

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE FEIRA DE SANTANA
Autorizada pelo Decreto Federal nº 77.496 de 27/04/76
Recredenciamento pelo Decreto nº 17.228 de 25/11/2016
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
COORDENAÇÃO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA
XXIII SEMINÁRIO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA UEFS
SEMANA NACIONAL DE CIENTÍFICA E TECNOLÓGICA - 2019

ESTUDO DAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DO SILICATO $\text{Na}_2\text{Cu}_5(\text{Si}_2\text{O}_7)_2$

N. V. A. Bittencourt¹; Á. S. Alves²

1. Bolsista PIBIC/CNPq, Graduando em Física, Universidade Estadual de Feira de Santana, e-mail: natanbittencourt@outlook.com
2. Orientador, Departamento de Física, Universidade Estadual de Feira de Santana, e-mail: asa@uefs.br

PALAVRAS-CHAVE: magnetismo, spin, energia.

INTRODUÇÃO

O estudo de sistemas magnéticos de baixa dimensionalidade, como sistemas zerodimensionais (moléculas isoladas) e unidimensionais (cadeias de átomos), segundo Reis, Santos & Amaral (2006), tem atraído bastante atenção nos últimos anos, devido à grande variedade de comportamentos magnéticos exóticos. Ainda, de acordo com eles, dentre estes sistemas, os inorgânicos são os de maior interesse, por apresentarem alta estabilidade química e mecânica, e por serem bastante suscetíveis a aplicações em dispositivos eletromagnéticos. Porém, eles são bastantes raros, seja pelo fato de sua dimensionalidade ou das interações entre seus centros magnéticos não contribuírem com efeitos observáveis. Mas há sistemas onde sua cadeia de átomos magnéticos não apresenta caráter bidimensional ou tridimensional elevado, de tal forma que podemos tratá-los aproximadamente como de baixa dimensionalidade. Esse é o caso do silicato $\text{Na}_2\text{Cu}_5(\text{Si}_2\text{O}_7)_2$. Ele é constituído por uma cadeia de dímeros (Cu_2O_6) e trímeros (Cu_3O_8) que se alternam, e que são conectados por um átomo de oxigênio. Há também nessa cadeia tetraedros duplos de (Si_2O_7). Apenas os átomos de cobre contribuem com os efeitos magnéticos desse sistema, de modo que o spin resultante dos dímeros e dos trímeros seja devido exclusivamente a esses átomos. Considerando apenas o acoplamento dímero-trímero e o acoplamento entre spins vizinhos em cada complexo, o hamiltoniano desse sistema é

$$\hat{H} = J_1(S_1 \cdot S_2 + S_2 \cdot S_3) - J_2 S_A \cdot S_B - J_3 S_4 \cdot S_5 \quad (1)$$

onde $S_A = S_4 + S_5$ e $S_B = S_1 + S_2 + S_3$ são, respectivamente, o spin do dímero e do trímero, e J_1 , J_2 e J_3 são, respectivamente, a constante de acoplamento intratrímero, interdímerotrímero e intradímero, que por sua vez, são dadas por:

$$J_1 = \frac{E_{AF}^T - E_F^T}{2} \quad (2)$$

$$J_2 = \frac{2(E_{AF}^{TD} - E_F^{TD})}{3} \quad (3)$$

$$J_3 = E_{AF}^D - E_F^D \quad (4)$$

sendo E_{AF}^T , E_F^T , E_{AF}^{TD} , E_F^{TD} , E_{AF}^D e E_F^D as energias das configurações ferromagnética e antiferromagnética do trímero, trímero-dímero e dímero, respectivamente.

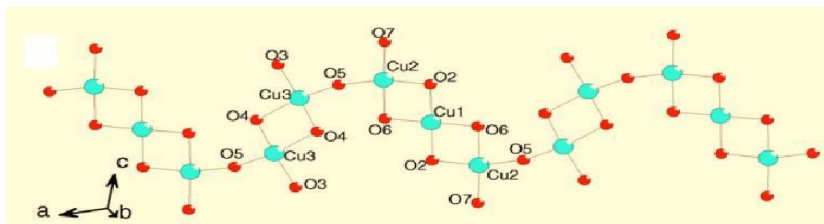


Figura 1. Cadeias de dímeros e trímeros do $\text{Na}_2\text{Cu}_5(\text{Si}_2\text{O}_7)_2$. Os tetraedros de Si_2O_7 não estão representados.

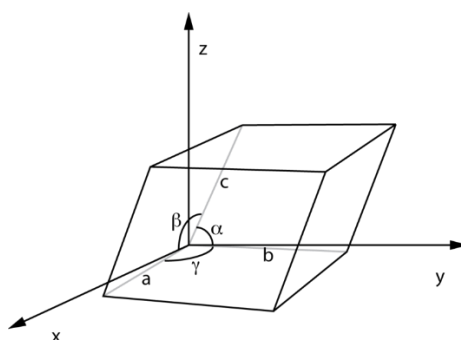


Figura 2. Célula unitária genérica representada numa base algébrica não-ortogonal, onde a , b , c , α , β e γ são os parâmetros de rede que caracterizam a célula. a , b e c são especificamente os comprimentos das arestas, medidos em ângstrom (Å) ou nanômetro (nm) e α , β e γ são os ângulos entre as arestas, que por sua vez são medidos em graus ($^\circ$).

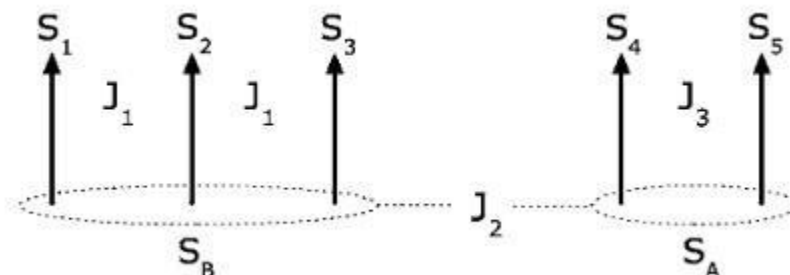


Figura 3. Modelo físico para o $\text{Na}_2\text{Cu}_5(\text{Si}_2\text{O}_7)_2$.

O estudo deste sistema consiste em resolver o problema quântico, buscando-se os autoestados e autovalores do hamiltoniano (1). Tendo posse dessas informações, usamos a física estatística para derivarmos, a partir delas, as propriedades magnéticas e termodinâmicas do sistema.

Um dos métodos de cálculo da estrutura eletrônica de átomos, moléculas e sólidos, com maior sucesso atualmente, é o do funcional da densidade. A teoria é baseada na noção de que a energia total de um sistema, incluindo todas as interações (permuta e correlação), é um funcional único da densidade eletrônica, e que o mínimo desse funcional é a energia do estado fundamental. O interesse deste método reside no fato de que, em princípio, a função de onda para um sistema com N elétrons, que é uma função de $4N$ coordenadas ($3N$ de espaço e N de spin) pode ser substituída pela densidade eletrônica, que é apenas função das três coordenadas de espaço.

O problema de N elétrons resolve-se, então, recorrendo a um sistema de equações monoelétrônicas autocorrentes — as equações de Kohn-Sham

$$f^{KS} \chi_a = \varepsilon_a \chi_a \quad (5)$$

onde f^{KS} é o operador de Kohn-Sham, χ_a são os orbitais de Kohn-Sham e ε_a suas respectivas energias monoelétrônicas. Estas equações, idênticas às equações de Hartree-Fock, podem ser resolvidos por métodos iterativos semelhantes. (Alcácer, 2007)

METODOLOGIA

Para a determinação da estrutura eletrônica do composto $\text{Na}_2\text{Cu}_5(\text{Si}_2\text{O}_7)_2$, foi usado o método de expansão em ondas planas baseado na teoria do funcional da densidade, que consiste essencialmente, em representar os orbitais de Kohn-Sham em uma base de ondas planas. Nos cálculos de DFT foi utilizada a aproximação do gradiente generalizado na parametrização de Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE) para o termo de troca e correlação. A interação entre o caroço e os elétrons de valência é descrita por pseudopotenciais *ultrasofts* de Vanderbilt. O esquema de Monkhorst-Pack foi usado para integrar as equações de Kohn Sham na primeira zona de Brillouin. A otimização da geometria foi realizada usando o procedimento de célula variável (Wentzcovitch, 1991). Para a temperatura eletrônica, utilizamos a abordagem de Marzari *et al.* O critério de convergência para a força é de $0,05 \text{ eV}/\text{Å}$ e para a energia total é de 10^{-4} Ry .

RESULTADOS

O silicato $\text{Na}_2\text{Cu}_5(\text{Si}_2\text{O}_7)_2$ cristaliza-se no sistema triclinico. Os parâmetros de rede calculados para este sistema estão situados nas tabelas abaixo. A primeira tabela apresenta os resultados obtidos para os parâmetros lineares (P.R.L.), enquanto a segunda apresenta os resultados obtidos para os parâmetros angulares (P.R.A.). A primeira e a segunda coluna de ambas as tabelas apresentam, respectivamente, os resultados e o erro experimental associado para o cálculo polarizado (C.P.), enquanto a terceira e a última apresentam, respectivamente, os resultados e o erro experimental associado para o cálculo não-polarizado (C.N.P.). No estado fundamental, o comportamento do trímero é antiferromagnético, enquanto o comportamento do dímero e do dímero-trímero é ferromagnético. As constantes de acoplamento magnético J_1 , J_2 , e J_3 são, respectivamente, $-197,5 \text{ K}$, 316 K e $189,6 \text{ K}$. Foi observado que eles diferem significativamente dos valores apresentados na literatura.

Tabela 1 Resultados obtidos para os parâmetros de rede lineares (P.R.L.)

P.R.L.	C.P. (Å)	Erro C.P. (%)	C.N.P. (Å)	Erro C.N.P. (%)
a	5,71075	3,5	5,71072	1,7
b	7,68266	4,2	7,68263	0,1
c	7,96742	3,0	7,96743	1,0

Tabela 2 Resultados obtidos para os parâmetros de rede angulares (P.R.A.)

P.R.A.	C.P. (°)	Erro C.P. (%)	C.N.P. (°)	Erro C.N.P. (%)
α	64,2972	-1,5	64,2972	-0,6
β	88,4860	2,2	88,4862	1,2
γ	70.5958	3,3	70.5952	0,4

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho, realizamos cálculos baseados na teoria do funcional da densidade para investigação das propriedades magnéticas do silicato de cobre $\text{Na}_2\text{Cu}_5(\text{Si}_2\text{O}_7)_2$. Esse estudo pode ser útil para motivar os teóricos e experimentais tanto no tocante da compreensão do comportamento de outros compostos semelhantes quanto no tocante do desenvolvimento de alguma possível aplicação. Além disso, ele mostra que suas propriedades magnéticas, nos limites extremos de temperatura e pressão zero diferem dos resultados experimentais. As constantes de acoplamento diferem bastante dos resultados experimentais, devido a pequena quantidade de pontos K inserida nos cálculos por falta de poder computacional. Pretende-se futuramente, quando houver no laboratório poder computacional disponível, aprimorar esse parâmetro para a melhoria destes resultados.

REFERÊNCIAS

REIS, M. S.; SANTOS, A. M.; AMARAL, V. S. 2006. *Homometallic ferrimagnetism in the zig-zag chain compound* $\text{Na}_2\text{Cu}_5(\text{Si}_2\text{O}_7)_2$. Rev: Physical review, p.1. Aveiro, Univ. de Aveiro. ALCÁCER, LUÍS. 2007. *Introdução à química quântica computacional*. Edit: IST Press, p.227. Lisboa, Instituto Superior Técnico.