8928	2.4897	8.4259
3	S_1	-1.8612	0.4174	10.1946
4	S_2	-0.4191	-1.4696	7.5429
5	S_3	-2.3706	1.4100	6.8206
6	C_1	-2.1713	-1.3596	9.8525
7	C_2	-1.0198	-2.0967	9.1569
8	C_3	-1.9467	-1.4416	6.5243
9	C_4	-2.2267	-0.1126	5.8113
10	C_5	-3.6935	0.9737	8.0178
11	C_6	-3.3448	1.2293	9.4895
12	H_1	-2.3558	-1.8570	10.8192
13	H_2	-3.1025	-1.4411	9.2711
14	H_3	-0.1109	-2.0707	9.7800
15	H_4	-1.2988	-3.1572	9.0354
16	H_5	-2.7932	-1.7319	7.1653
17	H_6	-1.8457	-2.2253	5.7553
18	H_7	-3.1442	-0.2214	5.2084
19	H_8	-1.4087	0.1336	5.1145
20	H_9	-4.5817	1.5778	7.7685
21	H_10	-3.9701	-0.0791	7.8538
22	H_11	-4.2174	0.9646	10.1106
23	H_12	-3.1387	2.2990	9.6583

Tabela 5.16- Coordenadas atômicas da estrutura experimental., $C_6H_{12}S_3ClAg$, ao final do processo de relaxação estrutural, em Angstroms.

Ligação	Comprimento inicial (Ins)	Comprimento Final (IIIns)	Diferença (IIIns)=IIIns - Ins	Diferença Percentual
Ag—C:	2.389	2.402	-0.013	-0.55
S_1--Ag1	2.617	2.739	-0.121	-4.63
S_2--Ag1	2.598	2.700	-0.102	-3.93
S_3--Ag1	2.599	2.721	-0.122	-4.70
S_1--C_1	1.812	1.836	-0.023	-1.28
C_1--C_2	1.521	1.533	-0.011	-0.78
C_2--S_2	1.808	1.832	-0.023	-1.32
S_2--C_3	1.812	1.836	-0.024	-1.32
C_3--C_4	1.525	1.533	-0.008	-0.53
C_4--S_3	1.809	1.832	-0.023	-1.27
S_3--C_5	1.815	1.836	-0.021	-1.17
C_5--C_6	1.507	1.533	-0.025	-1.71
C_6--S_1	1.821	1.832	-0.010	-0.57
H_1--C_1	1.001	1.102	-0.101	-10.12
C_1--H_2	0.993	1.100	-0.107	-10.83
H_3--C_2	1.004	1.102	-0.097	-9.72
C_2--H_4	0.991	1.103	-0.112	-11.30
H_6--C_3	1.000	1.102	-0.102	-10.20
C_3--H_5	0.998	1.100	-0.102	-10.24
H_8--C_4	1.109	1.102	0.006	0.60
C_4--H_7	0.997	1.103	-0.105	-10.58
H_10--C_5	0.998	1.100	-0.102	-10.25
C_5--H_9	0.998	1.102	-0.104	-10.46
H_12--C_6	0.999	1.102	-0.102	-10.27
C_6--H_11	1.000	1.103	-0.102	-10.27

Tabela 5.17 – Diferença entre os comprimentos de ligações da estrutura $C_6H_{12}S_3ClAg$ no início do processo de relaxação estrutural e ao final deste, em Angstroms.

Podemos observar que o valor do comprimento da ligação Ag-Cl é ligeiramente menor do que os obtidos nos cálculos anteriores (tabela 5.10 e 5.3). Vemos também que a diferença percentual observada reproduz bem as tendências observadas nos casos

anteriores para a caixa menor e para a não utilização do “esquema de desacoplamento”. Notamos também que as ligações mais sensíveis são, novamente, aquelas envolvendo a Ag. É interessante notar que aqui, como na tabela 5.10 as ligações C-C apresentam exatamente o mesmo comprimento de ligação, tendo sido eliminado o pequeno efeito, da ordem de 10^{-3} Angstroms, de interação entre moléculas vizinhas verificado nos resultados para as ligações C-C apresentadas na tabela 5.3. Nota-se também, que é desta ordem de grandeza o efeito sobre as ligações S-C que aqui apresentamos somente dois valores (1.832 Angstroms para C2-S2, C4-S3 e C6-S1 e 1,836 Angstroms para S1-C1, S2-C3 e S3-C5). As ligações C-H convergem todas para o valor característico de 1.1 Angstroms nos cálculos com a célula unitária maior e sem o esquema de desacoplamento (tabela 5.10).

Na tabela 5.18 apresentamos de maneira análoga ao apresentado anteriormente os ângulos relacionados às estruturas no início e final do processo de relaxamento. Vemos que, enquanto os ângulos C-H são praticamente os mesmos que os da tabela 5.11, assim como os C-S, os ângulos envolvendo a Ag diferem bastante dos anteriores. É interessante notar que os ângulos S-Ag-S que apresentam uma forte quebra de degenerescência na tabela 5.4 (célula menor e menos simétrica e sem desacoplamento), recupera a degenerescência (aproximadamente) sugerida pelos resultados experimentais já no cálculo apresentado na tabela 5.11 e esta tendência se mantém aqui.

Ligação	Ângulo inicial (θ_i)	Ângulo Final (θ_f)	Diferença Angular ($\theta_i - \theta_f$)	Diferença Percentual
Cl_Ag_S_2	129.21	132.30	-3.09	-2.39
Cl_Ag_S_1	121.66	128.74	-7.08	-5.82
Cl_Ag_S_3	135.82	131.91	3.90	2.87
Ag_S_2_C_3	102.42	103.71	-1.28	-1.25
Ag_S_2_C_2	96.44	98.12	-1.68	-1.74
Ag_S_3_C_5	103.21	104.02	-0.80	-0.78
Ag_S_3_C_4	98.50	97.55	0.94	0.96
Ag_S_1_C_6	98.60	98.21	0.39	0.39
Ag_S_1_C_1	101.98	102.95	-0.97	-0.95
S_1_C_1_C_2	115.58	115.01	0.57	0.50
C_1_C_2_S_2	119.15	118.74	0.41	0.34
S_2_C_3_C_4	114.78	115.01	-0.22	-0.19
C_3_C_4_S_3	117.08	118.57	-1.48	-1.26
S_3_C_5_C_6	116.40	114.96	1.43	1.23
C_5_C_6_S_1	119.45	118.64	0.80	0.67
H_10_C_5_H_9	109.74	106.72	3.01	2.74
H_11_C_6_H_12	109.45	107.12	2.32	2.12
H_2_C_1_H_1	109.85	106.74	3.11	2.83
H_4_C_2_H_3	109.83	107.06	2.77	2.52
H_6_C_3_H_5	109.49	106.80	2.68	2.45
H_8_C_4_H_7	109.68	107.08	2.59	2.37
S_2_AG_S_3	84.23	81.87	2.36	2.80
S_3_AG_S_1	84.31	81.19	3.12	3.70
S_1_AG_S_2	84.71	81.74	2.97	3.50

Tabela 5.18- Diferença entre os valores angulares das ligações, composto $C_6H_{12}S_3ClAg$, em graus.

O GCE no sítio da Ag, é apresentado na tabela 5.19 e os valores dos níveis de energia para o $C_6H_{12}S_3ClAg$, antes do processo de relaxação, são apresentados na tabela 5.20.

GCE		GCE no sitio da Ag [$10^{21} \text{ V} / \text{m}^2$]		
		Cossenos diretores (direção)		
V_{yy}	7.716	-0.155	0.475	-0.866
V_{xx}	7.329	-0.526	0.702	0.479
V_{zz}	-15.046	0.835	0.530	0.140
η			0.025	

Tabela 5.19 - Gradiente de campo elétrico antes da otimização, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{S}_3\text{ClAg}$.

-22,380	-21,497	-21,408	-19,471	-19,300	-17,461	-17,071	-17,013	-15,450
-15,301	-13,656	-12,915	-12,757	-12,329	-12,224	-12,114	-11,393	-11,055
-10,901	-10,148	-9,795	-9,477	-9,020	-8,746	-8,602	-8,037	-7,784
-7,730	-7,170	-7,120	-6,954	-5,814	-5,746	-5,324	-4,662	-4,637
-1,365	-1,302	-1,143	-0,878					

Tabela 5.20- Níveis de energia [eV] , $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{S}_3\text{ClAg}$

Nesta tabela, o HOMO é -4,637 eV e o LUMO é -1,365eV, sendo assim a energia do *gap* HOMO-LUMO, 3,272 eV. Vemos assim que a energia de “*gap*” é bastante parecida com a encontrada anteriormente (3,251 eV) para esta mesma célula unitária e sem o esquema de desacoplamento. Semelhante também é o pequeno valor de η (tabelas 5.19 e 5.12) embora o GCE tenha variado aproximadamente 8%. A Energia Total, encontrada antes do relaxamento estrutural é de -125. 803 H.

Apresentamos na tabela 5.21 os valores do GCE e do parâmetro de assimetria ao final do processo de relaxamento. Nota-se que o η aumenta com a relaxação estrutural devido a um decréscimo maior na componente *x* do tensor GCE do que na componente *y*. Em ambos os casos, entretanto, o η é ainda bastante pequeno. É interessante observar que tanto o η como o GCE concordam extremamente bem com os valores obtidos sem o esquema de desacoplamento apresentados na tabela 5.14. Esta diferença, da ordem de 3% para o GCE está provavelmente além da precisão tanto teórica como experimental.

GCE		GCE no sitio da Ag [$10^{21} \text{ V} / \text{m}^2$]		
		Cossenos diretores (direção)		
V_{yy}	7.584	0,054	-0,199	0,978
V_{xx}	6.731	0,577	-0,793	-0,193
V_{zz}	-14.315	0,814	0,575	0,071
η		0,059		

Tabela 5.21- Gradiente de campo elétrico ao final do processo de relaxamento estrutural $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{S}_3\text{ClAg}$.

Na tabela 5.22 apresentamos os níveis de energia da molécula obtidos com a geometria de equilíbrio. Aqui o HOMO é -4,758 eV e o LUMO é -1,543 eV, o que fornece uma energia de *gap* HOMO-LUMO 3,215 eV, bastante semelhante à obtida antes da relaxação. Ambos os valores diferem aproximadamente em 0.2 eV do valor de *gap* HOMO-LUMO obtido após a relaxação estrutural no caso sem desacoplamento. A Energia Total, encontrada após o relaxamento estrutural é -125.90296 H.

-21,913	-20,993	-20,990	-18,959	-18,951	-17,125	-17,000	-16,554	-14,907
-14,897	-13,073	-12,225	-12,218	-12,067	-11,710	-11,707	-10,893	-10,891
-10,595	-9,680	-9,677	-9,481	-8,998	-8,554	-8,522	-7,943	-7,630
-7,605	-7,059	-7,040	-6,899	-5,851	-5,844	-5,417	-4,764	-4,758
-1,543	-1,387	-1,327	-1,043					

Tabela 5.22 – Níveis de energia da estrutura ao final do processo de relaxamento. [eV], composto $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{S}_3\text{ClAg}$.

Na figura 5.6 apresentamos as densidades de estados projetadas, *Level Density of Occupied States*, LDOS obtidas no presente trabalho, para a estrutura $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{S}_3\text{ClAg}$, com célula unitária expandida pelos vetores [12, 0, 0], [0, 12, 0], [0, 0, 15], em Angstroms, e com esquema de desacoplamento. Nota-se que os níveis moleculares foram alargados para melhor visualização. Podemos observar pelos gráficos da fig. 5.6 que os átomos que mais contribuem para o LUMO, localizado em -1,543 eV são os átomos de Enxofre (S_1) e Carbono (C_1) e para o HOMO, localizado em -4.758 eV, contribuem o Enxofre, Cloro e Prata.

Na figura 5.7, apresentamos as densidades de estados projetadas nos outros átomos de Carbono e na figura 5.8 para todos os Enxofres do thiocrownether $C_6H_{12}S_3ClAg$. Como podemos observar, as características gerais observadas na figura 5.6, para o Carbono C_1 e o Enxofre S_1, reaparecem em todos estes gráficos. Sendo assim os comentários tecidos com relação à figura 5.6 se estendem também a análise que seria feita se os átomos considerados fossem os outros, carbonos ou enxofres, sendo portanto o C_1 e o S_1 representantes das respectivas classes neste composto.

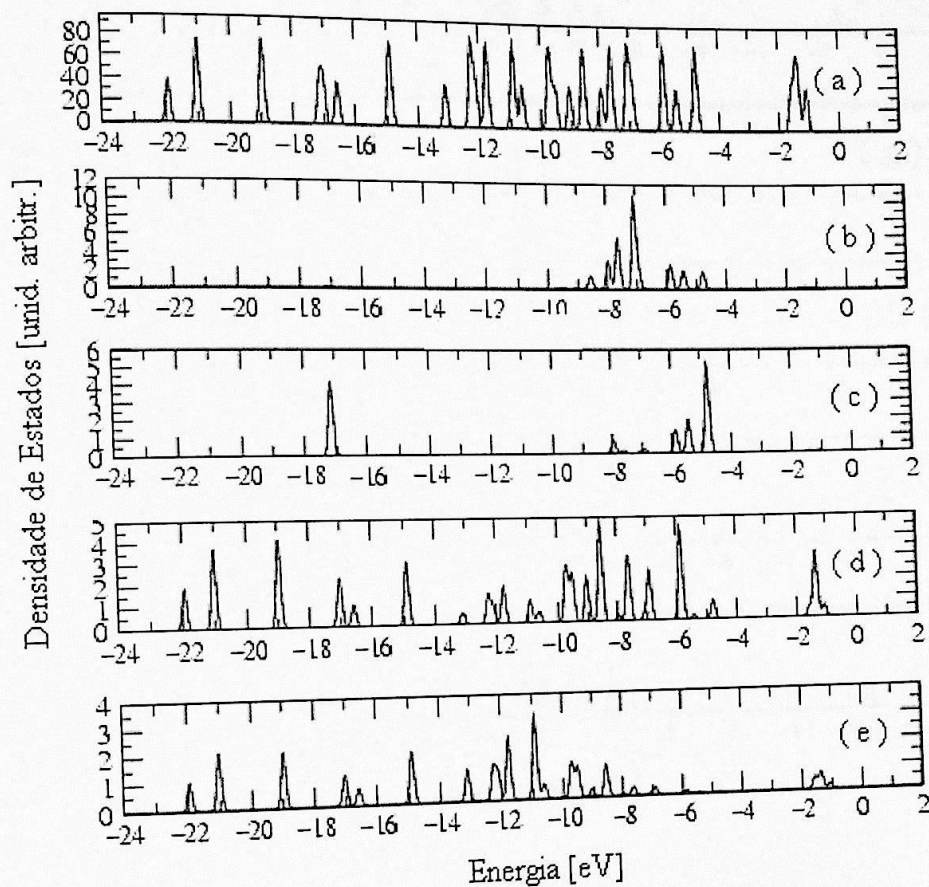


Figura 5.6: Densidade de estados total e projetada em alguns átomos do composto $C_6H_{12}S_3ClAg$, conforme nomenclatura definida na tabela 5.1: (a) Todos os átomos da molécula; (b) átomo de Prata (AG1); (c) átomo de Cloro (CL1); (d) átomo de Enxofre (S_1); (e) átomo de Carbono (C_1). Note-se as diferentes escalas para as unidades arbitrárias do eixo y, e que o eixo x corresponde sempre a energia em eV.

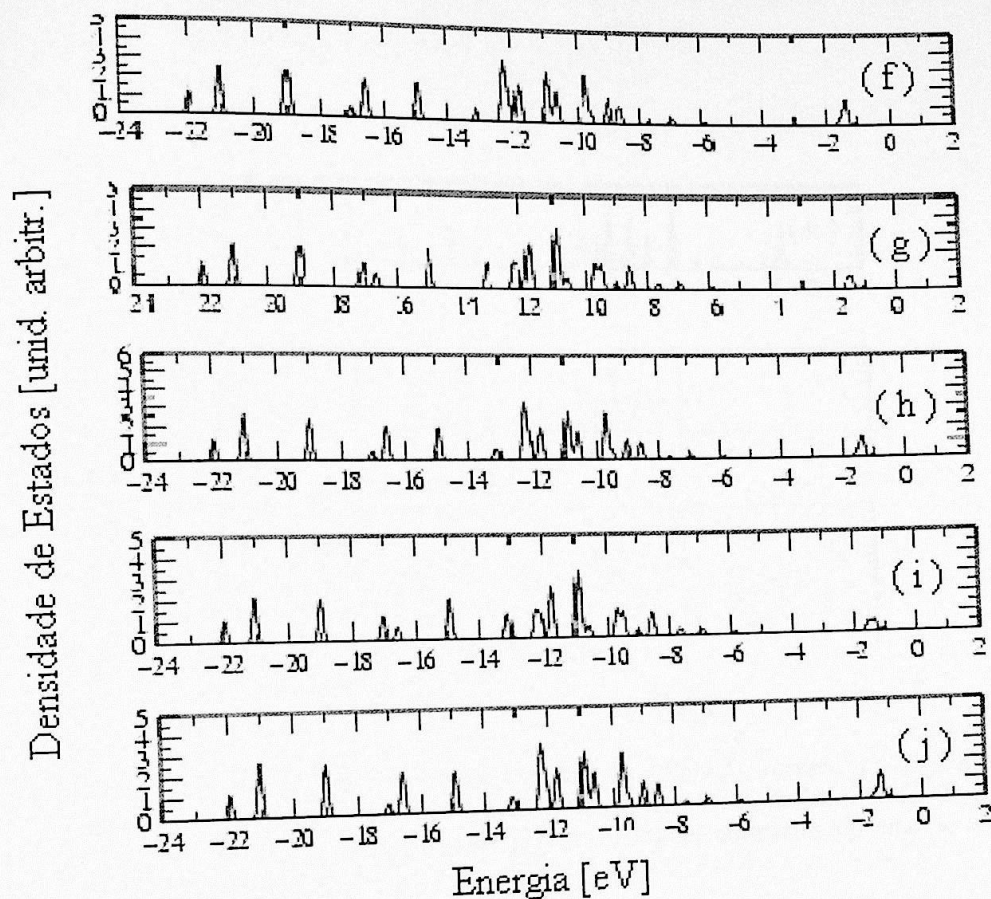


Figura 5.7: Densidade de estados total e projetada em alguns átomos do composto $C_6H_{12}S_3ClAg$, conforme nomenclatura definida na tabela 5.1: (f) átomo de Carbono (C_2); (g) átomo de Carbono (C_3); (h) átomo de Carbono (C_4); (i) átomo de Carbono (C_5); (j) átomo de Carbono (C_6). Note-se as diferentes escalas para as unidades arbitrárias do eixo y, e que o eixo x corresponde sempre a energia em eV.

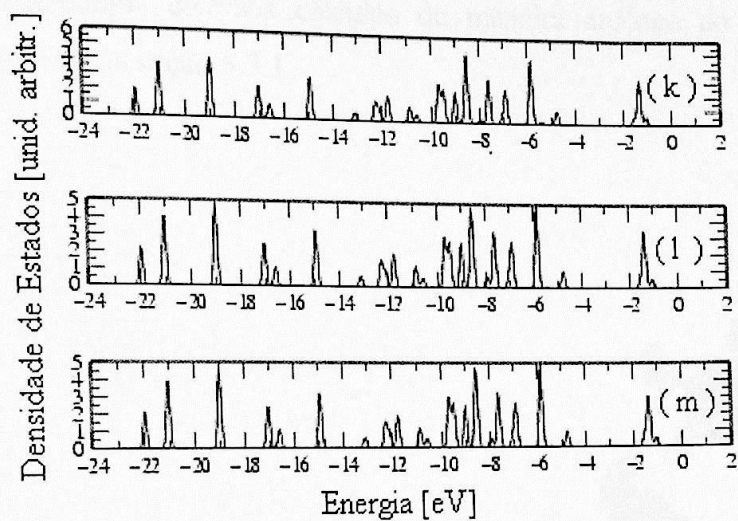


Figura 5.8: Densidade de estados total e projetada em alguns átomos do composto $C_6H_{12}S_3ClAg$, conforme nomenclatura definida na tabela 5.1: (k) átomo de Enxofre (S_1); (l) átomo de Enxofre (S_2); (m) átomo de Enxofre (S_3). Note-se as diferentes escalas para as unidades arbitrárias do eixo y, e que o eixo x corresponde sempre a energia em eV.

5.3.2 Composto thiocrownether $C_6H_{12}S_3ClCd$

Calculamos a estrutura eletrônica utilizando somente a configuração espacial experimental apresentada na tabela 5.1, trocando somente o átomo de Prata (AG1) por um átomo de Cádmiio. Deixamos assim, evoluir apenas as funções de onda eletrônicas até que se dissipasse toda a energia cinética fictícia, sem otimizar a geometria, o que fica para um trabalho futuro. Efetuamos diversos cálculos de maneira análoga ao efetuado para o composto $C_6H_{12}S_3ClAg$ na seção 5.3.1.

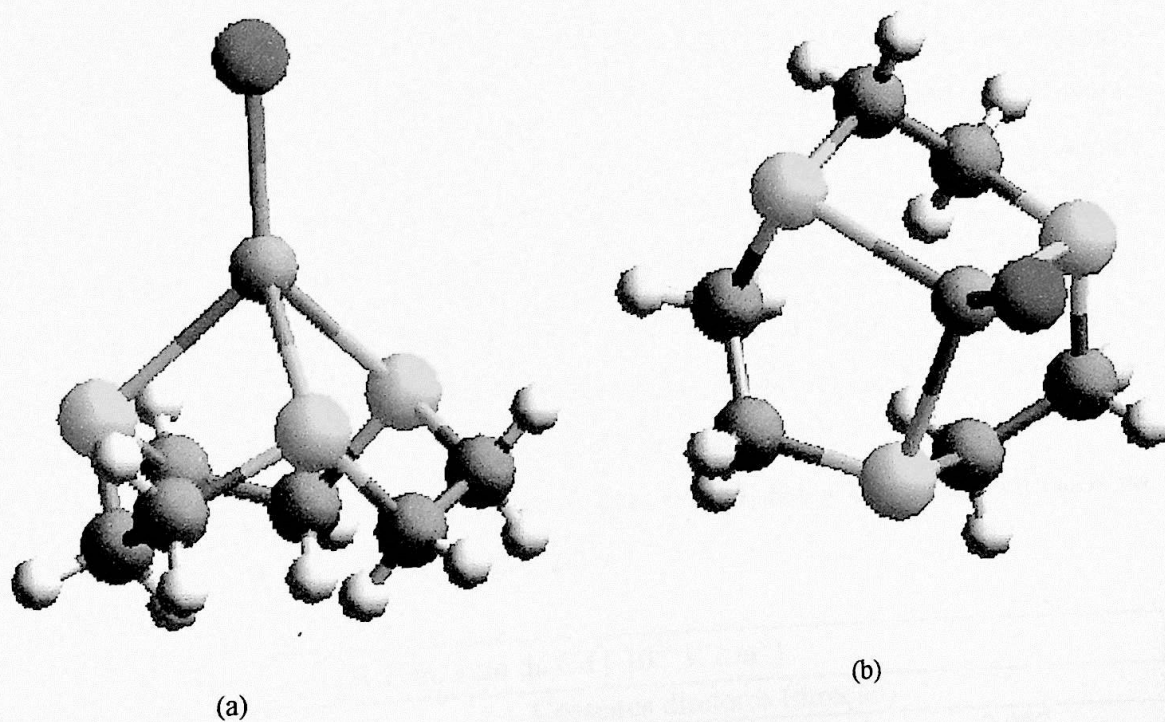


Fig. 5.9 Complexo thiocrownether $C_6H_{12}S_3ClCd$, (a) vista frontal e (b) vista elevação

Realizamos vários testes para determinar o conjunto adequado de projetores (s, p, d) para o Cádmiio (uma vez que não encontramos resultados na literatura utilizando

o Cd com o CP-PAW) e escolhemos o conjunto Cd(2, 2, 1). Nota-se que, para alguns conjuntos de projetores os resultados realmente não convergem ou são não-físicos.

5.3.2-I) Célula unitária (9, 7, 15) sem esquema de desacoplamento

Utilizamos inicialmente a mesma célula unitária expandida pelos vetores de rede [9.0 0.0 0.0], [0.0 7.0 0.0] e [0.0 0.0 15.0], em Angstroms, utilizada na seção 5.3.1-I. Como já mencionamos, a simulação foi feita utilizando as mesmas coordenadas (tabela 5.1) empregadas nos cálculos envolvendo o composto $C_6H_{12}S_3ClAg$, [Jan 99] substituindo, na posição do átomo de Ag na estrutura $C_6H_{12}S_3ClAg$, um Cd, constituindo assim o $C_6H_{12}S_3ClCd$. Não utilizamos o esquema de desacoplamento para prevenir interações do tipo eletrostática. O número de projetores *s*, *p* e *d* usados foram respectivamente: Cd(2, 2, 1), S(2, 2, 1), Cl (2, 1, 0), H(1, 0, 0) e C(2, 2, 1) e utilizamos EPWPSI = 40Ry e EPWRHO = 160 Ry. Um detalhe computacional importante é que aqui no caso do átomo de Cd, foram incluídos 20 elétrons ($4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2$) de valência, para uma melhor descrição. Sendo assim, foram incluídos 81 elétrons na molécula, sendo 7 para o Cl, 6 para cada S, 4 para cada C, 20 para o Cd e 1 para cada H.

Os valores do GCE e η , que obtivemos para o $C_6H_{12}S_3ClCd$ são apresentados na tabela 5.23 e os níveis de energia na tabela 5.24.

GCE no sitio da Cd [$10^{21} V / m^2$]				
GCE		Cossenos diretores (direção)		
V_{yy}	8.388	-0,151	-0,051	0,987
V_{xx}	7.976	0,516	-0,855	0,035
V_{zz}	-16.365	0,842	0,514	0,156
η		0.0251		

Tabela 5.23 – $C_6H_{12}S_3ClCd$, GCE, parâmetro de assimetria η e cossenos diretores das componentes do tensor GCE no sistema de eixos principais, para as posições atômicas experimentais

Aqui o último orbital molecular ocupado* se encontra em uma energia de 0.228 eV e o primeiro orbital desocupado em 0.420 eV fornecendo um “gap” de 0.192 eV. A Energia Total obtida neste caso foi de -256,331 H. Nota-se, na tabela 5.24, que os quatro primeiros níveis de energia (mais baixos) são bastante profundos, correspondendo aos 8 estados de semi-carço ($4s^2 4p^6$) do Cd que foram incluídos na valência.

-104,215	-65,221	-65,216	-65,158	-20,223	-19,313	-19,215	-17,289	-17,112
-16,131	-15,276	-14,828	-13,309	-13,147	-11,370	-10,773	-10,640	-10,375
-10,316	-10,237	-10,002	-9,998	-9,899	-9,757	-9,690	-9,077	-8,768
-8,611	-7,902	-7,759	-7,463	-6,864	-6,280	-6,256	-5,531	-4,927
-4,524	-4,487	-3,899	-3,830	0,228	0,420	0,837	0,926	

Tabela 5.24- Autovalores de Energia [eV] da estrutura $C_6H_{12}S_3ClCd$.

A Energia total obtida neste caso foi de -256,33165 H.

Comparando os valores do GCE, $-16,36 \times 10^{21} \text{V/m}^2$, e η , 0,025, obtidos para o $C_6H_{12}S_3ClCd$ apresentado na tabela 5.23 com os valores, obtidos na mesma geometria, para o $C_6H_{12}S_3ClAg$ apresentados na tabela 5.5 ($-13,82 \times 10^{21} \text{V/m}^2$ e 0,063 respectivamente) verificamos que ambos são semelhantes: o GCE varia da ordem de 18% e o η continua pequeno (embora seja quase três vezes maior). Por outro lado, o “gap” de energia (0,192 eV) é bastante diferente do observado no caso do composto com Ag (3,627 eV). Entretanto, a distribuição dos níveis de energia (estrutura eletrônica) apresentadas nas tabelas 5.6 e 5.24 (retirando-se os estados de semi-carço que não são incluídos nas tabela 5.6) é semelhante, sendo que o elétron a mais no caso do composto com Cd ocupa o primeiro (mais baixo) entre dois níveis muito próximos, anteriormente desocupados.

*Nota-se que, como a molécula possui, agora, um número ímpar de elétrons de valência, o último orbital molecular ocupado é usualmente chamado de SOMO (*Single Occupied Molecular Orbital*).

5.3.2-II) Célula unitária (12,12, 15) com esquema de desacoplamento

Utilizamos uma célula unitária expandida pelos vetores de rede [12.0 0.0 0.0], [0.0 12.0 0.0] e [0.0 0.0 15.0], em Angstroms. As posições atômicas são as mesmas descritas na seção anterior, assim como o mesmo numero de projetores s, p e d., EPWRHO. Aqui, porém utilizamos o esquema de desacoplamento para prevenir interações eletrostáticas.

Apresentamos na tabela 5.25 os elementos diagonais do tensor GCE para o composto $C_6H_{12}S_3ClCd$. Vemos que o valor do GCE é praticamente o mesmo que o obtido para a célula unitária menor e sem o esquema de desacoplamento, porém o valor de η é 5 vezes maior neste caso. É interessante notar que isto se deve ao fato de que a componente x diminui ligeiramente enquanto que a componente y aumenta um pouco, relativamente aos valores da tabela 5.23, o que revela a extrema sensibilidade de η . Comparando agora estes valores de GCE e η com os obtidos para o sítio de Ag ($-15,046 \times 10^{21} \text{ V/m}^2$ e 0,026 respectivamente), nas mesmas condições (tabela 5.19), vemos que o GCE se torna ainda mais semelhante, entretanto o η é substancialmente diferente. Podemos esperar que o valor de η mude após a relaxação estrutural, uma vez que o Cd difere razoavelmente da Ag em tamanho e, como dissemos, pequenas diferenças podem afetar significativamente o parâmetro η que é bastante sensível. Os correspondentes níveis de energia para o $C_6H_{12}S_3ClCd$ são apresentados na tabela 5.26.

GCE no sitio da Cd [10^{21} V / m^2]				
GCE		Cossenos diretores (direção)		
V_{yy}	9.539	-0,521	0,851	-0,062
V_{xx}	7.403	0,177	0,036	-0,983
V_{zz}	-16.942	0,834	0,523	0,169
η			0,126	

Tabela 5.25 -. $C_6H_{12}S_3ClCd$, GCE, parâmetro de assimetria η e cossenos diretores das componentes do tensor GCE no sistema de eixos principais, para as posições atômicas experimentais

A Energia Total obtida foi de $-256,322$ H e o último orbital ocupado (por uma partícula) possui uma energia de $-1,689$ eV e o primeiro orbital desocupado, uma energia de -1.593 eV. Estes autovalores podem ser comparados com os apresentados na tabela 5.20 para o composto com Ag realizado nas mesmas condições. Novamente aqui vemos que a estrutura eletrônica é semelhante e que o elétron a mais do Cd ocupa o primeiro de um conjunto de níveis desocupados próximos entre si. Veremos entretanto, que este elétron não assume um caráter localizado.

-106,242	-67,266	-67,229	-67,183	-22,551	-21,646	-21,577	-19,629	-19,471
-17,797	-17,626	-17,176	-15,677	-15,455	-13,784	-13,098	-12,972	-12,596
-12,503	-12,411	-12,124	-12,103	-12,051	-11,920	-11,902	-11,445	-11,151
-11,004	-10,268	-10,073	-9,729	-9,146	-8,593	-8,547	-7,757	-6,749
-6,663	-6,588	-5,579	-5,562	-1,689	-1,593	-1,528	-1,401	-1,092
-0,712	-0,660	-0,562	-0,429	-0,406				

Tabela 5.26- Autovalores de Energia[eV], composto $C_6H_{12}S_3ClCd$.

Na figura 5.10 apresentamos as densidades de estados projetadas obtidas no presente trabalho, para o $C_6H_{12}S_3ClCd$, utilizando o esquema de desacoplamento e célula unitária expandida pelos vetores de rede $[12.0\ 0.0\ 0.0]$, $[0.0\ 12.0\ 0.0]$ e $[0.0\ 0.0\ 15.0]$, em Angstroms.

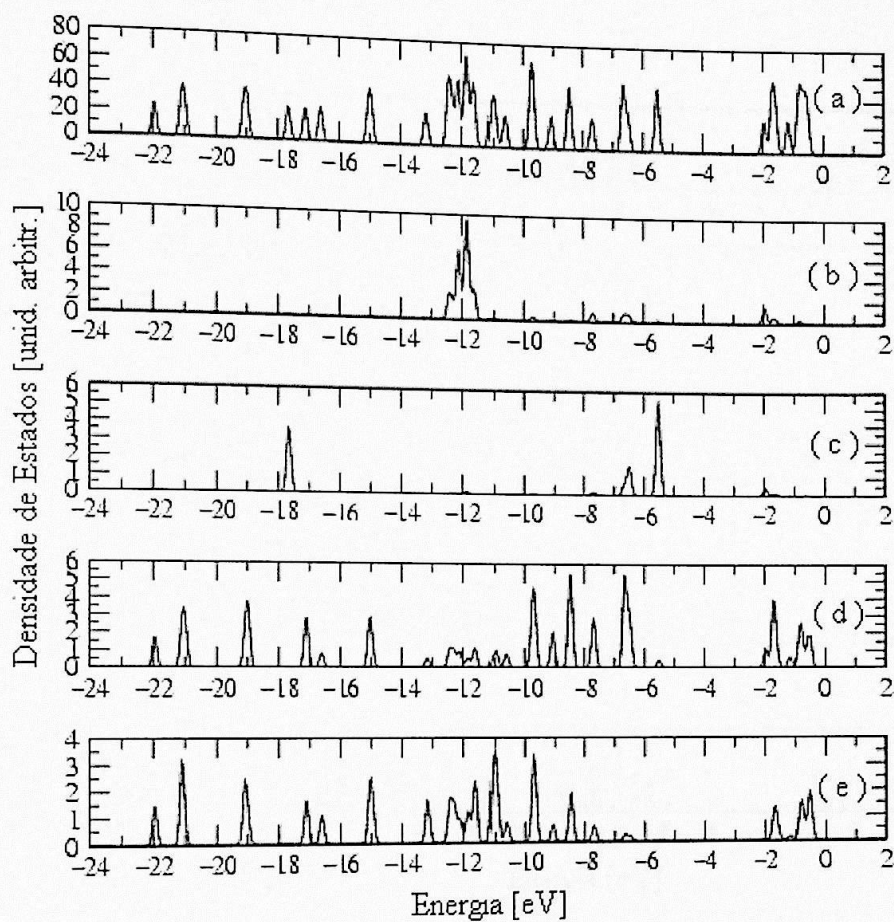


Figura 5.10: Densidade de estados total e projetada em alguns átomos do composto $C_6H_{12}S_3ClCd$: (a) Todos os átomos da molécula; (b) átomo de Cádmi (CD1); (c) átomo de Cloro (CL1); (d) átomo de Enxofre (S_1); (e) átomo de Carbono (C_1). Note-se as diferentes escalas para as unidades arbitrárias do eixo y, e que o eixo x corresponde sempre a energia em eV.

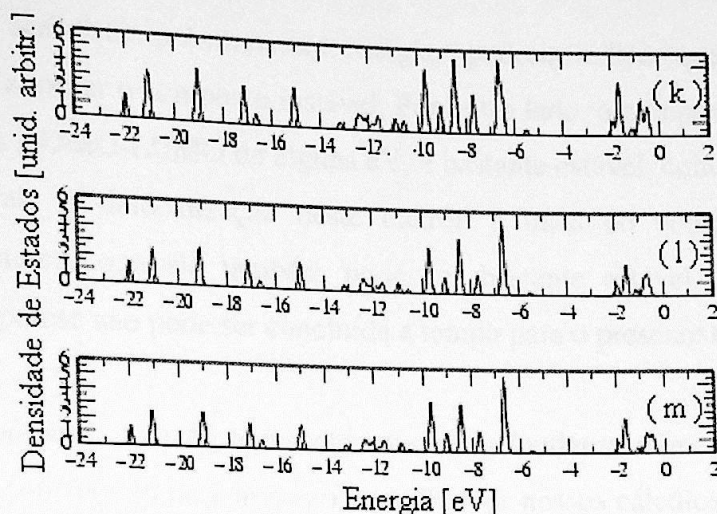


Figura 5.12: Densidade de estados total e projetada em alguns átomos do composto $C_6H_{12}S_3ClCd$: (k) átomo de Enxofre (S_1); (l) átomo de Enxofre (S_2); (m) átomo de Enxofre (S_3). Note-se as diferentes escalas para as unidades arbitrárias do eixo y, e que o eixo x corresponde sempre a energia em eV.

Podemos observar pela figura 5.10 que os átomos que mais contribuem para o último orbital ocupado (por uma partícula) localizado ao redor de $-1,689$ eV, são os átomos de Enxofre, Carbono, havendo também pequena contribuição do Cádmiu e ainda menor do Cloro. Nas figuras 5.11 e 5.12, apresentamos as densidades de estados projetadas nos outros átomos de Carbono e Enxofre do thiocrownether $C_6H_{12}S_3ClCd$. Como podemos observar, novamente aqui e de maneira análoga ao verificado para o composto com Prata, as características gerais observadas na figura 5.10 reaparecem em todos os gráficos correspondentes.

Pode-se notar, comparando as densidades de estado total para o $C_6H_{12}S_3ClCd$ e $C_6H_{12}S_3ClAg$ que o comportamento geral de ambas é bastante similar. É interessante notar que embora, a LDOS no Cd apresente um pico ao redor de -12 eV que não estava presente na Ag, o elétron a mais do Cd, parece ser redistribuído por todo o composto indo se localizar sobretudo nos sítios de S e C. Isto parece indicar que, o composto contendo Cd se torna semelhante ao composto contendo Ag, o que faz com que o GCE nos sítios de Ag e Cd sejam bastante semelhantes. É interessante notar também que o composto com Cd, que apresenta um último nível ocupado bastante alto em energia e com vários

estados desocupados acessíveis próximos em energia, poderia indicar que a presença do elétron a mais viesse a tornar o composto instável. Por outro lado, o composto com Ag, por possuir uma distância HOMO-LUMO de alguns eV, é bastante estável, como revelado após a relaxação estrutural. A delocalização deste elétron a mais do composto com Cd, entretanto, parece indicar que ele também pode ser bastante estável. Infelizmente, a confirmação desta hipótese não pode ser concluída a tempo para o presente trabalho.

O GCE no composto com Ag apresenta um caráter fundamentalmente iônico, como esperado, e também confirmado no composto com Cd, por nossos cálculos confrontando a Ag e Cd. É interessante também notar que os resultados experimentais obtidos através de TDPAC por J. Richter [Ric 99] para a $^{111}\text{Ag} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$ indicam que o “extremamente pequeno alargamento de linha observado no espectro sinaliza uma alta estabilidade da esfera de coordenação deste complexo”. Nossos cálculos portanto parecem confirmar esta indicação experimental. Note-se que, a estabilidade é um requisito básico para a possível utilização destes compostos em radioimunoterapia.

É comum na literatura a utilização do assim chamado modelo de carga pontuais (PCM) para a obtenção do GCE, na ausência da possibilidade de realização de cálculos *ab-initio*. Isto, por exemplo, foi realizado na referência [Ric 99] onde os resultados experimentais são confrontados com os obtidos através do PCM. Os resultados obtidos através de PCMe TDPAC, por [Ric 99] para o $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{S}_3\text{ClAg}$ utilizando a $^{111}\text{Ag} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$ são aqui apresentados na tabela 5.27, juntamente com os resultados obtidos no presente trabalho utilizando o método PAW. Escolhemos para comparação os valores obtidos utilizando o esquema de desacoplamento e a maior célula unitária. Vemos que os resultados obtidos pelo PCM concordam bastante bem com o resultado experimental (tabela 5.27 (a) e (b)), e com o por nós obtidos no presente trabalho (tabela 5.27 (d)). Entretanto, o PCM é uma abordagem empírica e requer uma atribuição arbitrária de cargas a diferentes sítios. Este procedimento muitas vezes leva a situações não-físicas como o observado no caso do thiocrownether $[\text{Hg}(\text{16S4})](\text{ClO}_4)_2$, [Ric 99]. É interessante notar que o GCE e η teóricos

para os compostos com Ag também concordam bastante bem com o resultado da medida no sítio de Cd.

Método	GCE [$10^{21}/m^2$]	η
(a) Exp. (T = 22 ° C)	14,63	0,03
(b) Exp. (T = -196 ° C)	14,59	0,056
(c) PCM	14,61	0,007
(d) PAW- C ₆ H ₁₂ S ₃ ClAg	-15,04	0,025
(e) PAW- C ₆ H ₁₂ S ₃ ClAg	-14,31	0,059
(f) PAW- C ₆ H ₁₂ S ₃ ClCd	-16,94	0,126

Tabela 5.27- Compilação de resultados de Gradiente de Campo Elétrico e η para os compostos C₆H₁₂S₃ClAg e C₆H₁₂S₃ClCd: (a) e (b) Obtidos através de TDPAC, para duas temperaturas [Ric 99]; (c) determinados através do PCM, [Ric 99]; (d) calculados para o composto C₆H₁₂S₃ClAg, através do PAW, antes do processo de relaxação estrutural; (e) calculados para o composto C₆H₁₂S₃ClAg, através do PAW, ao final do processo de relaxação estrutural, (f) Valores calculados para o composto C₆H₁₂S₃ClCd, através do PAW, antes do processo de relaxação estrutural.

Capítulo 6

Conclusões

No presente trabalho apresentamos o estudo teórico de compostos com potencial aplicação em radio-imunoterapia, os thiocrownethers $C_6H_{12}S_3ClAg$ e $C_6H_{12}S_3ClCd$. Utilizamos o método ab-initio all electron PAW, implementado no código CP-PAW que, pela primeira vez, é utilizado para o cálculo do GCE em tais compostos.

Estudamos, primeiro, o composto $C_6H_{12}S_3ClAg$ efetuando-se vários cálculos com diferentes parâmetros envolvidos na abordagem teórica. Nos cálculos efetuados sem o “esquema de desacoplamento” [Blö 95] para prevenir interações eletrostáticas utilizando diferentes células unitárias encontramos, para o GCE valores iguais a -12,31 e -13,89 [$10^{21}V/M^2$] ao final do processo de relaxamento estrutural.

Nos cálculos executados levando-se em conta o “esquema de desacoplamento” para prevenir interações eletrostáticas e com a célula unitária maior e mais simétrica encontramos para o GCE, -14,31 [$10^{21}V/m^2$]. Este valor está em excelente concordância com o obtido, experimentalmente, que é 14,59 [$10^{21}V/m^2$] a uma temperatura de $-196^\circ C$ e $\eta = 0.056$, [Ric 99]. Note-se que o sinal do GCE não foi obtido experimentalmente.

Ao estudarmos o composto $C_6H_{12}S_3ClCd$ encontramos, para os cálculos efetuados sem o esquema de desacoplamento para prevenção de interações eletrostáticas (para a estrutura obtida experimentalmente), o GCE 16,36 [$10^{21}V/m^2$] e 16,94 [$10^{21}V/m^2$], para diferentes células unitárias.

Da análise dos resultados relativos a estrutura $C_6H_{12}S_3ClAg$, considerando os efeitos de blindagem eletrostática o valor do GCE calculado aproximou-se mais do valor encontrado na literatura, do que quando não levamos em consideração, o que nos leva a acreditar que tal fato possivelmente evidencie o caráter “polar” do composto $C_6H_{12}S_3ClAg$.

Analisando-se os resultados da estrutura $C_6H_{12}S_3ClCd$, juntamente com os da estrutura $C_6H_{12}S_3ClAg$, observamos que as estruturas eletrônicas praticamente são as mesmas, como mostram as densidades de estados, e valores de GCE muito próximos. Nossos

resultados indicam que tal proximidade nos valores calculados, deve-se ao fato de que o elétron que o Cádmiio possui a mais que Prata, tenha se distribuído entre os átomos de Enxofre, Carbono e Cádmiio. Isto acaba por não afetar a estrutura eletrônica do composto de modo significativo, não a distorcendo e também afetando o GCE de maneira relevante. Isto parece indicar uma relativa estabilidade de ambos compostos aqui estudados. O GCE, em tais compostos, provém de uma ligação com caráter iônico.

Em resumo, no presente trabalho, calculamos pela primeira vez o GCE dos thiocrownethers $C_6H_{12}S_3ClAg$ e $C_6H_{12}S_3ClCd$, através do método PAW, encontrando valores em acordo com existentes na literatura o que atesta a adequação do método para cálculos de grandezas hiperfinas tais como o GCE em moléculas contendo um razoável número de átomos e metais. Através de nossos cálculos de primeiros princípios pudemos confirmar a análise anteriormente efetuada na literatura através do chamado modelo de cargas pontuais (PCM) para este caso. Um cálculo baseado em PCM entretanto não corresponde a uma análise segura pois o o PCM falha em muitas situações, inclusive requerendo a atribuição de cargas não físicas em alguns compostos similares, como por exemplo thiocrownethers contendo Hg .

Por outro lado, o rigoroso (e razoavelmente custoso) processo *ab-initio* utilizado no presente trabalho permite extrair muito mais informações relevantes e se torna uma poderosa ferramenta quando comparada a resultados experimentais. Note-se que, o estudo aqui apresentado é completamente inédito e abre uma grande perspectiva de trabalhos futuros nesta linha de pesquisa.

Apêndice

Dinâmica Molecular Car – Parrinello

Durante muito tempo os cálculos de estrutura eletrônica, valiam-se somente de métodos que utilizavam diagonalização de matrizes. Car e Parrinello, [Car 85], apresentaram, em 1985, uma abordagem alternativa para efetuar simulações de dinâmica molecular *ab initio* assim como otimização de geometria estrutural e cálculos de estrutura eletrônica. O passo principal foi o tratamento dos coeficientes de expansão das funções de onda como variáveis dinâmicas. Seguindo Kohn e Sham, a densidade de elétrons pode ser escrita em termos dos orbitais ortonormais ocupados para cada partícula:

$$n(r) = \sum_i |\psi_i(r)|^2,$$

Lembrando-se da aproximação de Born-Oppenheimer (BO), que grosso modo se baseia no fato de que típicas “velocidades eletrônicas” são maiores que as dos íons, podemos assumir que os íons se movem muito devagar em relação aos elétrons e, em qualquer instante de tempo, os elétrons deverão estar em seu estado fundamental para uma dada configuração iônica instantânea. Um ponto da superfície de energia potencial BO (potential energy surface, PES) será dada pelo mínimo do funcional de energia com respeito a $\psi_i(r)$. A PES descreve a energia total como função da configuração nuclear num estado eletrônico determinado. As forças obtidas da PES no estado fundamental são utilizadas para integrar as equações de movimento clássicas dos núcleos e assim gerar uma nova configuração nuclear. A busca do mínimo da energia total E com relação à configuração nuclear, na PES, é aqui chamada de “relaxação”.

A dinâmica molecular *ab initio* de Car e Parrinello (CPMD) utiliza a DFT na formulação de Kohn-Sham, para descrever a estrutura eletrônica instantânea e as equações

de movimento de Newton para descrever a evolução das variáveis eletrônicas $\{\Psi_i\}$ e nucleares $\{\vec{R}_i\}$. Uma boa revisão da abordagem de Car e Parrinello pode ser encontrada na referência [Hua 03] e referências que ali estão.

Foi determinada então uma Lagrangeana para descrever a dinâmica do sistema constituído dos núcleos e dos orbitais:

$$L = \sum_i \frac{1}{2} \mu \int_{\Omega} d\vec{r} \left| \dot{\psi}_i(\vec{r}) \right|^2 + \sum_i \frac{1}{2} M \dot{R}_i^2 + \sum_v \frac{1}{2} \mu_v \dot{\alpha}_v^2 - E[\psi_i, R_i, \alpha_v]$$

onde μ e μ_v são massas fictícias, M é a massa dos núcleos, R representa a posição dos núcleos, ψ é o orbital das equações de Kohn-Sham, α representa as condições de vínculo do sistema e E é o potencial das equações de Kohn-Sham.

Desta forma, as equações de movimento dos núcleos e os orbitais serão descritas respectivamente por:

$$M_i \ddot{R}_i = -\nabla_{R_i} E,$$

$$\mu \ddot{\psi}_i(r, t) = -\frac{\partial E}{\partial \psi_i^*(\vec{r}, t)} + \sum_k \lambda_{ik} \psi_k(\vec{r}, t),$$

onde λ_{ik} são multiplicadores de Lagrange.

Fazendo a dinâmica dos orbitais desta forma, economiza-se muito esforço, em função de não mais ser necessária a diagonalização de matrizes, como no esquema autoconsistente convencional.

Uma boa revisão da abordagem de Car e Parrinello pode ser encontrada na referência [Hua 03] e referências que ali estão.

Referências

- [Ant 59] E. Antoncik, J. Phys Chem Solids 10314 (1959)
- [Blö 94] P. E. Blöchl, Phys. Rev. B 50, 17953 (1994)
- [Blö 02] P. E. Blöchl, C. J. Först and J. Schimpl, Condensed Matter, abstract cond-mat/021015 (2002)
- [Blö 95] P. E. Blöchl, “ Electrostatic decoupling of periodic images of plane-wave-expanded densities and derived atomic point charges”, J. Chem. Phys. 103, 7422 (1995)
- [Cap 03] K. Capelle, Condensed Matter, cond-mat/0211443, (2003)
- [Car 85] R. Car e M. Parrinello, Phys Rev Lett 55, 2471 (1985)
- [Coo 88] S. R. Cooper, Acc. Chem. Res. 21, 141 (1988)
- [Gal 97] N. Gallego – Planas, M. A. Whitehead, J. Of Molecular Structure (Theochem) 428, 67 (1998)
- [Gra 94] G. J. Grant, K. E. Rogers, W. N. Setzer, D. G. VanDerveer, Inorganica Chimica Acta 234, 35 (1995)
- [Gre 99] G. J. Grant, T. Salupo-Bryant, L. A. Holt, D. Y. Morrissey, M. J. Gray, J. D. Zubkowski, E. J. Valente, L. F. Mehne, J. Of Organometallic Chemistry 587, 207 (1999)
- [Gre 01] G. J. Grant, S. M. Carter, A L. Russell. I. M. Poullaos, D. G. VanDerveer, J. of Organometallic Chemistry 637, 683 (2001)
- [Gun 96] G. Schatz, A. Weidinger, J. A. Gardner, Nuclear Condensed matter physics, John Wiley & Sons (1996)
- [Her 40] C. Herring, Phys Rev 57, 1169 (1940)
- [Hoh 64] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136, B 864 (1964)
- [Hua 03] A. R. Huamantinicco, dissertação de mestrado, “ Estudo da Sup. Au (111) e da Ads. De CH₃S em Au (111) através do método PAW”, Universidade de São Paulo, Instituto de Física (2003)

- [Jun 99] A. C. Junqueira, dissertação de mestrado, " Investigação do gradiente de campo elétrico nas ligas Nb₃M e T₃Al pela técnica de correlação angular perturbada, Ipen, São Paulo (1999)
- [Kar 64] E. Karlsson, E. Mathias, S. Siegbahn, *Perturbed angular correlations*, North-Holland, Amsterdam, (1964)
- [Koh 99] W. Kohn, *Rev. Mod. Phys.* 71 1253 (1999)
- [Kon 65] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys Rev.* 140, A1133 (1965)
- [Kor 47] J. Koringa, *Physica (Utrecht)*, 13, 392 (1947)
- [Lag 97] G. Lager, L. Tomaszewski, M. D. Osborne, B. J. Seddon, H. H. Girault, *J. Of Electroanalytical Chemistry* 451, 29 (1995)
- [Luc 94] C. R. Lucas, S. Liu, *Inor. Chimica Acta* 133 (1995)
- [Moj 02] M. Shamsipur, S. Y. Kazemi, G. Azimi, S. S. Madaeni, V. Lippolis, A. Garau, F. Isaia, *J. Of Membrane Science* 215, 87 (2003)
- [Mon 02] M. L. Helm, C. M. Combs, D. G. VanDerveer, G. J. Grant, *Inorg. Chimica Acta* 338, 182 (2002)
- [Mur 81] S. G. Murray, f. R. Hartley, *Che. Rev.* 81, 365 (1981)
- [Nis 02] J. Nishijo, A. Miyazaki, T. Enoki, *Polyhedron* 22, 1755 (2003)
- [Per 96] J. P. Perdew, K. Burke e M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996)
- [Pet 85] H. M. Petrilli, dissertação de mestrado, " Aplicação do método de recorrência para o cálculo do gradiente de campo elétrico no núcleo em metais de transição". Universidade de São Paulo, Instituto de Física (1985)
- [Pet 98] H. M. Petrilli, P. E. Blöchl, P. B. Blaha, K. Schwarz, " Electric-field-gradient calculations using the projector augmented wave method", *Physical Review B*, 57, 14690 (1998)
- [Phi 59] J. C. Phillips, L. Kleimnam, *Phys Rev* 116, 287 (1959)
- [Phi 88] J. B. Philip, J. A. Clarkson, S. C, Rawle, *Inorg Chem*, 28 4040 (1989)
- [Pop 99] J. A. Pole, *Rev. Mod. Phys.* 71, 1267 (1999)

- [Ric 99] J. Richter, dissertação de mestrado " Electric Field Gradients in Macrocyclic Crown Thioethers", Universitat Leipzig (1999)
- [Rin 79] H. H. Rinneberg, Atomic Energy Review, 17, 477 (1979)
- [Roc 02] G. D. Rockwell, T. B. Grindley, K. C. Smith, M. A. White, J. Phys. Chem. B, 106, 12311 (2002)
- [Rog 95] R. Alberto, W. Nef, A. Smith, T.A. Kaden, M. Neuburger, M. Zehnder, A. Frey, U. Abram, P. A. Schubiger, Inorg. Chem. 35, 3420 (1996)
- [Rus 82] J. B. Russell, Quimica Geral, McGraw-Hill, (1982)
- [Sha 02] M. Shamsipur, M. Javanbakht, Z. Ghasemi, M. R. Ganjali, V. Lippolis, A. Garau, S. and Pur. Technology, 28, 141 (2002)
- [Sla 37] J. C. Slater, Phys Rev, 51, 846
- [Val 93] A.D. Valenzuela, Quimica III, McGraw-Hill, (1990)
- [Web 93] J. Weberszpil, dissertação de mestrado, "Estudos de interações hiperfinas em $Y_2 Cu_2 O_5$ por correlação angular perturbada tempo-diferencial (CAPTD)", CBPF, R. Janeiro (1993)
- [Wer 64] G. K. Wertheim, " Mössbauer Effect: Principles and Applications", Academic Press, New York. (1964)