



Propriedades Magnéticas do Magneto Molecular  
 $\text{KNaMSi}_4\text{O}_{10}$  (M= Fe, Cu, Mn) sob Pressão  
Hidrostática Utilizando Cálculo de Primeiros  
Princípios

Rodrigo Neves dos Santos

7 de novembro de 2019

UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA  
INSTITUTO DE FÍSICA

Propriedades Magnéticas do Magneto  
Molecular  $\text{KNaMSi}_4\text{O}_{10}$  (M= Fe, Cu, Mn)  
sob Pressão Hidrostática Utilizando  
Cálculo de Primeiros Princípios

RODRIGO NEVES DOS SANTOS

Orientador: Prof. Dr. Jailton Souza de Almeida

Coorientador: Prof. Dr. Prof. Dr. Álvaro Santos Alves

Dissertação apresentada ao Instituto de  
Física da Universidade Federal da Bahia  
como parte dos requisitos necessários à ob-  
tenção do título de Mestre em Física.

Salvador - Bahia

Agosto - 2019

*Dedico este trabalho aos meus  
pais, Rosalina (in memoriam) e  
José, aos meus irmãos e  
sobrinhos, e a minha vó, Dona  
Nega.*

UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA  
INSTITUTO DE FÍSICA

Propriedades Magnéticas do Magneto Molecular  
 $\text{KNaMSi}_4\text{O}_{10}$  (M= Fe, Cu, Mn) sob Pressão Hidrostática  
Utilizando Cálculo de Primeiros Princípios

RODRIGO NEVES DOS SANTOS

Orientador: Prof. Dr. Jailton Souza de Almeida

Coorientador: Prof. Dr. Prof. Dr. Álvaro Santos Alves

Dissertação apresentada ao Instituto de Física da Universidade Federal da Bahia, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Física.

Salvador - Bahia

Agosto - 2019



## Agradecimentos

Muitas pessoas contribuíram na construção deste trabalho, então nada mais justo do que agradecê-las. Desta forma agradeço ...

- Aos meus pais Rosalina e José pelo carinho, abraços, conselhos, valores e oportunidades;
- Aos professores Álvaro e Jailton pela amizade, conselhos, discussões e descontrações;
- Aos amigos da Pós-Graduação Sérgio Nhapulo, Cícero Thiago, Elifá Mascarenhas, Erick e Fábio pelas várias contribuições, discussões e amizade;
- Aos amigos Alex, professor José Carlos, Eron, Rodolfo, William, Diego, Jakelyne e tantos outros pelas conversas e descontrações;
- Ao LAPO e à UFBA pela estrutura de trabalho;
- Ao Cnpq pelo apoio financeiro.

## Resumo

Os magnetos moleculares são materiais com propriedades interessantes: alta magnetização, alta remanência, dentre outras. Tem aplicações em áreas, a citar, gravação magnética, magneto ótica, refrigeração magnética, informação e computação quântica. Neste trabalho investigamos as propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas de 3 magnetos moleculares que possuem fórmula estrutural  $\text{KNaMSi}_4\text{O}_{10}$  ( $M=\text{Fe}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Mn}$ ) utilizando a teoria do funcional da densidade com termo de troca e correlação GGA (*generalized gradient approximation*) na aproximação de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) com a interação elétron-íon dada pela PAW (*projector augmented wave*). Os parâmetros de rede do equilíbrio estão próximos dos valores experimentais com erros menores ou iguais à 1.7%, além disso obtivemos a derivada e o bulk modulus destes materiais - ainda não calculadas e nem medidas para os compostos com manganês e ferro. Além disso, concluímos que o composto de cobre é um metal, enquanto que os outros materiais são semicondutores. A natureza magnética desses materiais foram descritas corretamente. O valor do acoplamento magnético ficou muito próximo do experimental com erro menor que 0.1% para o manganês. Outros o valores de acoplamentos deram erros em torno de 20%. A investigação da transição de magnética quando o sistema é submetido a uma pressão hidrostática mostrou que composto de manganês não sofre transição para o estado ferromagnético, enquanto que o de ferro não sobre transição até a aplicação de aproximadamente 40 GPa e o cobre sofre uma transição em torno de 8 GPa.

Palavras-chave: magnetos moleculares- teoria do funcional da densidade- acoplamento magnético- transição magnética.

# Abstract

The molecular magnets are material with many interesting properties, they have: high magnetization, high remanence and another. These properties become them interesting for many tecnogical aplications, for example, on magnetic recording, magnetic magneto, magnetic refrigeration, information and quantum computing. In this work was investigated the structural, eletronics and magnetics propertie of three molecular magnets with structural formula  $\text{KNaMSi}_4\text{O}_{10}$  ( $M = \text{Fe, Cu, Mn}$ ), we employed the density theory functional with generalized gradient (GGA) approximation exchange and correlation term in the Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) approximation with projector augmented wave (PAW) method to electron-ion interaction. The lattice parameters are next to experimental values with error equal or less to 1.7%, we find out too the bulk modulus and derivate of bulk modulus of these materials- they do not have theorical or experimental value to manganese or iron. Futhermore, we concluded that cooper material is a metal and another are semi-conductors. The magnetic nature was correstly described. The constante magnetic coupling of manganese is next to experimental value, error less 0.1%. Another material had erros about 20%. The Investigation of magnetic phase transition when the sistem is a hidrostatic pressure showed manganese material did not change to ferromagnetic state, while the ferro material does not change about 40 GPa of pressure and cooper change to ferromagnetic state in the pressure of 8 GPa or so.

Keywords: molecular magnets- density functional theory-constant magnetic coupling- magnetic transition.



# Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Magnetismo e Pressão</b>	<b>3</b>
2.1	Introdução . . . . .	3
2.2	Descrição Geral Sobre o Magnetismo na Matéria . . . . .	3
2.2.1	Magnetismo não Cooperativo . . . . .	4
2.2.2	Magnetismo cooperativo . . . . .	6
2.2.3	O Hamiltoniano de Heisenberg . . . . .	8
2.3	Magnetos Moleculares . . . . .	10
2.4	Susceptibilidade Magnética em Materiais com Magnetismo Cooperativo . . . . .	11
2.5	Testemunha de Emaranhamento e Magnetismo . . . . .	13
2.6	Equação de Birch-Murnaghan . . . . .	16
<b>3</b>	<b>Problema de Muitos Corpos</b>	<b>18</b>
3.1	Introdução . . . . .	18
3.2	Problema de Muitos Corpos . . . . .	18
3.3	Aproximação de Born-Oppenheimer . . . . .	20
3.4	Teoria do Funcional da Densidade . . . . .	21
3.4.1	Teoremas de Hohenberg-Kohn . . . . .	22

3.4.2	As Equações de Kohn-Sham . . . . .	24
3.4.3	Equações de Kohn-Sham para Sistemas Polarizados . . . . .	26
3.4.4	Funcionais de Troca e Correlação . . . . .	28
3.4.5	Aproximação de Gradiente Generalizado . . . . .	29
3.4.6	Teorema de Bloch . . . . .	31
3.4.7	Projector Augmented Wave-PAW . . . . .	32
3.5	Vienna Ab initio Simulation Package - VASP . . . . .	35
<b>4</b>	<b>Propriedades Físicas dos Magnetos <math>\text{KNaMSi}_4\text{O}_{10}</math> (M=Cu, Mn, Fe)</b>	
	<b>a P=0</b>	<b>37</b>
4.1	Introdução . . . . .	37
4.2	Histórico de Investigações dos magnetos $\text{KNaMSi}_4\text{O}_{10}$ (M=Cu, Mn, Fe) . . . . .	38
4.3	Resumo dos resultados experimentais . . . . .	38
4.4	Litidionite ( $\text{KNaCuSi}_4\text{O}_{10}$ ) . . . . .	42
	4.4.1 Propriedades Estruturais . . . . .	43
	4.4.2 Propriedades Magnéticas . . . . .	45
	4.4.3 Propriedades Eletrônicas . . . . .	47
4.5	Fenaksite ( $\text{KNaFeSi}_4\text{O}_{10}$ ) . . . . .	50
	4.5.1 Propriedades Estruturais . . . . .	51
	4.5.2 Propriedades Magnéticas . . . . .	53
	4.5.3 Propriedades Eletrônicas . . . . .	56
4.6	Manaksite ( $\text{KNaMnSi}_4\text{O}_{10}$ ) . . . . .	58
	4.6.1 Propriedades Estruturais . . . . .	58
	4.6.2 Propriedades Magnéticas . . . . .	61
	4.6.3 Propriedades Eletrônicas . . . . .	64

<b>5</b>	<b>Propriedades dos magnetos <math>\text{KNaMSi}_4\text{O}_{10}</math> (M=Cu, Mn, Fe)</b>	
	<b>Submetido à Pressão Hidrostática</b>	<b>67</b>
5.1	Introdução . . . . .	67
5.2	Litidionite( $\text{KNaCuSi}_4\text{O}_{10}$ ) . . . . .	67
5.2.1	Propriedades Magnéticas . . . . .	68
5.2.2	Propriedades Eletrônicas . . . . .	73
5.3	Fenaksite ( $\text{KNaFeSi}_4\text{O}_{10}$ ) . . . . .	78
5.3.1	Propriedades magnéticas . . . . .	79
5.3.2	Propriedades eletrônicas . . . . .	83
5.4	Manaksite ( $\text{KNaMnSi}_4\text{O}_{10}$ ) . . . . .	87
5.4.1	Propriedades magnéticas . . . . .	87
5.4.2	Propriedades eletrônicas . . . . .	92
<b>6</b>	<b>Conclusão</b>	<b>97</b>

# Lista de Figuras

2.1	Alinhamento paralelo de sítios magnéticos, ferromagnético . . . . .	7
2.2	Alinhamento antiparalelo de sítios magnéticos, antiferromagnético . . .	7
3.1	Ciclo de autoconsistência da solução da equação de Kohn-Sham [5]. . .	27
4.1	A figura (a) representa a estrutura cristalina da <i>manaksite</i> , enquanto (b) a estrutura da <i>litidionite</i> e (c) da <i>fenaksite</i> . . . . .	39
4.2	Vizinhança dos íons magnéticos [36]. . . . .	41
4.3	$\chi T$ versus temperature para o $\text{KNaCuSi}_4\text{O}_{10}$ [36]. . . . .	42
4.4	Energia versus volume no estado antiferromagnético. . . . .	43
4.5	Função localização eletrônica para <i>litidionite</i> na configuração AFM. . .	47
4.6	Densidade de carga para <i>litidionite</i> no estado antiferromagnético. . .	48
4.7	Densidade de estados para <i>litidionite</i> no estado antiferromagnético. . .	49
4.8	Densidade de estados projetada para <i>litidionite</i> no estado antiferro- magnético. . . . .	50
4.9	Energia versus volume no estado ferromagnético utilizando DFT. . . .	51
4.10	Função localização eletrônica no estado ferromagnético. . . . .	55
4.11	Densidade de carga no estado ferromagnético. . . . .	56
4.12	Densidade de estados no estado ferromagnético. . . . .	57
4.13	Densidade de estados projetada no estado ferromagnético. . . . .	58
4.14	Energia versus volume no estado antiferromagnético. . . . .	59

4.15	Função localização eletrônica no estado antiferromagnético. . . . .	63
4.16	Densidade de carga no estado antiferromagnético. . . . .	64
4.17	Densidade de estados no estado antiferromagnético. . . . .	65
4.18	Densidade de estados projetada no estado antiferromagnético. . . . .	66
5.1	Comportamento da magnetização do íon de cobre em função da pressão.	69
5.2	Função localização eletrônica: (a) 0.0 GPa e (b) 8.0 GPa. . . . .	71
5.3	Acoplamento magnético em função da pressão. . . . .	72
5.4	Temperatura de emaranhamento em função da pressão. . . . .	73
5.5	Densidade de carga: (a) 0.0 GPa e (b) 8.0 GPa. . . . .	74
5.6	Densidade de estado do estado antiferromagnético: (a) 8.0 GPa e (b) 0.0 GPa. . . . .	75
5.7	Densidade de estado no estado ferromagnético em 8.0 GPa. . . . .	76
5.8	Densidade de estado projetada no estado antiferromagnético: (a) 8.0 GPa e (b) 0 GPa. . . . .	77
5.9	Densidade de estado projetada no estado ferromagnético em 8.0 GPa.	78
5.10	Comportamento da magnetização do íon de ferro em função da pressão.	79
5.11	Função localização eletrônica: (a) 0.0 GPa e (b) 18.5 GPa. . . . .	81
5.12	Acoplamento magnético em função da pressão. . . . .	82
5.13	Temperatura de emaranhamento em função da pressão. . . . .	83
5.14	Densidade de carga: (a) 0 GPa e (b) 18.5 GPa . . . . .	84
5.15	Densidade de estado do estado ferromagnético: (a) 18.5 GPa e (b) 0.0 GPa. . . . .	85
5.16	Densidade de estado projetada no estado ferromagnético: (a) 18.5 e (b) 0.0 GPa. . . . .	86
5.17	Comportamento da magnetização do íon de manganês em função da pressão. . . . .	88
5.18	Função localização eletrônica: (a) 0.0 GPa e (b) 25.8 GPa. . . . .	90

5.19	Acoplamento magnético em função da pressão. . . . .	91
5.20	Temperatura de emaranhamento em função da pressão. . . . .	92
5.21	Densidade de carga: (a) 0 GPa e (b) 25.8 GPa. . . . .	93
5.22	Densidade de estado do estado antiferromagnético: (a) 25.8 e (b) 0.0 GPa. . . . .	94
5.23	Densidade de estado projetada no estado antiferromagnético: (a) 25.8 Gpa e (b) 0.0 GPa. . . . .	96

# Lista de Tabelas

4.1	Parâmetros estruturais experimentais dos três magnetos [36]. . . . .	40
4.2	Propriedades magnéticas dos três magnetos [36]. . . . .	41
4.3	Comparação entre os parâmetros da equação de Birch-Murnaghan. . .	44
4.4	Comparação entre os parâmetros estruturais teóricos e experimentais.	44
4.5	Comparação de ligações e ângulos teóricos com experimentais. . . . .	45
4.6	Distribuição de magnetização nos átomos da <i>Litidionite</i> . . . . .	46
4.7	Comparação entre propriedades magnéticas teóricas e experimentais.	48
4.8	Comparação entre os parâmetros da equação de Birch-Murnaghan. . .	52
4.9	Comparação entre os parâmetros estruturais teóricos e experimentais.	52
4.10	Comparação de ligações e ângulos teóricos com experimentais. . . . .	53
4.11	Distribuição de magnetização nos átomos da <i>fenaksite</i> . . . . .	54
4.12	Comparação entre propriedades magnéticas teóricas e experimentais.	55
4.13	Comparação entre os parâmetros da equação de Birch-Murnaghan. . .	59
4.14	Comparação entre os parâmetros estruturais teóricos e experimentais.	60
4.15	Comparação de ligações e ângulos teóricos com experimentais. . . . .	60
4.16	Distribuição de magnetização nos átomos da <i>manaksite</i> . . . . .	62
4.17	Comparação entre propriedades magnéticas teóricas e experimentais.	63
5.1	Comparação entre a magnetização em 0 e 8 GPa. . . . .	70
5.2	Comparação de ligações e ângulo em 0 e 8 GPa. . . . .	71

5.3	Comparação entre a magnetização em 0 e 18.5 GPa. . . . .	80
5.4	Comparação de ligações e ângulo em 0 e 18.5 GPa. . . . .	82
5.5	Comparação entre a magnetização em 0 e 25.8 GPa. . . . .	89
5.6	Comparação de ligações e ângulo em 0 e 25.8 GPa. . . . .	90



# Capítulo 1

## Introdução

O magnetismo teve diversas aplicações ao longo da história, sendo uma das mais conhecidas a utilização para localização através das bússulas. Observando que a economia mundial por muito tempo girou em torno do transporte marítimo - e portanto estabelecimento de melhores rotas de comércio, cuja bússula era um dos principais instrumentos de localização - percebe-se a sua importância nas atividades humanas. Além disso, ele é de fundamental importância no funcionamento dos motores elétricos que tem um custo de operação menor que outros tipos de motores e portanto menor custo para a produção industrial. Atualmente, uma das aplicações mais comuns dos conhecimentos de magnetismo é no armazenamento de dados, mas existem outras aplicações, em medicina, por exemplo, tanto no diagnóstico quanto no tratamento de doenças. Sendo a maior parte destas aplicações utilizando materiais magnéticos clássicos.

No século XX uma nova classe de materiais magnéticos é descoberta, a classe dos magnetos moleculares (MM), que são materiais preparados com não-metals e com ou sem íons metálicos e que tem suas propriedades oriundas dos orbitais tipo p, diferentemente dos magnetos clássicos que são construídos com metáls, ligas metálicas ou óxidos e tem o magnetismo oriundo dos orbitais tipo d (metáls) e tipo f (lanthaní-

anideos). Esta nova classe de materiais possui diversas propriedades: são isolantes, possuem alta flexibilidade mecânica, alta susceptibilidade magnética, alta magnetização, alta remanência e transparência óptica, dentre outras [5]. Sua capacidade de aplicação vai desde gravação magnética, até informação e computação quântica.

Uma das tecnologias com maior potencial atualmente são computadores que funcionem utilizando os princípios da mecânica quântica, os computadores quânticos, tais computadores podem resolver problemas que em computadores clássicos levariam anos em apenas segundos ou minutos e o impacto desta capacidade tem uma ampla gama de aplicações desde a descoberta de novos materiais, onde se inclui novos remédios, até a maior segurança na transferência de dados, além de previsões climáticas mais precisas, dentre tantas outras. Apesar de seus princípios de funcionamento serem bem conhecidos, a capacidade e as condições de utilização ainda são restritas, então a investigação de propriedades de materiais promissores é necessária para o desenvolvimento desta tecnologia.

O objetivo principal deste trabalho é entender o comportamento do acoplamento magnético de três magnetos moleculares isoestruturais de fórmula estrutural  $\text{KNaMSi}_4\text{O}_{10}$  ( $M = \text{Fe, Cu, Mn}$ ) que são conhecidos como *fenaksite*, *litidionite* e *manaksite* com a pressão, como o acoplamento magnético está ligado a temperatura de emaranhamento a aplicação de pressão sobre o sistema pode alterá-la. Além disto, propriedades termodinâmicas destes materiais, como *bulk modulus* e derivada do *bulk modulus* ainda são desconhecidas do ponto de vista teórico e experimental (o *litidionite* já possui resultados teóricos que datam do começo de 2017 em que foram estudados, além disso, o comportamento do acoplamento com a pressão[41]), mas as propriedades eletrônicas desde materiais ainda são desconhecidas. Neste trabalho são investigadas as propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas dessas três isoestruturas.

# Capítulo 2

## Magnetismo e Pressão

### 2.1 Introdução

O presente capítulo contém uma breve introdução ao magnetismo na matéria, com ênfase no magnetismo cooperativo. O hamiltoniano de Heisenberg é descrito para dímeros, além disso a susceptibilidade e a temperatura de ordenamento são descritas para dímeros com centros metálicos de spin  $1/2$ ,  $2$  e  $5/2$ . Por último, é discutida a equação de Birch-Murnaghan que descreve a energia em função do volume para um sólido.

### 2.2 Descrição Geral Sobre o Magnetismo na Matéria

O estudo do magnetismo consiste em investigar, majoritariamente, a resposta dos materiais ao campo magnético ( $\mathbf{H}$ ) aplicado quando o sistema está em contato com um reservatório térmico à temperatura ( $T$ ). Esse campo magnético é considerado uniforme e aplicado na direção  $z$  neste trabalho. Duas propriedades são de grande importância para tais objetivos, a magnetização, definida como

$$M = Nk_B T \frac{\partial \ln Z}{\partial H}, \quad (2.1)$$

e a susceptibilidade

$$\chi = Nk_B T \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial H^2}, \quad (2.2)$$

em que  $Z = \sum_n \exp(\frac{-E_n}{k_B T})$  é a função partição para o sistema em equilíbrio térmico,  $N$  é o número de partículas e  $k_B$  é a constante de Boltzman [1].

Consideremos duas aproximações proposta por Van Vleck. A primeira consiste em expandir a energia do sistema em função do campo magnético aplicado, ou seja,

$$E_n = E_n^{(0)} + E_n^{(1)} H + E_n^{(2)} H^2 + \dots, \quad (2.3)$$

e a segunda que  $H/k_B T \ll 1$ , ou seja, campos muito baixos ou temperaturas elevadas, de tal modo que a susceptibilidade é

$$\chi = N \frac{\sum_n (E_n^{(0)2}/k_B T - 2E_n^{(2)}) \exp(-E_n^{(0)}/k_B T)}{\sum_n \exp(-E_n^{(0)}/k_B T)}. \quad (2.4)$$

O magnetismo dos materiais pode ser oriundo de diversos fenômenos físicos, como o efeito Zeeman, a interação spin-órbita e a interação entre os sítios magnéticos. Podemos classificar o magnetismo em dois grupos: o magnetismo cooperativo e não-cooperativo. O primeiro origina-se da interação dos elétrons com os núcleos ou com rede, e o segundo da interação entre sítios magnéticos [2].

### 2.2.1 Magnetismo não Cooperativo

O hamiltoniano de um elétron sujeito a um campo magnético  $\mathbf{H}$  num potencial escalar  $\phi$ , desprezando correções relativísticas, é

$$H_{\mathbf{H}} = \frac{p^2}{2m} - e\phi + \frac{e^2}{8m} (\mathbf{r} \times H\hat{\mathbf{z}})^2 + \frac{\mu_B}{\hbar} (g\mathbf{S} + \mathbf{L}) \cdot H\hat{\mathbf{z}}. \quad (2.5)$$

O  $g$  é conhecido como fator giroscópico, que consideraremos igual a 2<sup>1</sup>. O diamagnetismo e paramagnetismo são descritos, respectivamente pelo segundo e terceiro

---

<sup>1</sup>Pela mecânica quântica de Schrodinger, este fator é igual a 1, mas dados experimentais e a teoria quântica de Dirac indicam que o fator giroscópico é aproximadamente 2.

termo da equação (2.5). O diamagnetismo é independente da temperatura e surge da lei de Lenz: quando há variação no fluxo magnético através da área definida pelo circuito, a corrente gera um campo magnético no sentido contrário a esse campo. O paramagnetismo surge do alinhamento dos spins ao campo. Quando o campo é retirado, o alinhamento desaparece. Além disso, o paramagnetismo é dependente da temperatura.

As características dos MNC são resumidas em termos da susceptibilidade. No diamagnetismo, a susceptibilidade é sempre negativa, pois os elétrons geram um campo contrário a  $\mathbf{H}$ . A energia diamagnética depende apenas da distância média do elétron com relação ao núcleo atômico<sup>2</sup>, ou seja,  $E = \frac{NeH^2}{8m} \frac{2}{3} \langle r^2 \rangle$ . A magnetização e a susceptibilidade, utilizando equações (2.1) e (2.2), são

$$M_d = -N \frac{e}{3\hbar} \langle r^2 \rangle \mu_o H \mu_B \quad (2.6)$$

e

$$\chi_d = -N \frac{e}{3\hbar} \langle r^2 \rangle \mu_o \mu_B. \quad (2.7)$$

Em contrapartida, o paramagnetismo tem susceptibilidade positiva, já que trata do alinhamento dos dipólos magnéticos com campo, e é descrito pela lei de Curie, ou seja,

$$\chi = \frac{C}{T}.$$

O espectro de energia do hamiltoniano paramagnético, terceiro termo do hamiltoniano 2.5, depende da componente z do momento angular total,  $\{m_j\}$ . Esta componente assume valores discretos e está ligada módulo do momento angular total  $j$ . Pela regra de soma de momento angular  $|l - gs| \leq j \leq |l + gs|$  ( $l$  e  $s$  são, respectivamente, o momento angular e o spin eletrônico) e  $-j \leq m_j \leq j$ . Com este resultado, é possível descrever a função partição

---

<sup>2</sup>Tal consideração é justificada admitindo o sistema possuindo simetria esférica, respeitada em sistemas atômicos isolados.

$$Z = \frac{\sinh[(1 + \frac{1}{2j})x]}{\sinh[\frac{1}{2j}x]}, \quad (2.8)$$

em que  $x = \frac{g'j\mu_B\mu_0 H}{k_B T}$  [2].

Utilizando a expressão (2.1), a magnetização paramagnética é dada por

$$M = Ng'j\mu_B \left( \frac{2j+1}{2j} \coth \frac{2j+1}{2j} x - \frac{1}{2j} \coth \frac{1}{2j} x \right), \quad (2.9)$$

e a susceptibilidade, utilizando 2.2, é

$$\chi = \frac{N(g'j\mu_B)^2\mu_0}{k_B T} \left\{ \left( \frac{1}{2j} \right)^2 \operatorname{csch}^2 \left[ \left( \frac{1}{2j} \right) x \right] - \left( \frac{2j+1}{2j} \right)^2 \operatorname{csch}^2 \left[ \left( \frac{2j+1}{2j} \right) x \right] \right\}. \quad (2.10)$$

No limite em que  $x$  tende a zero, o sistema está no regime de altas temperaturas ou baixos campos magnéticos, a magnetização tende a

$$M = \frac{N(\mu\mu_B)^2\mu_0 H}{3k_B T}, \quad (2.11)$$

e a susceptibilidade, como citado anteriormente, respeita a lei de Curie

$$\chi = \frac{N(\mu\mu_B)^2\mu_0}{3k_B T} \quad (2.12)$$

tal que  $C = \frac{N(\mu\mu_B)^2\mu_0}{3k_B}$ .

Os fenômenos estudados nesta seção são importantes por surgirem em diversos materiais. O diamagnetismo aparece em todas as substâncias, e o paramagnetismo em sistemas que possuem átomos com camada eletrônica aberta. Além do mais, os materiais ferromagnéticos e antiferromagnéticos a partir de uma faixa de temperatura comportam-se como materiais paramagnéticos.

## 2.2.2 Magnetismo cooperativo

Da mesma maneira que no paramagnetismo, o magnetismo cooperativo surge devido a camadas eletrônicas semipreenchidas, no entanto sendo caracterizado pela

interação entre spins de sítios magnéticos vizinhos. Mesmo sem a aplicação de um campo de indução magnética  $\mathbf{B}$ , os spins podem estar alinhados em paralelo nos materiais ferromagnéticos, ou antiparalelo nos antiferromagnéticos, como exemplificado nas figuras 2.1 e 2.2.

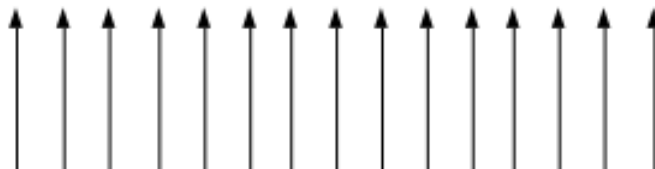


Figura 2.1: Alinhamento paralelo de sítios magnéticos, ferromagnético

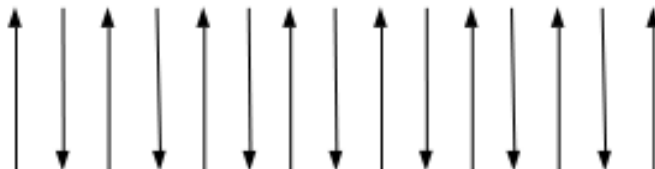


Figura 2.2: Alinhamento antiparalelo de sítios magnéticos, antiferromagnético

Tais alinhamentos são justificados pela teoria do campo molecular ou teoria do campo molecular de Weiss, proposta por Pierre Weiss em 1907. A suposição fundamental é que existe um campo efetivo,  $\mathbf{B}_e$ , agindo nos momentos magnéticos individuais que é proporcional a magnetização da amostra

$$\mathbf{B}_e = \lambda \mathbf{M}. \quad (2.13)$$

Entretanto, este campo magnético tem uma natureza diferente dos campos magnéticos usuais, que se originam de distribuições de correntes e da lei de Faraday. Devido a origem quântica, ele não respeita a lei de força magnética usual,  $\mathbf{F} = e\mathbf{v} \times \mathbf{B}$  [3]. Uma maneira melhor, tanto qualitativa quanto quantitativa, de descrever sistemas magnéticos é através do hamiltoniano de Heisenberg, pois são explicadas as

origens quânticas do magnetismo e não necessita de parâmetros empíricos para sua descrição.

### 2.2.3 O Hamiltoniano de Heisenberg

O Hamiltoniano de Heisenberg ou Hamiltoniano de Heisenberg-Dirac, que descreve a interação magnética entre dois sítios, é dado por

$$H_{HD} = -J\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2. \quad (2.14)$$

O  $J$  é conhecido como constante de acoplamento magnético, é fortemente ligado ao *overlap* dos dois átomos e, portanto, à distância internuclear, isto é,  $J \equiv J(|\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2|)$ . O Hamiltoniano 2.14 tem sua origem ligada ao princípio da exclusão de Pauli e é puramente de natureza eletrônica [3]. Considerando um sistema em que duas camadas eletrônicas semipreenchidas estão localizadas em átomos em posições diferentes, o grau de liberdade de spin implicará em funções espaciais simétricas (quando alinhados antiparalelamente) ou antissimétrica (quando alinhados paralelamente). O que resulta, no entanto, em termos de troca oriundos da interação entre os sítios. A intensidade desta interação depende das distâncias nucleares e contrabalança o termo de troca de Coulomb (de elétrons que orbitam o mesmo núcleo) que tem sempre valor positivo, podendo, portanto levar à valores negativos de  $J$  [4].

A natureza magnética do sistema é descrita pelo sinal de  $J$ :

- $J = 0$ , não existe interação entre os sítios;
- $J < 0$ , o alinhamento é antiferromagnético;
- $J > 0$ , o alinhamento é ferromagnético.

Do hamiltoniano 2.14, a energia do alinhamento antiparalelo é

$$E_{AFM} = J(S_1 + 1)S_2,$$



enquanto que o paralelo é

$$E_{FM} = -JS_1S_2.$$

Portanto, o acoplamento magnético, em função das energias destes estados,

$$J = \frac{E_{AFM} - E_{FM}}{S_2(2S_1 + 1)}. \quad (2.15)$$

Se o estado fundamental é antiferromagnético, a diferença  $E_{AFM} - E_{FM}$  é negativa ( $J < 0$ ). Se o estado fundamental for ferromagnético, ela é positiva ( $J > 0$ ).

Esta equação terá um papel central em grande parte dos resultados obtidos nesta dissertação, tais como o comportamento magnético e a temperatura de emaranhamento. Maiores detalhes serão tratados na seção 2.6.

Em amostras de magnetos moleculares a interação entre os sítios, é quase sempre dada pela interação de supertroca. Ela foi formulada primeiramente por Kramer para explicar o magnetismo do óxido de manganês (MnO). Essa interação é intermediada por aníons não magnéticos, diferentemente da troca direta em que a interação é realizada diretamente entre os íons metálicos. A interação de supertroca depende do ângulo que os orbitais dos íons metálicos fazem com o anión e satisfaz as regras de Goodenough-KanamoriAnderson:

- *A interação entre orbitais semi-preenchidos formando ângulo de  $180^\circ$  é relativamente forte e antiferromagnética;*
- *Quando a interação de troca é devido à superposição de orbitais ocupados e vazios, formando um ângulo de  $180^\circ$ , o ordenamento é relativamente fraco e ferromagnético;*

- *A interação magnética entre orbitais semi-preenchidos formando um ângulo de 90° é relativamente fraca e ferromagnética [5].*

O termo de supertroca é composto de três contribuições, a saber: o termo de troca, a delocalização e a polarização de spin. O termo de troca está associado a troca de elétrons entre os sítios metálicos; a delocalização à probabilidade de que o elétron esteja ocupando uma região da molécula próxima ao anión, e a polarização está associada ao termo de troca entre os elétrons desemparelhados no mesmo sítio, podendo resultar em contribuições de densidade de magnetização negativas ou positivas em certas regiões [6].

O termo de supertroca, é portanto um termo relevante quando são tratados magnetos moleculares.

## 2.3 Magnetos Moleculares

Os magnetos moleculares (MM), discutiremos, portanto as propriedades e aplicações dessa classe de materiais. Assim como os materiais magnéticos clássicos, eles tem interações diamagnéticas, paramagnéticas, ferromagnéticas, antiferromagnéticas e outras, mostradas seção 2.2. O que os diferencia dos magnetos clássicos são o modo de preparo e as propriedades físicas. Enquanto os materiais magnéticos clássicos (metais, ligas metálicas e óxidos) são preparados por técnicas de metalurgia, os magnetos moleculares são preparados utilizando técnicas de química orgânica e à temperatura ambiente (MELHORAR). Os magnetos moleculares são preparados com não-metais e podem ou não possuir íons ou átomos metálicos. Por isso, as suas propriedades magnéticas podem ser oriundas exclusivamente dos elétrons p, o que não acontece em magnetos tradicionais [9, 5].

Os magnetos moleculares possuem diversas propriedades, a citar: são leves,

isolantes, tem baixa densidade; flexibilidade mecânica, baixa toxicidade, compatibilidade com polímeros e sistemas biológicos, solubilidade, ajuste das propriedades físico-químicas através de técnicas da química orgânica, alta susceptibilidade magnética, alta magnetização, alta remanência, isolante elétrico, transparência óptica, possibilidade de deposição de filmes e efeitos quânticos, como por exemplo, o tunelamento quântico da magnetização. Tais propriedades os tornam promissores em aplicações tecnológicas, que podem abranger desde gravação magnética, supercondutores magnéticos, magneto-ótica, refrigeração magnética, informação e computação quântica, etc. Entretanto, as temperaturas de ordenamento magnético representam um fator limitante no desenvolvimento de dispositivos, já que geralmente são muito baixas [9]. Estudos recentes indicam uma evolução com relação a temperatura de ordenamento, indicando que carboxilatos tem uma temperatura alta de ordenamento e mantém sinais de emaranhamento em altas temperaturas [10].

A seguir são discutidas as susceptibilidade para alguns dímeros.

## 2.4 Susceptibilidade Magnética em Materiais com Magnetismo Cooperativo

Os sistemas investigados, de uma forma geral, possuem dois centros metálicos conectados por uma região diamagnética, resultante da natureza das ligações químicas dos átomos da região. Para a *litidionite*, os dois centro metálicos são íons de cobre que possuem spin  $1/2$ ; no caso da *manaksite*, os dois centro metálicos são íons de manganês que possuem spin  $5/2$ ; e por último, na *fenaksite*, os dois centro metálicos são íons de ferro que possuem spin  $2$ .

A *litidionite* terá um estado singleto ( $S = 0$  e  $M_z = 0$ ) e outro tripleto ( $S = 1$  e  $M_z = -1, 0$  ou  $1$ ), em que  $M_z$  é o número quântico associado a componente  $z$  no momento angular total, e  $S$  é o número relacionado com o módulo do momento

angular. Ao aplicar um campo magnético, a degenerescência do tripleto quebrará, portanto os autovalores de energia serão  $-g\beta$ ,  $0$  e  $g\beta$ . Tomando o tripleto como referência, o autovalor do estado singlete é  $J$ . Logo, a susceptibilidade, definida por 2.4, é

$$\chi = \frac{2Ng^2\beta^2}{kT[3 + \exp(-J/kT)]}, \quad (2.16)$$

se  $J = 0$ , a susceptibilidade é dada por

$$\chi = \frac{Ng^2\beta^2}{2kT} \quad (2.17)$$

A susceptibilidade, quando  $J < 0$ , apresenta um ponto de máximo entre os regimes de baixas e altas temperaturas e se anula quando  $T$  tende a zero. No mais, ela se comporta, em altas temperaturas, como 2.17. Assim como  $J = 0$ , a susceptibilidade para  $J > 0$  diverge quando  $T$  vai à zero, entretanto, mais rapidamente. Além disso, a susceptibilidade tende ao mesmo valor limite em altas temperaturas <sup>3</sup>.

Na *manaksite*, teremos seis autovalores de energia diferentes sem a presença do campo  $H$ , dos quais cinco terão a degenerescência quebrada pela atuação de  $H$ , e a susceptibilidade será

$$\chi = \frac{2Ng^2\beta^2}{kT} \frac{e^x + 5e^{3x} + 14e^{6x} + 30e^{10x} + 55e^{15x}}{1 + 3e^x + 5e^{3x} + 7e^{6x} + 9e^{10x} + 11e^{15x}}, \quad (2.18)$$

em que  $x = J/kT$ .

O caso do *fenaksite* é similar ao manaksite, mas a sua soma vai apenas até o quarto termo na expressão 2.4, já que o mesmo possui  $S_{max} = 4$ . Desta forma, a susceptibilidade é dada por

$$\chi = \frac{2Ng^2\beta^2}{kT} \frac{e^x + 5e^{3x} + 14e^{6x} + 30e^{10x}}{1 + 3e^x + 5e^{3x} + 7e^{6x} + 9e^{10x}}. \quad (2.19)$$

---

<sup>3</sup>São mais comumente representados gráficos de  $\chi T$  versus  $T$ , tal que as características magnéticas fiquem mais evidentes:  $J = 0$  o produto  $\chi T$  é independente de  $T$ ;  $J < 0$  o produto  $\chi T = 0$  quando  $T = 0$ ; e  $J > 0$  o produto é finito quando  $T = 0$  e maior que o valor para  $J = 0$ .

A análise para spin 2 e  $5/2$  é analoga ao realizado anteriormente para dímeros de spin  $1/2$ .

As equações 2.16, 2.18 e 2.19 descrevem o comportamento da susceptibilidade magnética com a temperatura da *litidionite*, *manaksite* e *fenaksite*, respectivamente, na presença de um campo magnético  $H$  constante.

A susceptibilidade, assim como a energia interna e o calor específico, pode servir para investigar o fenômeno do emaranhamento em sistemas magnéticos. Através dessa grandeza é possível definir a testemunha de emaranhamento, que são observáveis que tem valor positivo para estados separados e negativos para estados emaranhados específicos [7]. Na próxima seção, é discutida a temperatura de emaranhamento, que é uma testemunha de emaranhamento resultante da análise do sinal da susceptibilidade.

## 2.5 Testemunha de Emaranhamento e Magnetismo

Em 1936, foi publicado o artigo publicado por Eistein, Podolcky e Rosen (EPR). O artigo defendia que a mecânica quântica era uma teoria incompleta, e portanto deveria existir variáveis ocultas para uma descrição completa de sistemas quânticos. Neste artigo, é descrito um fenômeno com o objetivo de demonstrar a não completude da mecânica quântica. No entanto, tal fenômeno foi entendido, ao longo dos anos, como uma propriedade de sistemas quânticos e recebeu o nome, dado por Schrodinger, de emaranhamento quântico[?, ?]. John Stewart Bell, em 1964, demonstrou que os instrumentos de medição teriam que se comunicar instantaneamente ao medir propriedades locais de sistemas correlatados, que fossem descritos por variáveis ocultas. Todavia, uma teoria que atende a esta condição não pode ser invariante por transformação de Lorentz, além disso, ele estabelece uma desigualdade (MELHORAR) [?].

Feynmann sugeriu, há mais de quarenta anos atrás, que sistemas quânticos podem ser mais adequados para resolver problemas quânticos do que sistemas clássicos. Isso fez surgir nos áreas como a informação e a computação quântica, que vão desde a elaboração de algoritmos baseados em propriedades quânticas; estudo de correlação quântica, que inclui a medição do emaranhamento; até à investigação de materiais com propriedades promissoras na aplicação nestas áreas.

Os sistemas clássicos dependem de propriedades locais, ao em vez disso sistema quânticos podem depender de propriedades não locais. Por exemplo, se duas bolas estão enumeradas com 0 e 1 e são colocadas em duas caixas diferentes, o estado das duas caixas são dados por

$$|\phi_A\rangle = |\phi_B\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|0\rangle + |1\rangle). \quad (2.20)$$

Entretanto, um sistema análogo ao problema anterior, dois elétrons que interagiram e propagam no espaço, têm o estado dado por

$$|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|0\rangle_A \otimes |1\rangle_B + |1\rangle_A \otimes |0\rangle_B) \neq |\phi_A\rangle \otimes |\phi_B\rangle. \quad (2.21)$$

Observa-se que o estado do sistema não é descrito por um produto tensorial simples, e que medir qualquer propriedade em A equivale a medir em B. Então um critério para que o sistema esteja emaranhado é a matriz densidade respeite a expressão

$$\rho = |\psi\rangle\langle\psi| \neq \sum_i p_i \rho_1^{(i)} \otimes \rho_2^{(i)} \otimes \dots \otimes \rho_n^{(i)} \quad (2.22)$$

Em sistemas, com números de estados maiores, torna-se difícil identificar o emaranhamento, além disso é necessário detectá-lo experimentalmente. Existem várias maneiras de identificar o emaranhamento, tal como o critério de Peres-Horodecki, que garante apenas a existência de estados separáveis em espaços de Hilbert  $2 \times 2$  e

2x3, e a comparação entre a entropia dos subsistemas e a entropia total, em sistemas emaranhados  $S(\rho_A) > S(\rho_{AB})$  e  $S(\rho_B) > S(\rho_{AB})$ .

Não existe um quantificador ou classificador universal de emaranhamento para sistemas constituídos de vários subsistemas. Todavia, a susceptibilidade, assim como a energia interna e o calor específico, pode servir para identificar se o sistema tem emaranhamento. Através dessas grandezas é definida a testemunha de emaranhamento, que é um observável que tem valor positivo para estados separados e negativos para estados emaranhados, ou seja, para sistemas separáveis comportam-se como [43]

$$\langle W \rangle_s = \text{Tr}(\rho W)_s = \sum_i p_i \langle \phi | W | \phi \rangle \geq 0 \quad (2.23)$$

, e sistemas não-separáveis é

$$\langle W \rangle_s < 0. \quad (2.24)$$

Considerando um sistema com hamiltoniano de spin  $H_0$ , tal que  $[H_0, H_1]$ , sendo  $H_1$  o termo de interação de Zeemann para cada sítio magnético, obtém-se a susceptibilidade do sistema, em termos da variância da magnetização, igual à

$$\chi_\alpha = \frac{(g\mu_B)^2}{k_B T} \Delta^2 M_\alpha, \quad (2.25)$$

ou termos da correlação  $\langle S_\alpha^i S_\alpha^j \rangle$ , tal que

$$\chi_\alpha = \frac{(g\mu_B)^2}{k_B T} \left( \sum_i (\langle S_\alpha^i S_\alpha^j \rangle + \langle S_\alpha^i \rangle^2) \right). \quad (2.26)$$

Para um sistema de em que o hamiltoniano comuta com a z do spin, a susceptibilidade magnética de N S-spins num estado completamente separável medida ao longo dos três eixos ortogonais satisfaz a relação [8]

$$\chi = \frac{\chi_x + \chi_y + \chi_z}{3} = \frac{(g\mu_B)^2}{3k_B T} \sum_n p_n \Delta^2 S_i^n \geq \frac{(g\mu_B)^2}{3k_B T} N S. \quad (2.27)$$

Defini-se então a testemunha de emaranhamento

$$\langle W \rangle = 3\chi \frac{k_B T}{NS(g\mu_B)^2} - 1, \quad (2.28)$$

que é aplicável em sistemas constituídos de vários subsistema.

Para os sólidos tratados neste trabalho a condição 2.28 e ao hamiltoniano 2.14 resulta em temperaturas de emaranhamento dada por  $-0.91J/k$ ,  $-2.21J/k$  e  $-2.69J/k$  para a *litidionite*, *fenaksite* e *manaksite* respectivamente.

Por último, é apresentado a equação de Birch-Murnaghan, que é uma equação importante para o estudo que faremos sobre o comportamento dos materiais sob a pressão hidrostática.

## 2.6 Equação de Birch-Murnaghan

A equação de Birch-Murnaghan é uma equação para sólidos, foi proposta por Birch em 1947. Ela surge da expansão em série da energia de deformação com relação ao parâmetro Euleriano  $\epsilon \equiv -\frac{1}{2}[(\frac{V}{V_0})^{\frac{2}{3}} - 1]$  [11]. A equação descreve a energia interna do sistema como a soma da energia no estado de mínimo com a energia de deformação, é escrita como

$$E = E_0 + \frac{9V_0 B_0}{16} \{[(\frac{V}{V_0})^{\frac{3}{2}} - 1]^2 [6 - 4(\frac{V}{V_0})^{\frac{3}{2}}] - B'_0 [(\frac{V}{V_0})^{\frac{3}{2}} - 1]^3\}, \quad (2.29)$$

em que  $E_0$  é a energia mínima,  $V_0$  é o volume de equilíbrio,  $B_0$  é o *bulk modulus* e  $B'_0$  é a derivada do *bulk modulus*.

Logo, a equação de estado para o sistema é

$$P = \frac{3B_0}{2} [(\frac{V_0}{V})^{\frac{7}{3}} - (\frac{V_0}{V})^{\frac{5}{3}}] \{1 + \frac{3}{4}(B'_0 - 4)[(\frac{V_0}{V})^{\frac{5}{3}} - 1]\}. \quad (2.30)$$

Quando  $V = V_0$  a energia interna é igual a energia mínima, logo  $P = 0$ . No próximo capítulo discutiremos o método utilizado na investigação das propriedades



dos materiais, a teoria do funcional da densidade (DFT). Como na DFT ou na maioria dos métodos teóricos, cujo interesse é a resolução do problema de muitos corpos, num primeiro momento não são incluídos efeitos de temperatura, logo, no escopo da DFT o  $E_0$  representa a energia de interação entre os constituintes que será discutida em maior detalhe no próximo capítulo. A aplicação de pressão sobre o sistema é realizado calculando a energia interna fora do volume de equilíbrio, portanto é possível estudar o comportamento do acoplamento magnético sujeito a uma pressão, tal que a equação 2.14 é reescrita fora do volume mínimo como

$$J = \frac{E_{AFM}(V) - E_{FM}(V)}{S_2(2S_1 + 1)}, \quad (2.31)$$

em que  $V$  está associado a um determinado valor de pressão pela expressão 2.30.

Utilizando métodos como a teoria do funcional da densidade (DFT) ou Hartree-Fock, é possível obter o valor do acoplamento magnético. Ele é dado expressão 2.15 ou 2.31. No próximo capítulo, discorreremos sobre os fundamentos da DFT.

# Capítulo 3

## Problema de Muitos Corpos

### 3.1 Introdução

As propriedades físicas dos materiais são determinadas pelas função de onda do sistema e pelos operadores que agem nesta função. Para encontrar tal função, é necessário resolver a equação de Schrödinger para sistemas não relativísticos. Além disso, como tratamos de sólidos cristalinos, é necessário recorrer a algumas aproximações para resolver a equação, a saber: aproximação de Born-Oppenheimer, teoria do funcional da densidade, as aproximações do termo de troca e correlação (LDA e GGA) e a interação elétron-íon (PAW).

### 3.2 Problema de Muitos Corpos

O problema a ser resolvido se refere a sólido cristalino macroscópico ideal, portanto não possui vacâncias ou impurezas. As posições atômicas são periódicas, e o número de partículas é da ordem de  $10^{23}$ . O sistema é constituído por um número  $M$  de núcleos e  $N$  de elétrons, por isso as interações mais relevantes são as de natureza coulombiana. Além do mais, as interações magnéticas e correções relativísticas são

ordens de grandeza menores. Então, o hamiltoniano do sistema é descrito como [12]

1

$$H_T = -\frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^M \frac{1}{M_\alpha} \nabla_\alpha^2 - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_\alpha}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha|} + \sum_{\alpha=1}^M \sum_{\beta>\alpha}^M \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|}, \quad (3.1)$$

tal que  $M_\alpha$  e  $Z_\alpha$  são, respectivamente, a massa e a carga do  $\alpha$ -ésimo núcleo,  $\mathbf{R}_\alpha$  é a posição nuclear e  $\mathbf{r}_i$  a posição do  $i$ -ésimo elétron. O primeiro termo da expressão 3.1 é então a energia cinética dos núcleos; o segundo, a energia cinética dos elétrons; o terceiro, as interações elétron-elétron; o quarto, as interações elétron-núcleo, e o último descreve as interações núcleo-núcleo. Logo, a equação de Schrodinger do sistema é,

$$\left( -\frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^M \frac{1}{M_\alpha} \nabla_\alpha^2 - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_\alpha}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha|} + \sum_{\alpha=1}^M \sum_{\beta>\alpha}^M \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|} \right) \psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = E \psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (3.2)$$

com  $\mathbf{R} \equiv (\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N)$  e  $\mathbf{r} \equiv (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ .

A primeira aproximação a considerar no problema deriva da diferença entre ordens de grandezas da massa dos elétrons e dos núcleos, já que a massa nuclear é aproximadamente de duas mil vezes maior que a massa eletrônica. Assim, trataremos desta aproximação na seção 3.3, conhecida como aproximação de Born-Oppenheimer. Esta aproximação separa o problema nuclear do eletrônico. Para tratar o problema eletrônico, responsável em grande medida, pelas propriedades dos materiais usaremos a teoria do funcional da densidade (DFT), descrita na subseção 3.4.

---

<sup>1</sup>Utilizamos o sistema de medidas de unidades atômicas em que a massa do elétron,  $\hbar$  e  $1/4\pi\epsilon_0$  são iguais a unidade, este sistema é também conhecido sistema de unidades de Hartree.

### 3.3 Aproximação de Born-Oppenheimer

Como mencionado anteriormente, a massa do núcleo é muito maior que a massa eletrônica, então a resposta dinâmica dos núcleos é muito mais lenta que a eletrônica, conseqüentemente os elétrons entram em equilíbrio muito mais rápido. Portanto, podemos escrever a função de onda do sistema dependendo parametricamente das posições nucleares[12],

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \sum_k \chi_k(\mathbf{R}) \Phi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R}_p) \quad (3.3)$$

em que  $\chi_k(\mathbf{R})$  é a função nuclear, e  $\Phi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R}_p)$  são funções atômicas.

A aproximação de Born-Oppenheimer é uma aproximação semiclássica, ela consiste em considerar a massa dos núcleos como infinita se comparada a massa eletrônica, ou seja, os núcleos são considerados fixos. Neste caso, a energia de interação entre os núcleos é constante, portanto temos uma separação do movimento eletrônico e nuclear. Desta forma, a parte eletrônica da equação de Schrodinger 3.2 é

$$E_e \Phi = \left( -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_\alpha}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha|} \right) \Phi, \quad (3.4)$$

e a nuclear dada por

$$E \chi = \left( -\frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^M \frac{1}{M_\alpha} \nabla_\alpha^2 + \sum_{\alpha=1}^M \sum_{\beta>\alpha}^M \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|} - E_e \right) \chi, \quad (3.5)$$

no qual  $E$  representa a energia total do sistema.

Observamos na equação 3.5 que as energias eletrônicas constituem o potencial que atua sobre núcleos e os fazem movimentar sobre uma superfície de energia potencial [12]. Não existe dificuldade em resolver o hamiltoniano nuclear, já que o primeiro e segundo termo na expressão 3.5 são constantes. Já o hamiltoniano eletrônico apresenta termos acoplados, segundo termo de 3.4, logo a solução só pode ser encontrada utilizando métodos aproximativos, tais como a aproximação

de Hartree, Hartree-Fock ou a teoria do funcional da densidade. Sendo a última, uma das aproximações mais utilizadas e mais bem sucedidas em simulações em física atômica e molecular.

### 3.4 Teoria do Funcional da Densidade

Os primeiros trabalhos tratando o gás de elétrons em termos da densidade foram realizados por Thomas e Fermi entre 1927 e 1930, no entanto as bases para a moderna teoria do funcional da densidade foram desenvolvidas por Kohn e colaboradores. O primeiro trabalho foi publicado em colaboração com Hohenberg, no qual eles enunciam e provam dois teoremas que são os alicerces da teoria do funcional da densidade (DFT) [13]. O segundo, publicado em 1965, apresenta as equações de autovalor, que ficaram conhecidas como equação de Kohn-Sham[14]. Por estas contribuições, Walter Kohn foi agraciado, juntamente com John Pople, com o prêmio Nobel de Química em 1998 por suas contribuições no estudo de propriedades eletrônicas [15].

A teoria consiste basicamente na descrição do sistema em termos da densidade, sem referência explícita à função de onda de muitos corpos. Uma das grandes vantagens da DFT é o tempo computacional exigido, enquanto que soluções exatas da equação de Schrodinger para um sistema de  $N$ -elétrons crescem exponencialmente, o tempo com a DFT cresce com a potência do número de elétrons [16].

Com os dois teoremas, que descreveremos adiante, é possível transformar o problema de  $n$ -elétrons interagentes sob a influência de um potencial externo em um problema de  $n$ -elétrons não interagentes sujeito a um potencial externo médio, o potencial de Kohn-Sham.

### 3.4.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn

Nesta seção, descreveremos os teoremas de Hohenberg-Kohn, a ordem da apresentação é mesma que a desenvolvida na referência [16].

O primeiro teorema de Hohenberg-Kohn origina-se do teorema variacional,

$$E_0 = \min_{\psi} \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle, \quad (3.6)$$

que é equivalente à equação de Schrodinger, com  $H$  representando o hamiltoniano eletrônico do sistema, possuindo a energia cinética, interação entre os elétrons e a interação eletron-núcleo. Esta última considerada como um potencial externo ao gás de elétrons. Com respeito ao  $\psi$ , para o caso de muitos elétrons, ele deve respeitar o princípio da exclusão de Pauli, ou seja, ser antissimétrico por troca. Diferentemente da expressão 3.6 que minimiza a energia com relação a função de onda, o primeiro teorema de Hohenberg-Kohn trata da minimização da energia através da densidade eletrônica. É enunciado como segue:

*Um funcional universal da energia  $E[n]$  pode ser definido em termos da densidade. O estado fundamental é o mínimo global desse funcional [13].*

Se na expressão 3.6 a minimização é realizada com a restrição de levar à densidade eletrônica  $n(\mathbf{r})$

$$E_V[n] = \min_{\psi \rightarrow n(\mathbf{r})} \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle, \quad (3.7)$$

então o funcional da energia é

$$E_V[n] = F[n] + \int v_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d^3\mathbf{r}, \quad (3.8)$$

em que a densidade é definida como

$$n(\mathbf{r}) = \langle \psi | \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) | \psi \rangle. \quad (3.9)$$

A  $F[n]$  é conhecido como funcional universal, já que qualquer gás de elétrons possui este termo: as interações entre os elétrons e a energia cinética. Portanto, pela expressão 3.8, a energia é um funcional da densidade. A energia minimizada com relação a densidade é

$$E_0 = \min_{n(\mathbf{r})} \left\{ F[n] + \int v_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} \right\}. \quad (3.10)$$

Consequentemente, a energia do estado fundamental é um mínimo global da densidade.

O segundo teorema de Hohenberg-Kohn trata da relação entre o potencial externo

$$V_{ext} = \int v_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} \quad (3.11)$$

e a densidade eletrônica expressa na 3.9. Ele é enunciado como segue:

*O potencial externo  $V_{ext}(\mathbf{r})$  sentido pelos elétrons é um funcional único da densidade eletrônica [15].*

A prova deste teorema é feita por redução ao absurdo. Admite-se que existe dois potenciais diferentes que levam à mesma densidade e isto leva a uma contradição. Pelo resultado obtido em 3.10, a energia do estado fundamental está associada a densidade que renomearemos como  $n_0$ , e qualquer outra densidade tentativa para descrever o gás de elétrons terá que respeitar a desigualdade,

$$E[n] > E_0[n_0]. \quad (3.12)$$

Se os potenciais são diferentes, então teremos

$$E_0 = \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}_{ext} | \psi \rangle, \quad (3.13)$$

tal que

$$E' = \langle \psi' | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}_{ext} | \psi' \rangle > E_0, \quad (3.14)$$

já que  $\psi$  é a função com o menor valor de energia; e

$$E'_0 = \langle \psi' | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}'_{ext} | \psi' \rangle, \quad (3.15)$$

tal que

$$E = \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}'_{ext} | \psi \rangle > E'_0. \quad (3.16)$$

Somando e subtraindo  $V_{ext}$  e  $V'_{ext}$  de 3.14 e 3.16, teremos respectivamente,

$$E' = E'_0 + \langle \psi' | \hat{V}_{ext} - \hat{V}'_{ext} | \psi' \rangle > E_0 \quad (3.17)$$

e

$$E = E_0 + \langle \psi | \hat{V}'_{ext} - \hat{V}_{ext} | \psi \rangle > E'_0. \quad (3.18)$$

Como  $V_{ext}$  e  $V'_{ext}$  levam à mesma densidade eletrônica, pela equação 3.11 as duas expressões anteriores ficam

$$E_0 < E'_0 + \int n(\mathbf{r}) [v_{ext}(\mathbf{r}) - v'_{ext}(\mathbf{r})] d^3r. \quad (3.19)$$

e

$$E'_0 < E_0 + \int n(\mathbf{r}) [v'_{ext}(\mathbf{r}) - v_{ext}(\mathbf{r})] d^3r. \quad (3.20)$$

A Soma das duas equações resultam na contradição

$$E_0 + E'_0 < E_0 + E'_0. \quad (3.21)$$

Portanto, a afirmação inicial é falsa, logo existe uma relação unívoca entre a densidade eletrônica e o potencial externo.

O funcional  $F[n]$  não é conhecido analiticamente, entretanto Kohn e Sham contornaram este problema em artigo publicado em 1965.

### 3.4.2 As Equações de Kohn-Sham

Como discutido na subseção anterior, é possível minimizar a energia com relação a densidade eletrônica. Entretanto, um dos problemas no tratamento utilizando a



densidade reside no funcional  $F[n]$ : a energia cinética não está escrita explicitamente em termos da densidade, e a interação elétron-elétron não é descrita em termos da densidade eletrônica. O segundo problema é resolvido admitindo-se que a interação elétron-elétron é

$$V_{e-e} = \frac{1}{2} \int \int \frac{n^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r' \quad (3.22)$$

em que  $n^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  pode ser interpretado como a probabilidade que um elétron exista no ponto  $\mathbf{r}$  dado que o segundo exista num ponto  $\mathbf{r}'$ . Se os dois elétrons fossem não correlacionados, o termo  $n^{(2)}$  poderia ser escrito como um produto entre as densidade de cada elétron, entretanto podemos escrever ela como uma aproximação  $n^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}') + \Delta n$ , tal que o segundo termo gera um termo de correlação [17]. A expressão 3.8 fica então

$$E[n] = T[n] + \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r})n'(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r' + \int n(\mathbf{r})v_{ext}(\mathbf{r})d^3r + E_c. \quad (3.23)$$

O primeiro problema, foco do artigo publicado por Kohn e Sham, é resolvido separando o funcional de energia cinética em duas contribuições:  $T_s[n]$  que é a energia associada com os elétrons não interagentes, e  $T_k[n]$  que somada a primeira dá a energia cinética total do sistema. Desta forma, o termo de troca e correlação é dado por

$$E_{xc} = E_c[n] + E_x[n] + T_k[n], \quad (3.24)$$

e o funcional da energia é descrito como

$$E[n] = T_s[n] + E_{xc}[n] + \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r})n'(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r' + \int n(\mathbf{r})v_{ext}(\mathbf{r})d^3r. \quad (3.25)$$

A aproximação de Kohn-Sham supõe que a densidade eletrônica pode ser escrita como a combinação de orbitais dos elétrons independentes, ou seja,

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (3.26)$$

em que  $\psi_i$  são conhecidos como orbitais de Kohn-Sham. Minimizando a expressão 3.25 com relação a estes orbitais, mantendo o número de partículas fixas, obtém-se as equações de Kohn-Sham

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + \frac{\delta\epsilon_{xc}}{\delta n} + \frac{1}{2}\int \frac{n'(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}d^3r' + v_{ext}(\mathbf{r})\right]\psi_i = \epsilon_i\psi_i. \quad (3.27)$$

As equações de Kohn-Sham são resolvidas através de um ciclo de autoconsistência, pois pelo segundo teorema o potencial define a densidade, no entanto o potencial de Kohn-Sham é um funcional da densidade. Com uma densidade inicial é construído o potencial Kohn-Sham, e obtém-se a equação de Kohn-Sham. Ao ser resolvida gera um conjunto de orbitais, esses orbitais formam então uma nova densidade. Se a diferença entre elas é menor que um critério preestabelecido, o ciclo para, caso contrário, resolvê-se a equação novamente com a nova densidade, até que a densidade de entrada seja igual a de saída e se obtenha o autovalor de energia do sistema e a função de onda, como indicado na fig. 3.1. No entanto, ao estudar propriedades magnéticas via DFT, é necessário adicionar a aproximação de spin-polarizado e termos extras ao potencial de interação entre os elétrons e núcleos, tais como o acoplamento spin-órbita e correções relativísticas. Além disso, para sistemas de camadas abertas, é necessário descrever o termo de troca e correlação como função da densidade de *spin up* e *spin down*,  $E_{xc}[n^\alpha, n^\beta]$  [12].

### 3.4.3 Equações de Kohn-Sham para Sistemas Polarizados

A densidade eletrônica do sistema pode ser representada pela soma das densidade de *spin up* e *spin down*

$$n(\mathbf{r}) = n^\uparrow(\mathbf{r}) + n^\downarrow(\mathbf{r}), \quad (3.28)$$

e a magnetização como

$$m(\mathbf{r}) = n^\uparrow(\mathbf{r}) - n^\downarrow(\mathbf{r}). \quad (3.29)$$

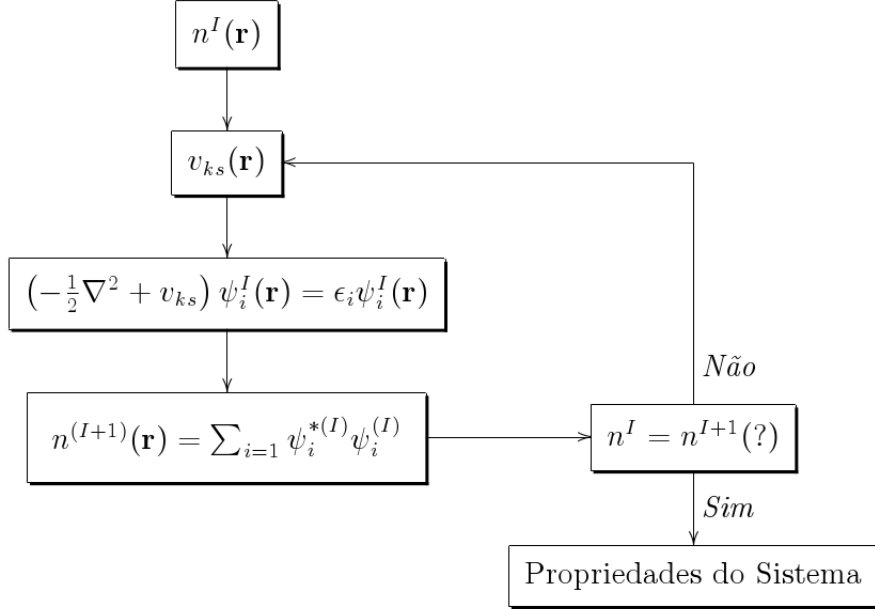


Figura 3.1: Ciclo de autoconsistência da solução da equação de Kohn-Sham [5].

Os teoremas de Hohenberg-Kohn ainda são satisfeito pelos sistemas magnéticos, no entanto a aproximação de Kohn-Sham é reformulada em termos da matriz densidade de spin [18]. Neste contexto, a densidade é escrita como segue

$$n^{\uparrow\downarrow}(\mathbf{r}) = \sum_i^N \psi_i^{*\uparrow}(\mathbf{r}) \psi_i^{\downarrow}(\mathbf{r}). \quad (3.30)$$

Minimizando o funcional da energia com relação aos orbitais de Kohn-Sham, tem-se as equações de Kohn-Sham spin polarizado

$$\left( -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_{ks}^\sigma[n] \right) \psi_i^\sigma(\mathbf{r}) = \epsilon_i^\sigma \psi_i^\sigma(\mathbf{r}), \quad (3.31)$$

com o potencial efetivo dado por,

$$v_{ks}^\sigma[n] = \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v^\sigma(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_{xc}[n^\alpha, n^\beta]}{\delta n^\sigma}, \quad (3.32)$$

em que  $\sigma$  representa as componentes de spin. O único termo não conhecido na equação 3.32 é o termo de troca e correlação.

Existem várias propostas de aproximação para este termo, sendo as mais conhecidas a LDA (local density approximation) e a GGA (generalized gradient approximation). A seguir, é apresentado o funcional de troca e correlação LDA e GGA. Este último será utilizado nas novas investigações, mais precisamente o termo de troca e correlação PBE-GGA.

### 3.4.4 Funcionais de Troca e Correlação

A mais simples aproximação do termo de troca e correlação é a aproximação de densidade local (LDA -*local density approximation*), que apresenta bons resultados para sistemas cuja densidade eletrônica não tem grandes variações. Além disso, o termo de troca para esta aproximação serve como um caso limite para potenciais do tipo GGA (*generalized gradient approximation*) ou meta-GGA, pois é encontrado analiticamente para o gás homogêneo de elétrons. As aproximações GGA e meta-GGA envolvem, respectivamente, o gradiente da densidade e o gradiente e correções de segunda ordem. Estas aproximações devem descrever bem sistemas com densidades homogêneas e não homogênea. Enquanto a aproximação LDA tem apenas uma proposta para o termo de troca e várias para o termo de correlação, a aproximação GGA e meta-GGA tem várias propostas para ambos os termos.

#### Aproximação da Densidade Local

A aproximação de densidade local considera a densidade de um gás de elétron não interagente que resulte na mesma densidade do sistema em cada ponto do espaço (EXPLICAR MELHOR). O funcional de troca e correlação é expresso por

$$E_{xc}^{LDA}[n_{\uparrow}(\mathbf{r}), n_{\downarrow}(\mathbf{r})] = \int n(\mathbf{r}) \{ \epsilon_x[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] + \epsilon_c[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] \} d^3r, \quad (3.33)$$

em que  $n(\mathbf{r})$  é dado pela equação 3.28.

O termo de troca é geralmente dado por

$$\epsilon_x = \sum_{\sigma} \frac{-0.4582}{r_{\sigma s}}, \quad (3.34)$$

sendo o mesmo de um gás de elétrons homogêneo. O  $r_{\sigma s}$  é o raio de Wigner e está relacionado com a densidade de spin através pela expressão  $n_{\sigma}(\mathbf{r}) = \frac{3}{4\pi} \frac{1}{r_{\sigma s}^3}$  [12].

O termo de correlação  $\epsilon_c$ , como já discutido, possui diversas formulações; tais formulações são baseadas em aspectos físicos ou puramente matemáticos. São exemplos de termo de troca, As aproximações desenvolvidas por Perdew e Zunger [19], Vosko, Wilk e Nusair [20], Coler e Perdew e Wang [21] são exemplos de importantes termos de troca [12].

### 3.4.5 Aproximação de Gradiente Generalizado

Num sistema real, cujo elétrons interagem entre si e com os núcleos atômicos, a densidade eletrônica é não homogênea, e uma forma mais realista de descrevê-lo é utilizando funcionais de troca e correlação que considerem o gradiente da densidade eletrônica. O funcional tem a forma

$$E_{xc}^{GGA}[n_{\uparrow}(\mathbf{r}), n_{\downarrow}(\mathbf{r})] = \int n(\mathbf{r}) f[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}, \nabla n_{\uparrow}, \nabla n_{\downarrow}] d^3r, \quad (3.35)$$

sendo  $f$  uma função determinada pela aproximação e podem ter origens puramente matemática ou física.

Assim como na LDA, pode-se separar o termo de correlação do termo de troca. Com relação aos funcionais de troca, os mais conhecidos são os propostos por Perdew [22] e Becke [23]. No caso dos termos de correlação, os mais importantes são os propostos por Lee, Yang e Par e Perdew. Neste Trabalho, utilizaremos o GGA-PBE, proposto por Perdew, Burke e Ernzerhof. Ele foi publicado em 1996 [24] e está entre os funcionais mais precisos dentro da GGA [12]. O funcional GGA possui

dois termos de correlação: o funcional de correlação uniforme e um termo extra  $H$ . Logo, o funcional de correlação é

$$E_c^{GGA}[n_\uparrow(\mathbf{r}), n_\downarrow(\mathbf{r})] = \int n(\mathbf{r}) \{ \epsilon_c^{uni}(r_s, \varsigma) + H(r_s, \varsigma, t) \} d^3r. \quad (3.36)$$

O termo de correlação uniforme é dado por [21]

$$\epsilon_c^{uni} = \frac{-0.40}{r_s^{3/4}} + \frac{0.46}{r_s} + g(\varsigma)(1 - \varsigma^4) + (2^{1/3} - 1) \frac{0.46}{r_s} g(\varsigma) \varsigma^4. \quad (3.37)$$

A função  $g$  é

$$g(\varsigma) = \frac{[(1 + \varsigma)^{4/3} + (1 - \varsigma)^{4/3} - 2]}{2^{4/3} - 2}, \quad (3.38)$$

e  $\varsigma$  é definido em termos da densidade de spin como

$$\varsigma = \frac{n^\uparrow(\mathbf{r}) - n^\downarrow(\mathbf{r})}{n^\uparrow(\mathbf{r}) + n^\downarrow(\mathbf{r})}. \quad (3.39)$$

O segundo termo entre colchetes do lado direito da equação 3.36 é [25]

$$H(r_s, \varsigma, t) = \frac{1 - \ln 2}{\pi} \phi(\varsigma) \ln \left\{ 1 + \frac{0.06675}{\frac{1 - \ln 2}{\pi}} \frac{1 + At^2}{1 + At^2 + A^2 t^4} t^2 \right\} \quad (3.40)$$

com

$$\phi(\varsigma) = \frac{[(1 + \varsigma)^{4/3} + (1 - \varsigma)^{4/3} - 2]}{2}, \quad (3.41)$$

$$t = \frac{|\nabla n|}{2\phi k_f n} \quad (3.42)$$

e

$$A = \frac{0.06725}{\frac{1 - \ln 2}{\pi}} \left[ \exp \left\{ -\frac{\epsilon_c^{uni}}{\frac{1 - \ln 2}{\pi} \phi^3} \right\} - 1 \right]^{-1}. \quad (3.43)$$

Por último, o funcional de troca é

$$E_x^{GGA}[n_\uparrow(\mathbf{r}), n_\downarrow(\mathbf{r})] = \int n(\mathbf{r}) \epsilon_x^{uni} F_X(s) d^3r, \quad (3.44)$$

com  $\epsilon_x^{uni} = -3k_f/4\pi$  e  $F_X$  dado por [25]

$$F_X = 1 + 0.804 - \frac{0.804}{1 + 0.804 + 0.21951s^2/0.804}. \quad (3.45)$$

Desta forma, todos os termos das equações de Kohn-Sham estão determinados.

Para resolver as equações de Kohn-Sham para sólidos e moléculas utiliza-se as condições de contorno periódicas.

### 3.4.6 Teorema de Bloch

O teorema de Bloch trata dos autoestados de um hamiltoniano sujeito a um potencial periódico e é enunciado como segue:

*Os autoestados de um hamiltoniano eletrônico cujo potencial tem a periodicidade da rede é dado por*

$$\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (3.46)$$

*que é o produto de uma onda plana por um função que tem a periodicidade da rede. O vetor de onda  $\mathbf{k}$  é constante, e o índice  $n$  representa a banda de energia [26].*

A forma da função de onda,

$$\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (3.47)$$

atende as condições de contorno periódica se  $\mathbf{k}$  for um vetor da rede recíproca.

Escrevendo a função de onda na base de ondas planas, tem-se

$$\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} C_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{G})e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}, \quad (3.48)$$

em que  $\mathbf{G}$  é uma translação na rede recíproca.

Aplicando a transformada de Fourier nas equações de Kohn-Sham (3.31), obtém-se

$$\left[ -\frac{1}{2}(\mathbf{k} + \mathbf{G})^2 - \epsilon_n(\mathbf{k}) \right] C_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{G}) + \sum_{\mathbf{G}'} v_{ks}^\sigma(\mathbf{k} + \mathbf{G}', \mathbf{k} + \mathbf{G}) C_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{G}') = 0, \quad (3.49)$$

em que o coeficiente é

$$v_{ks}^\sigma(\mathbf{k} + \mathbf{G}', \mathbf{k} + \mathbf{G}) = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} e^{-i(\mathbf{k}+\mathbf{G}')\cdot\mathbf{r}} \hat{v}_{ks}^\sigma e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r}, \quad (3.50)$$

e  $\Omega$  o volume da célula cristalina. A matriz 3.49 tem uma dimensão muito grande, da ordem do número de células unitárias do cristal, no entanto os autovalores de energia ( $\epsilon$ ) não sofrem influência das componentes mais distantes a partir de certo termo, então é possível definir a energia de corte como

$$E_{cut} = \frac{1}{2}(\mathbf{k} + \mathbf{G})^2. \quad (3.51)$$

No esquema de ondas planas, a densidade é definida

$$n(\mathbf{r}) = \frac{2}{\Omega N_k} \sum_k f_{k_j} \sum_{\mathbf{G}'} \sum_{\mathbf{G}} C_{j,\mathbf{k}}^*(\mathbf{G}') C_{j,\mathbf{k}}^*(\mathbf{G}') e^{-i(\mathbf{k}+\mathbf{G}') \cdot \mathbf{r}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}} \quad (3.52)$$

com  $f_{nk}$  sendo a distribuição de Dirac e  $N_k$  o número de pontos  $k$ 's da grade numérica. De modo geral, é necessário calcular em cada ciclo de autoconsistência a contribuição para a densidade orbital ocupada por cada elétron que faz parte célula cristalina (*full potential*). No entanto, existem métodos que diminuem drasticamente este número, sendo os mais importantes o método de pseudopotencial, *Augmented plane wave* (APW) e *Projector Augmentation Wave* (PAW).

### 3.4.7 Projector Augmented Wave-PAW

A utilização dos métodos justifica-se pelo comportamento dos átomos sujeitos a diferentes ambientes. Os elétrons mais internos sofrem pouca influência do ambiente, ou seja, as funções de onda destes elétrons são fracamente perturbadas. O método de pseudopotenciais divide os elétrons dos átomos em dois grupos: os elétrons de caroço e os elétrons de valência. O método APW também divide os elétrons nos mesmos dois grupos, entretanto as funções de onda respeitam as condições de contorno: as funções e suas derivadas são iguais no raio  $R_c$ , em que  $R_c$  define a região de caroço. O PAW atende ambos os métodos anteriores, transformando, no entanto, as funções dos elétrons de valência na região caroço em funções suaves. Isto minimiza o esforço computacional, uma vez que as oscilações das funções de onda nesta região são eliminadas [27].



Admitamos então uma transformação na função de onda total do sistema (gerada pelos orbitais de Kohn-Sham),

$$|\phi_n\rangle = T|\tilde{\phi}_n\rangle, \quad (3.53)$$

que leva uma função suave  $\tilde{\phi}_n$  na função original. Como os orbitais de Kohn-Sham devem estar centrados nos átomos,  $T$  tem que agir transformando a função eletrônica na região  $|\mathbf{r} - \mathbf{R}| < R_c^a$  do  $a$ -ésimo átomo a qual ela pertence (onde a função de onda oscila rapidamente). Logo, ela é expressa como

$$T = 1 + \sum_a T^a. \quad (3.54)$$

sendo que  $T^a$  atua apenas dentro do raio  $R_c^a$ .

Dentro da esfera de raio  $R_c^a$ , a função de onda total pode expandida em ondas parciais  $\psi_i^a$ , ou seja, é escrita como

$$|\psi_i^a\rangle = (1 + T^a)|\tilde{\psi}_i^a\rangle, \quad (3.55)$$

com  $\tilde{\psi}_i^a$  sendo uma função suave que é igual a função  $\psi_i^a$  fora da esfera. A transformação dessa onda parcial numa forma mais suave, dentro da esfera de raio  $R_c^a$ , é

$$T^a|\tilde{\psi}_i^a\rangle = |\psi_i^a\rangle - |\tilde{\psi}_i^a\rangle. \quad (3.56)$$

Já a função de onda suave total, pode ser escrita como uma combinação linear das funções suaves parciais,

$$|\tilde{\phi}_n\rangle = \sum_i P_{ni}^a |\tilde{\psi}_i^a\rangle, \quad (3.57)$$

onde  $P_{ni}^a$  é um fator indeterminado.

Utilizando 3.56 e 3.53, a função total é escrita como

$$|\phi_n\rangle = \sum_i P_{ni}^a |\psi_i^a\rangle, \quad (3.58)$$

que tem as mesmas projeções de 3.57. Como  $T$  tem que ser linear, estes coeficientes devem ser funcionais lineares da função de onda suave

$$P_{ni}^a = \langle \tilde{p}_i^a | \tilde{\phi}_n \rangle, \quad (3.59)$$

em que  $|\tilde{p}_i^a\rangle$  são funções denominadas funções de projetor suave. Consequentemente, temos

$$\langle \tilde{p}_i^a | \tilde{\psi}_j^a \rangle = \delta_{ij} \iff \sum_i |\tilde{\psi}_j^a\rangle \langle \tilde{p}_i^a | = 1. \quad (3.60)$$

Através da relação 3.59, o operador de transformação suave  $T^a$  é reescrito como

$$T^a = \sum_i T^a |\tilde{\psi}_j^a\rangle \langle \tilde{p}_i^a | = 1. \quad (3.61)$$

Substituindo a expressão acima em 3.54, obtém-se a função de onda total dada por

$$\phi_n(\mathbf{r}) = \tilde{\phi}(\mathbf{r}) + \sum_i \sum_a (\psi_i^a(\mathbf{r}) - \tilde{\psi}_i^a(\mathbf{r})) \langle \tilde{p}_i^a | \tilde{\psi}_n \rangle, \quad (3.62)$$

e a densidade,

$$n(\mathbf{r}) = \tilde{n}(\mathbf{r}) + \sum_a (n^a(\mathbf{r}) - \tilde{n}^a(\mathbf{r})). \quad (3.63)$$

O primeiro termo da equação anterior é oriunda da região externa ao caroço, cuja contribuição vem dos elétrons de valência; o segundo descreve tanto a densidade dos elétrons de valência quanto de caroço. Esse último termo geralmente é calculado previamente, e não varia ao longo do cálculo. Por fim, o terceiro termo representa a densidade suave dos elétrons de valência na região do caroço.

Assim como a densidade, a energia pode ser separada em três termos, isto é

$$E = \tilde{E} + E^a - \tilde{E}^a \quad (3.64)$$

e possui significados análogos ao da densidade. Para maiores detalhes sobre a energia total e densidade eletrônica, consultar referências [27, 28].

O projetor é construído a partir de um conjunto de funções linearmente independentes e a escolha desta funções é apresentada na próxima seção. Além disso,

apresentamos o pacote computacional e as principais características e especificações utilizadas na investigação das propriedades dos materiais.

### 3.5 Vienna Ab initio Simulation Package - VASP

A investigação das propriedades dos sistema foi realizada utilizando o pacote computacional *Vienna Ab initio Simulation Package* (VASP), que utiliza cálculos de primeiros princípios para descrever as propriedades de sólidos ou moléculas. O VASP calcula soluções aproximadas para a equação de Schrödinger de muitos corpos, tem implementado a DFT e resolve as equações de Kohn-Sham e a aproximação de Hartree-Fock, resolvendo as equações de Roothaan. Além disto, tem funcionais híbridos que misturam a aproximação de Hartree-Fock com a DFT e o método da função de green e teoria da perturbação de muitos corpos [29, 30, 31]. De maneira geral, o pacote computacional é capaz de [32]

- Cálculo de propriedades magnéticas;
- Dinâmica e relaxação;
- Resposta linear a campos elétricos;
- Resposta linear a deslocamentos iônicos;
- Propriedades óticas;
- Fase de Berry;

Na investigação das propriedades dos três materiais, usou-se a grade de rede com 4x4x4 números de pontos  $k$ 's, energia de corte de 700 eV, o termo de troca e correlação GGA-PBE, enquanto o método PAW foi usado para descrever a interação entre os elétrons de valência e os elétrons de caroço [34]. Utilizou-se o esquema

de Monkhorst-Pack para integrar as equações de Kohn-Sham na primeira zona de Brillouin. As forças sobre cada átomo foram menor que  $0.001 \text{ eV}/\text{\AA}$ , o critério de convergência do ciclo de autoconsistência é menor que  $10^{-5} \text{ eV}$ , e a otimização foi realizado através de célula fixa.

# Capítulo 4

## Propriedades Físicas dos Magnetos

### $\text{KNaMSi}_4\text{O}_{10}$ (M=Cu, Mn, Fe)

#### a $P=0$

#### 4.1 Introdução

Neste capítulo, é feita uma breve revisão histórica das investigações dos magnetos  $\text{KNaMSi}_4\text{O}_{10}$  (M=Cu, Mn, Fe), em que são apresentados os principais resultados experimentais das propriedades estruturais e magnéticas dos três compostos. Em seguida, são apresentados os resultados teóricos das nossas investigações das propriedades físicas já citadas anteriormente e das propriedades eletrônicas desses materiais. Esses resultados foram obtidos em pressão hidrostática nula, utilizando a metodologia desenvolvida no capítulo 3.

## 4.2 Histórico de Investigações dos magnetos

### $\text{KNaMSi}_4\text{O}_{10}$ (M=Cu, Mn, Fe)

Os magnetos moleculares investigados, neste trabalho, são cristais que podem ser encontrados na natureza e foram descobertos entre o século XIX e XX. Um dos primeiros relatos sobre a *litidionite* foi feito por E. Schacchi em 1880. Ele o descreveu como um cristal muito pequeno de coloração azul associado com vidro da mesma cor em lapilli encontrado em Cratera Versuvius [35]. A *fenaksite* foi descrita pela primeira vez por Dorfman em 1959 [36], enquanto a *manaksite* foi descoberta em 1992 no maciço alcalino de Lovozero [37].

Os primeiros estudos publicados sobre esses materiais, de forma geral, descrevem as propriedades estruturais, tais como parâmetros de rede e posições atômicas, obtidos através da difração de raio X [35, 38, 39]. Na década passada, surge o interesse na utilização de sólidos em aplicações na área da informação e computação quântica [8, 40]. Neste contexto, alguns trabalhos encontrados na literatura investigam a relação entre as propriedades magnéticas e a temperatura de emaranhamento nos magnetos  $\text{KNaMSi}_4\text{O}_{10}$  (M=Cu, Mn, Fe) [36, 8]. Em 2017 foi desenvolvido um estudo teórico sobre o comportamento do *litidionite* sob a influência da pressão hidrostática [41].

## 4.3 Resumo dos resultados experimentais

Vários resultados experimentais foram publicados, principalmente sobre a *fenaksite* e *litidionite*, sendo os dados mais recentes oriundos do ano de 2009 [36]. Neste trabalho, observa-se que os magnetos  $\text{KNaMSi}_4\text{O}_{10}$  (M=Cu, Mn, Fe) cristalizam-se na estrutura triclínica, são isoestruturais, tem simetria espacial  $P\bar{1}$  e são caracterizados pelo compartilhamento do tetraedro  $\text{SiO}_4$ . A célula unitária dos materiais

magnéticos em estudo são mostradas na figura 4.1. Nela, existem 34 átomos, o dobro da fórmula estrutural  $\text{KNaMSi}_4\text{O}_{10}$  ( $\text{M}=\text{Cu}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Fe}$ ). Na figura 4.1 nota-se, no entanto, que na *litidionite*, os átomos da célula unitária estão em posições diferentes se comparados com os outros compostos, mas a vizinhança de cada átomo é similar se a célula unitária é transladada por um vetor da rede cristalina, comprovando que são compostos isoestruturais [36]. As propriedades estruturais dos cristais estão resumidas na tabela 4.1

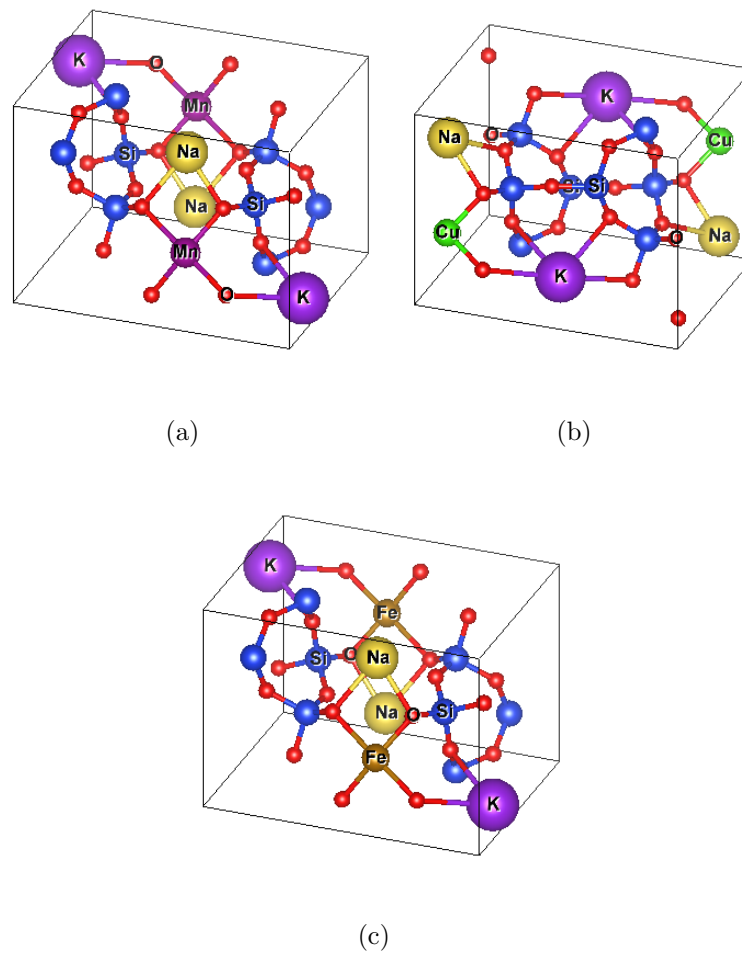


Figura 4.1: A figura (a) representa a estrutura cristalina da *manaksite*, enquanto (b) a estrutura da *litidionite* e (c) da *fenaksite*.

Tabela 4.1: Parâmetros estruturais experimentais dos três magnetos [36].

	Fenaksite	Litidionite	Manaksite
Fórmula estrutural	$\text{KNaFeSi}_4\text{O}_{10}$	$\text{KNaCuSi}_4\text{O}_{10}$	$\text{KNaMnSi}_4\text{O}_{10}$
Volume ( $\text{\AA}^3$ )	467.05	456.32	473.33
a( $\text{\AA}$ )	6.9742 (3)	6.9704 (4)	6.9851(6)
b( $\text{\AA}$ )	8.1326 (3)	8.0111 (5)	8.1825(7)
c( $\text{\AA}$ )	9.9301 (4)	9.7896 (9)	9.9747(1)
Ângulos			
$\alpha(^{\circ})$	105.78(0)	105.56 (0)	105.70(0)
$\beta(^{\circ})$	100.06(0)	99.53 (0)	99.51(1)
$\gamma(^{\circ})$	114.26(0)	114.16 (0)	114.58(0)
Ligações e ângulos			
Comprimento de ligação equatorial M-O ( $\text{\AA}$ )	2.070	1.971	2.122
Comprimento de ligação apical M-O ( $\text{\AA}$ )	2.282	2.557	2.296
Angulo M-O-M ( $^{\circ}$ )	99.82	96.82	97.88
Propriedades de Simetria			
Grupo espacial	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
Sistema cristalino	Triclínico	Triclínico	Triclínico



Na interpretação das propriedades magnética dos sistemas é interessante observar como os sítios magnéticos estão dispostos espacialmente, já que o acoplamento magnético depende das distâncias entre átomos e dos ângulos de ligação. Nos três materiais, apesar de não ser mostrado na célula cristalina (figura 4.1), os sítios estão numa vizinhança piramidal distorcida em que o átomo de oxigênio do pico da pirâmide é membro da base da pirâmide do outro íon, como mostra a figura 4.2.

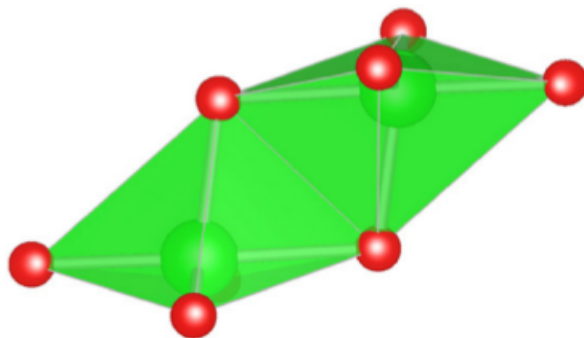


Figura 4.2: Vizinhança dos íons magnéticos [36].

Na figura 4.3 são mostrados os comportamentos de  $\chi T$  em função de  $T$  dos três magnetos. Os materiais se comportam como paramagnéticos em altas temperaturas, entretanto o comportamento dos mesmos é alterado à medida que a temperatura diminui. O *manaksite* e o *litidionite* tem comportamento antiferromagnético, e *fenaksite* se comporta como ferromagnético. Na tabela 4.2, são apresentados o momento efetivo ( $p_{eff}$ ), a temperatura paramagnética ( $\theta_p$ ) e a constante de acoplamento magnético (J) dos três compostos.

Tabela 4.2: Propriedades magnéticas dos três magnetos [36].

	Fenaksite	Litidionite	Manaksite
$p_{eff}(\mu_B)$	5.1(5)	1.93(9)	5.6(4)
$\theta_p(K)$	12.0(9)	-1.4(1)	-17.8(4)
J (K)	7.6 (3)	-2.86	-3.83

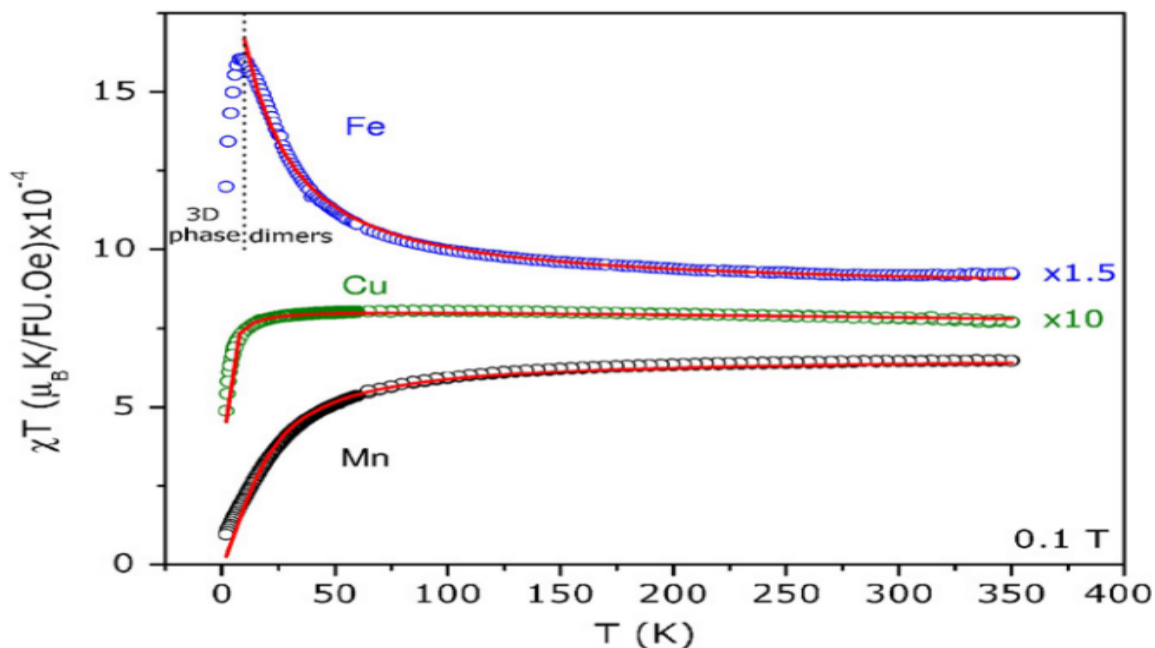


Figura 4.3:  $\chi T$  versus temperature para o  $\text{KNaCuSi}_4\text{O}_{10}$ [36].

A partir da próxima seção, são apresentados os resultados teóricos das investigações para a *litidionite*, *fenaksite* e *manaksite* utilizando a teoria do funcional da densidade.

#### 4.4 Litidionite ( $\text{KNaCuSi}_4\text{O}_{10}$ )

Como mencionado na seção 3.5, os cálculos foram realizados utilizando o pacote computacional VASP com a grade de rede dada  $4 \times 4 \times 4$  ( 32 pontos  $k$ 's) e energia de corte 700 eV. Além disso, o termo de troca e correlação utilizado foi GGA-PBE, e a interação dos elétrons de valência e caroço é descrita pelo aproximação de PAW. Para integrar as equações de Kohn-Sham na primeira zona de Brillouin, utilizou-se o esquema de Monkhorst-Pack. As componentes das forças sobre cada átomo foram menores que  $0.001 \text{ eV}/\text{\AA}$ ; o critério de parada do ciclo autoconsistente foi menor que

$10^{-5}$  eV, e a otimização estrutural foi realizada através de célula fixa.

#### 4.4.1 Propriedades Estruturais

Foram calculadas energias para um conjunto de volumes próximos ao volume de equilíbrio. Com tais pontos, foi realizado um ajuste não linear, utilizando a equação de Birch-Murnaghan. Com tal ajuste foi possível encontrar o volume de equilíbrio, o bulk modulus e a derivada do bulk modulus. O gráfico com os pontos e o ajuste, para a litidionite, está representado na figura 4.4.

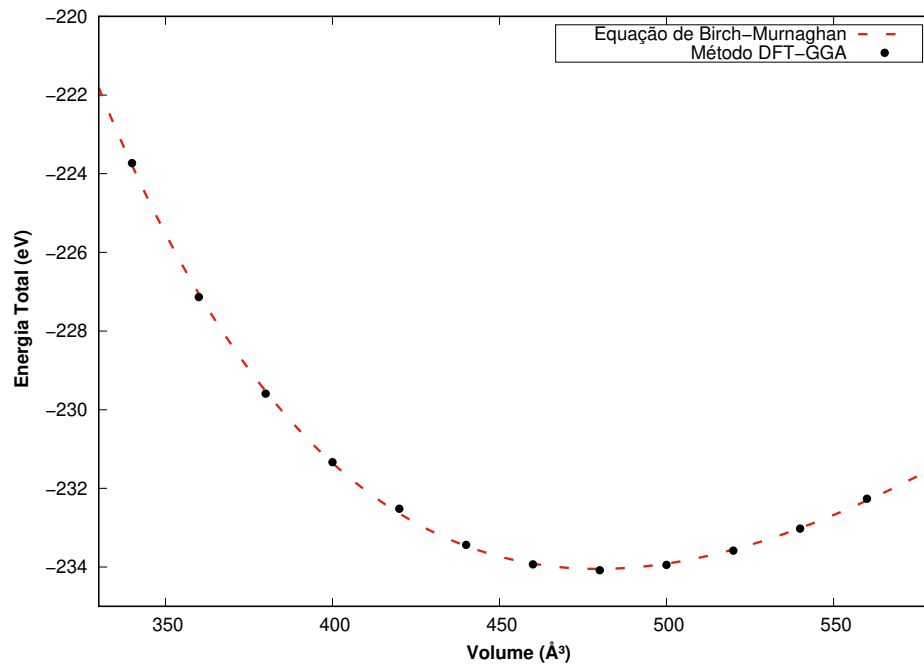


Figura 4.4: Energia versus volume no estado antiferromagnético.

Os parâmetros que ajustam a curva estão representados na tabela 4.3.

O volume da célula unitária aumentou cerca de 5% comparado ao experimental, os valores de  $B_0$  e  $B'_0$  não podem ser comparados com resultados experimentais, já que estes ainda não foram determinados. Com relação ao resultado teórico já publicado [41], em que se utilizou pseudopotenciais para interação elétron-íon, essas

Tabela 4.3: Comparação entre os parâmetros da equação de Birch-Murnaghan.

	Experimental	Literatura [41]	Teórico	Erro (%)
$V_0$ ( $\text{\AA}^3$ )	456.32	484.71	479.31	5.3
$B_0$ (GPa)	-	54.1	51.25	-
$B'_0$	-	3.3	3.21	-

propriedades estão muito próximas, com erros menores que 5.5%.

Ao relaxar as forças internas na célula unitária, foram obtidos os parâmetros de rede. A tabela 4.4 apresenta a comparação entre resultados experimentais e teóricos.

Tabela 4.4: Comparação entre os parâmetros estruturais teóricos e experimentais.

	Teórico	Experimental	Erro (%)
a( $\text{\AA}$ )	7.0856	6.9704 (4)	1.7
b( $\text{\AA}$ )	8.1435	8.0111 (5)	1.7
c( $\text{\AA}$ )	9.9514	9.7896 (9)	1.7
Ângulos			
$\alpha$ ( $^\circ$ )	105.56	105.56 (0)	0.0
$\beta$ ( $^\circ$ )	99.53	99.53 (0)	0.0
$\gamma$ ( $^\circ$ )	114.16	114.16 (0)	0.0

Analisando a tabela 4.4, nota-se que o erro entre os valores experimentais e teóricos são menores ou iguais a 1.7%, que são resultados aceitáveis para a metodologia utilizada. Ademais, os parâmetros de rede ( $a$ ,  $b$  e  $c$ ) estão sobrestimados, pois foi utilizado o termo de troca e correlação GGA, que tende a aumentar os comprimentos de ligação, enquanto os ângulos têm mudanças desprezíveis.

Alguns comprimentos de ligação estão exposto comparativamente com resultados experimentais na tabela 4.5.

Tabela 4.5: Comparação de ligações e ângulos teóricos com experimentais.

	Teórico	Experimental	Erro (%)
Comprimento de ligação equatorial Cu - O (Å)	1.981	1.971	0.5
Comprimento de ligação apical Cu - O (Å)	2.948	2.557	15.3
Angulo Cu - O - Cu (°)	95.74	96.82	1.1

A partir da tabela 4.5, nota-se que o comprimento de ligação equatorial está sobrestimado, com erro percentual pequeno. No entanto, a ligação apical apresenta um erro relativamente grande. O resultado teórico do ângulo é menor que  $97^\circ$ , o que significa que o estado fundamental do sistema é antiferromagnético [36].

O volume de equilíbrio apresentado na tabela 4.3 é utilizado na próxima seção para calcular as energias do estado antiferromagnético (AFM) e ferromagnético (FM).

#### 4.4.2 Propriedades Magnéticas

Nesta seção, são mostrados os resultados para as propriedades magnéticas, que incluem a distribuição de magnetização nos átomos dos cristais, a função de localização eletrônica e a constante de acoplamento magnético.

A distribuição de magnetização no *litidionite* é mostrada na tabela 4.6. São apresentadas as magnetizações de 17 átomos, sendo que os outros 17 têm mesmo módulo, mas sinais diferentes. Observa-se que a magnetização é oriunda do íon metálico e que a mesma se distribui por toda a estrutura. O efeito da delocalização de spin tem maior contribuição na vizinhança do íon de cobre, ou seja, nos átomos de oxigênio. A magnetização devido aos spins paralelos é  $0.858 \mu_b$ , portanto o spin total  $0.428 \mu_b$ , o que leva a considerar o sistema como possuindo spin  $0.5 \mu_b$ . Este

resultado será utilizado para o cálculo de acoplamento magnético. Além disso, é possível notar que o átomo de cobre foi duplamente ionizado, já que a maior parte da contribuição da magnetização é oriunda dos orbitais tipo d deste átomo, assim como é mostrado na segunda coluna da tabela 4.6.

Tabela 4.6: Distribuição de magnetização nos átomos da *Litidionite*.

	Magnetização do orbital d ( $\mu_b$ )	Magnetização em cada átomo ( $\mu_b$ )
Cu	0.622	0.614
Si	0.000	0.000
Si	0.000	0.000
Si	0.000	0.003
Si	0.000	0.003
K	0.000	-0.002
Na	0.000	-0.003
O	0.000	0.072
O	0.000	-0.001
O	0.000	0.005
O	0.000	0.064
O	0.000	0.072
O	0.000	-0.001
O	0.000	0.080
O	0.000	0.000
O	0.000	-0.002
O	0.000	0.001

A função localização eletrônica (figura 4.5) mostra que os elétrons estão concentrados na região dos íons metálicos Cu e de K, Na e Si, indicando que os átomos de

O perdem elétrons na maioria das ligações.

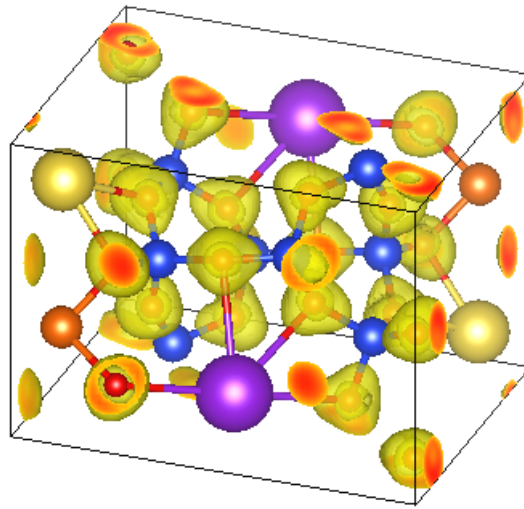


Figura 4.5: Função localização eletrônica para *litidionite* na configuração AFM.

Por último, é apresentada a constante de acoplamento. Para encontrar tal resultado, é necessário conhecer a energia do estado fundamental, mas o sistema pode estar nos estados AFM, FM e NM (como discutido na seção 2.2.3), portanto é preciso calcular a energia para os 3 estados. Além disso, é necessário conhecer o spin de cada sítio magnético. Na tabela 4.7, estão sumarizados a diferença de energia entre AFM, FM e NM, o spin dos sítios magnéticos, o acoplamento magnético e a temperatura de emaranhamento. Verifica-se, portanto, que o estado fundamental é o estado antiferromagnético, o que está de acordo com os resultados experimentais [36].

Na próxima seção, são apresentadas as propriedades eletrônicas da *litidionite*.

### 4.4.3 Propriedades Eletrônicas

Nesta seção, apresentamos os resultados das propriedades eletrônicas da *litidionite*, tais como a densidade de estados e densidade de cargas.

Tabela 4.7: Comparação entre propriedades magnéticas teóricas e experimentais.

	Teórico	Experimental	Erro (%)
$S (\mu_b)$	1/2	1/2	0.0
$E_{AFM}-E_{FM}$ (meV)	-3.01	-	-
$E_{AFM}-E_{NM}$ (meV)	-	-	-
$J$ (K)	-1.75	-2.86	22.0
$T_e$ (K)	1.59	2.43	34.6

Na figura 4.6, é mostrada a distribuição de cargas do composto. A densidade de carga demonstra que os átomos de sódio, silício e potássio preencheram a última camada eletrônica. Entretanto, isso não se verifica nos íons de cobre, pois a sua camada mais externa está semipreenchida. O mesmo acontece nos átomos de oxigênio, em que há um número grande de elétrons na sua vizinhança se comparado com o restante da estrutura.

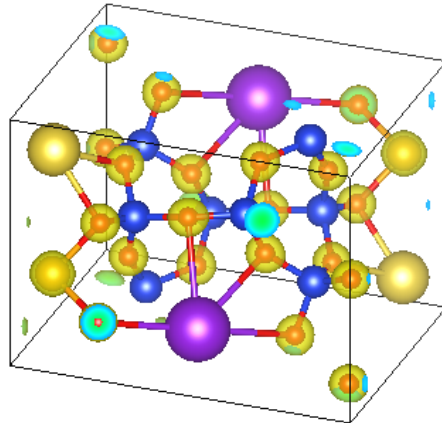


Figura 4.6: Densidade de carga para *litidionite* no estado antiferromagnético.

A densidade de estado da litidionite está representada na figura 4.7. Percebe-se que o composto não tem um gap de energia entre o último estado ocupado e o



primeiro desocupado, o que o classifica como metal.

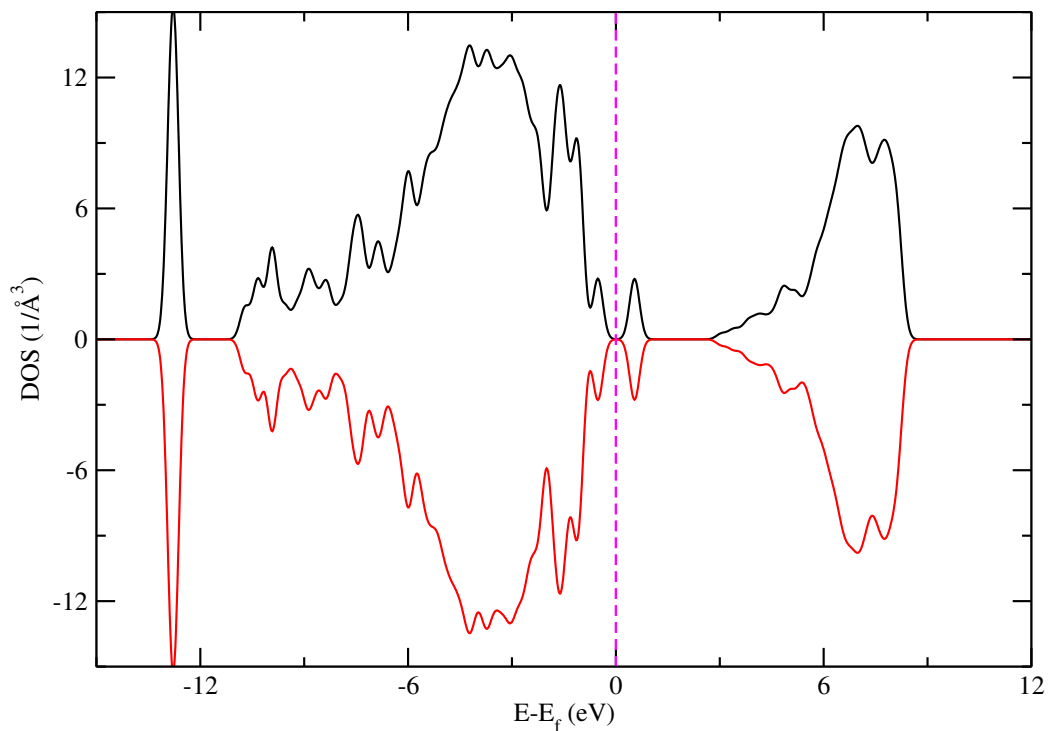


Figura 4.7: Densidade de estados para *litidionite* no estado antiferromagnético.

O gap de energia, resultado inédito no estudo deste material, mostra uma característica condutora, que diferente da discutida na literatura para a classe de magnetos, os caracteriza como isolantes.

Na região do nível de Fermi, aproximadamente entre -1 e +1 eV, o orbital d contribui majoritariamente para a densidade de estados (figura 4.8). Não é observada nenhuma contribuição do orbital s, corroborando com a análise da magnetização em que o íon de cobre perde um elétron na estrutura. Assim, a densidade de estados é oriunda majoritariamente dos orbitais dos íons de cobre, único íon da estrutura que

tem a camada d preenchida.

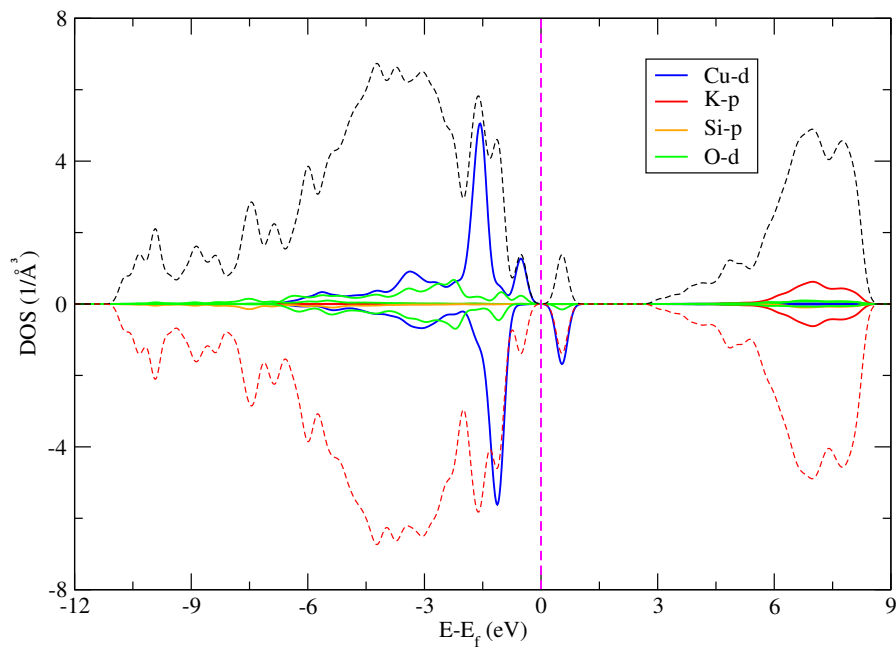


Figura 4.8: Densidade de estados projetada para *litidionite* no estado antiferromagnético.

Na próxima seção, serão apresentados e discutidos os resultados das propriedades estruturais, magnéticas e eletrônicas da *fenaksite*.

## 4.5 Fenaksite ( $\text{KNaFeSi}_4\text{O}_{10}$ )

Utilizaram-se os mesmos critérios de convergência, termo de troca e correlação e método de integração apresentados na seção 4.4.

### 4.5.1 Propriedades Estruturais

Assim como na litidionite, foram calculadas energias para um conjunto de volumes próximos ao volume de equilíbrio, o ajuste foi realizado com a equação de Birch-Murnaghan e foram encontrados os valores do volume de equilíbrio, bulk modulus e derivada do bulk modulus. O gráfico, com os pontos e o ajuste realizado através da equação de Birch-Murnaghan, está representado na figura 4.9.

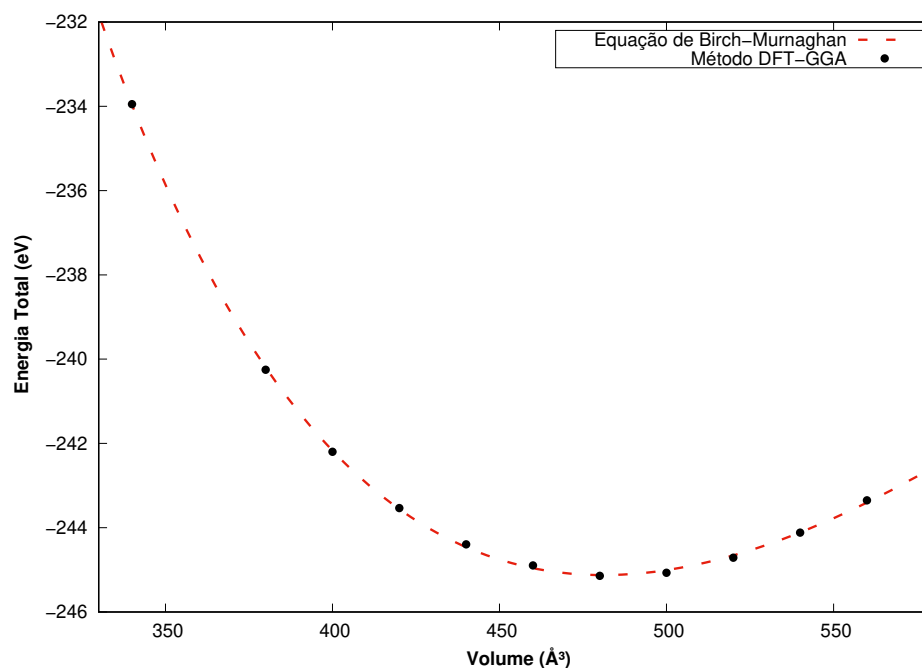


Figura 4.9: Energia versus volume no estado ferromagnético utilizando DFT.

Os parâmetros que ajustam a curva estão representados na tabela 4.8. O volume da célula unitária aumentou cerca de 3% em relação ao experimental. Os valores de  $B_0$  e  $B'_0$  são propriedades que ainda não foram medidas experimentalmente e nem calculadas, sendo, portanto, um resultado inédito na descrição do material.

Ao relaxar as forças internas na célula unitária, foram obtidos os parâmetros de rede. A tabela 4.9 apresenta a comparação entre resultados experimentais e teóricos.

Analisando a tabela 4.9, nota-se que os erros entre os valores experimentais e

Tabela 4.8: Comparação entre os parâmetros da equação de Birch-Murnaghan.

	Experimental	Teórico	Erro (%)
$V_0$ (Å <sup>3</sup> )	467.05	481.09	3.0
$B_0$ (GPa)	-	53.25	-
$B'_0$	-	3.34	-

Tabela 4.9: Comparação entre os parâmetros estruturais teóricos e experimentais.

	Teórico	Experimental	Erro (%)
a(Å)	7.0434	6.9742 (3)	1.0
b(Å)	8.2133	8.1326 (3)	1.0
c(Å)	10.0286	9.9301 (4)	1.0
Ângulos			
$\alpha$ (°)	105.78	105.78 (0)	0.0
$\beta$ (°)	100.06	100.06 (0)	0.0
$\gamma$ (°)	114.26	114.26 (0)	0.0

teóricos são menores ou iguais a 1.0%, que são resultados aceitáveis para a metodologia utilizada. Ademais, os parâmetros de rede ( $a$ ,  $b$  e  $c$ ) estão sobrestimados, pois foi utilizado o termo de troca e correlação GGA, que tende a aumentar os comprimentos de ligação, enquanto os ângulos tem mudanças desprezíveis.

Alguns comprimentos de ligação estão exposto comparativamente com resultados experimentais na tabela 4.10. Nota-se que o comprimento de ligação equatorial e apical estão sobrestimados, com erro percentual pequeno. Além disso, o ângulo de ligação, diferentemente da litidionite, aumenta no volume de equilíbrio.

Na próxima, seção são apresentados os resultados das propriedades magnéticas do  $\text{KNaFeSi}_4\text{O}_{10}$ .

Tabela 4.10: Comparação de ligações e ângulos teóricos com experimentais.

	Teórico	Experimental	Erro (%)
Comprimento de ligação equatorial Fe - O (Å)	2.109	2.070	1.9
Comprimento de ligação apical Fe - O (Å)	2.323	2.282	1.8
Angulo Fe - O - Fe (°)	100.87	99.82	1.1

### 4.5.2 Propriedades Magnéticas

Serão apresentadas a distribuição de magnetização nos átomos dos cristais, a função de localização eletrônica e a constante de acoplamento magnético desse composto.

A distribuição de magnetização no *fenaksite* é mostrada na tabela 4.11. Assim como na litidionite, são apresentadas as magnetizações de 17 átomos. Diferentemente da litidionite, a magnetização dos outros átomos também é positiva, pois o sistema foi calculado como ferromagnético. Observa-se que a magnetização é oriunda do íon metálico e que a mesma se distribui por toda a estrutura. O efeito da delocalização de spin tem maior contribuição na vizinhança do íon de ferro, ou seja, nos átomos de oxigênio. A magnetização devido aos spins paralelos é  $3.742 \mu_b$ , portanto o spin total  $1.871 \mu_b$ , o que leva a considerar o sistema como possuindo spin igual à  $2.0 \mu_b$ .

Tabela 4.11: Distribuição de magnetização nos átomos da *fenaksite*.

	Magnetização do orbital d ( $\mu_b$ )	Magnetização em cada átomo ( $\mu_b$ )
Fe	3.524	3.571
Si	0.000	0.008
Si	0.000	0.005
Si	0.000	0.003
Si	0.000	0.006
K	0.000	0.001
Na	0.000	0.001
O	0.000	0.054
O	0.000	0.039
O	0.000	0.070
O	0.000	0.003
O	0.000	0.003
O	0.000	0.001
O	0.000	0.003
O	0.000	0.044
O	0.000	0.001
O	0.000	0.003

A função localização eletrônica (ver figura 4.10) mostra que os elétrons estão concentrados na região do Fe, K, Na e Si, indicando que os átomos de O perdem elétrons na maioria das ligações.

Por último, é apresentada a constante de acoplamento. Para encontrar tal resultado, é necessário calcular a energia para as três configurações. Além disso, é necessário conhecer o spin de cada sítio magnético. Na tabela 4.12, estão sumari-

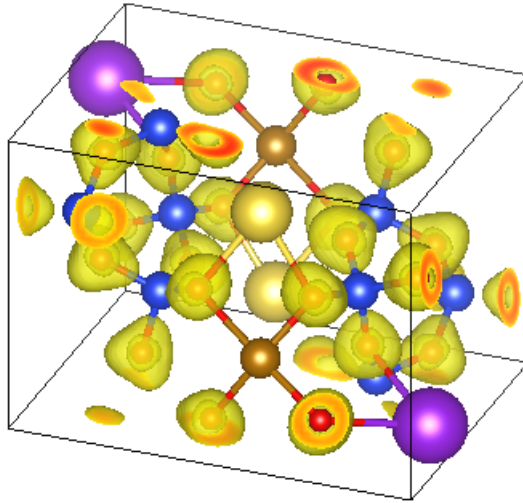


Figura 4.10: Função localização eletrônica no estado ferromagnético.

zados a diferença de energia entre AFM, FM e NM, o spin dos sítios magnéticos, o acoplamento magnético e a temperatura de emaranhamento. Verifica-se, portanto, que o estado fundamental é o estado ferromagnético, o que está de acordo com os resultados experimentais [36].

Tabela 4.12: Comparação entre propriedades magnéticas teóricas e experimentais.

	Teórico	Experimental	Erro
$S (\mu_b)$	2	2	-
$E_{AFM}-E_{FM}$ (meV)	0.486		
$E_{NM}-E_{FM}$ (meV)	-	-	-
$J$ (K)	5.63	7.6	25.9
$T_e$ (K)	-12.44	-	-

Na próxima subseção, são apresentadas as propriedades eletrônicas da *fenaksite*.

### 4.5.3 Propriedades Eletrônicas

Na figura 4.11, é mostrada a distribuição de cargas do composto. A densidade de carga demonstra que os átomos de sódio, silício e potássio preencheram a última camada eletrônica. Entretanto, isso não se verifica nos íons de ferro, pois a sua camada mais externa está semipreenchida. O mesmo acontece nos átomos de oxigênio, em que há um número grande de elétrons na sua vizinhança se comparado com o restante da estrutura.

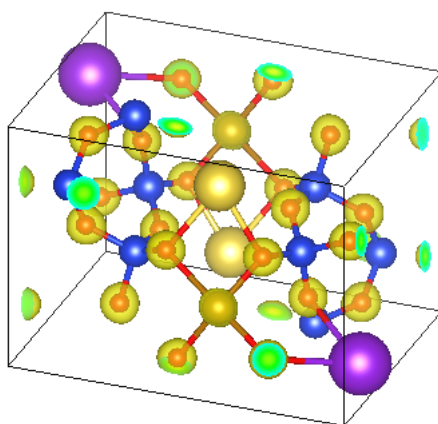


Figura 4.11: Densidade de carga no estado ferromagnético.

A densidade de estado da fenaksite está representada na figura 4.12. Percebe-se que o composto tem um gap de energia igual a 1.33 eV, o que a classifica como semicondutor.



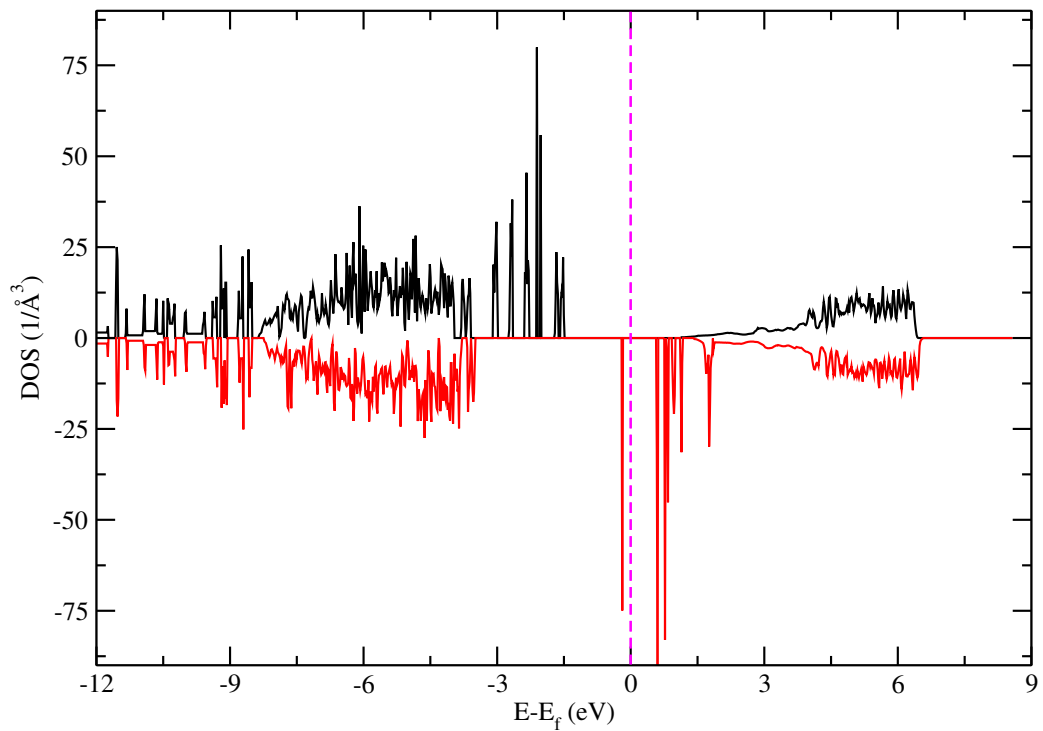


Figura 4.12: Densidade de estados no estado ferromagnético.

Na região do nível de Fermi, aproximadamente entre -4 e +4 eV, o orbital d contribui majoritariamente para a densidade de estados, ver figura 4.13.

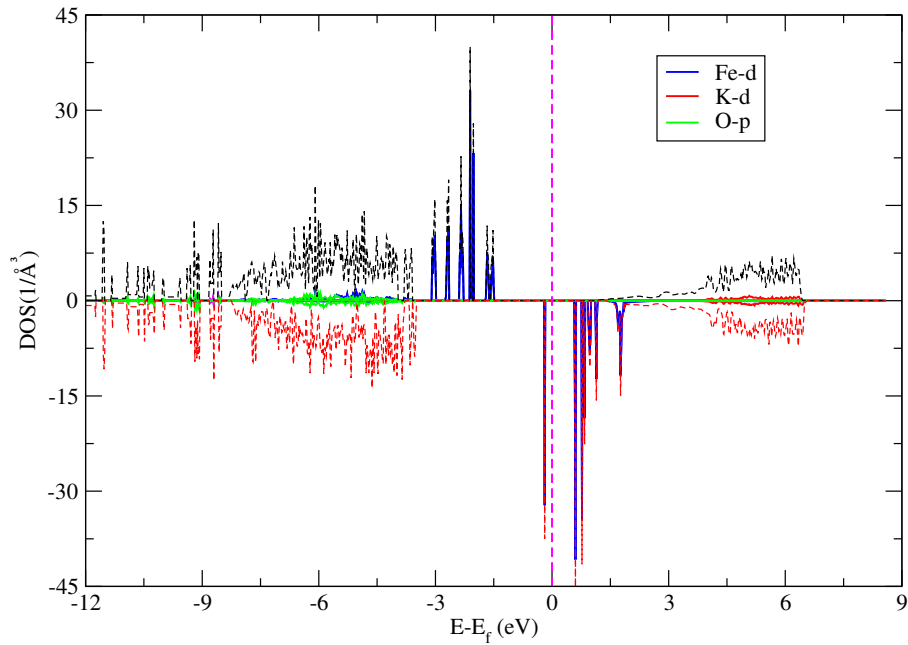


Figura 4.13: Densidade de estados projetada no estado ferromagnético.

Na próxima seção, são discutidas as propriedades da *manaksite*.

## 4.6 Manaksite ( $\text{KNaMnSi}_4\text{O}_{10}$ )

Utilizou-se os mesmos critérios de convergência, termo de troca e correlação e método de integração apresentados na seção 4.4.

### 4.6.1 Propriedades Estruturais

Seguindo os mesmos procedimentos das seções anteriores: calculou-se valores de energia próximos de volumes próximos ao do equilíbrio e encontrou-se os parâmetros

da equação de Birch-Murnaghan. O gráfico, com os pontos e o ajuste realizado através da equação de Birch-Murnaghan, está representado na figura 4.14.

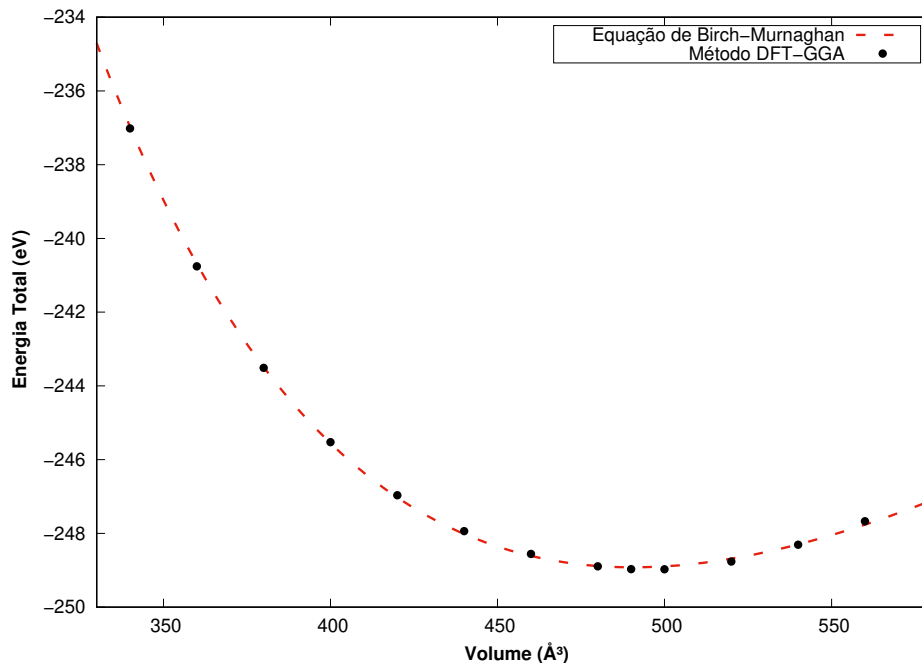


Figura 4.14: Energia versus volume no estado antiferromagnético.

Os parâmetros que ajustam a curva estão representados na tabela 4.13. O volume da célula unitária aumentou cerca de 3.7% em relação ao experimental. Os valores de  $B_0$  e  $B'_0$  são propriedades que ainda não foram determinadas experimentalmente e nem obtidas teoricamente. Desta forma, é um resultado inédito do nosso trabalho.

Tabela 4.13: Comparação entre os parâmetros da equação de Birch-Murnaghan.

	Experimental	Teórico	Erro (%)
$V_0$ (Å³)	473.33	490.64	3.6
$B_0$ (GPa)	-	46.70	-
$B'_0$	-	3.76	-

A partir da relaxação estrutural, foram obtidos os parâmetros de rede do com-

posto. A tabela 4.14 apresenta a comparação entre resultados experimentais e teóricos.

Tabela 4.14: Comparação entre os parâmetros estruturais teóricos e experimentais.

	Teórico	Experimental	Erro (%)
a(Å)	7.04276	6.9851(6)	0.8
b(Å)	8.32250	8.1825(7)	1.7
c(Å)	10.07293	9.9747(1)	1.0
Ângulos			
$\alpha(^{\circ})$	105.83	105.70(0)	0.1
$\beta(^{\circ})$	100.12	99.51(1)	0.6
$\gamma(^{\circ})$	113.98	114.58(0)	0.5

Analisando a tabela 4.14, nota-se que os erros entre os valores experimentais e teóricos são menores ou iguais a 1.7%, que são resultados aceitáveis para a metodologia utilizada. Ademais, os parâmetros de rede ( $a$ ,  $b$  e  $c$ ) estão sobrestimados, pois foi utilizado o termo de troca e correlação GGA, que tende a aumentar os comprimentos de ligação, enquanto os ângulos têm mudanças pequenas.

Alguns comprimentos de ligação estão exposto comparativamente com resultados experimentais na tabela 4.15.

Tabela 4.15: Comparação de ligações e ângulos teóricos com experimentais.

	Teórico	Experimental	Erro (%)
Comprimento de ligação equatorial Mn - O (Å)	2.138	2.122	0.8
Comprimento de ligação apical Mn - O (Å)	2.372	2.296	3.3
Angulo Mn - O - Mn ( $^{\circ}$ )	98.62	97.88	0.8

A partir da tabela 4.15, nota-se que o comprimento de ligação equatorial e apical estão sobrestimados, com erro percentual muito pequeno. Além disso, o ângulo de ligação, como ocorre na *fenaksite*, aumenta no volume de equilíbrio.

## 4.6.2 Propriedades Magnéticas

Nesta seção, são apresentados os resultados da investigação das propriedades magnéticas da manaksite. Serão apresentadas a distribuição de magnetização nos átomos dos cristais, a função de localização eletrônica e a constante de acoplamento magnético deste composto.

A distribuição de magnetização no *manaksite* é mostrada na tabela 4.16. Assim como na litidionite, são apresentadas as magnetizações de 17 átomos, sendo as magnetizações dos outros 17 átomos negativas. Observa-se que a magnetização é devida ao íon metálico e que a mesma se distribui por toda a estrutura. O efeito da delocalização de spin tem maior contribuição na vizinhança do íon de manganês, ou seja, nos átomos de oxigênio. A magnetização devido aos spins paralelos é  $4.565 \mu_b$ , portanto o spin total  $2.283 \mu_b$ , o que leva a considerar o sistema como possuindo spin igual à  $2.5 \mu_b$ .

Tabela 4.16: Distribuição de magnetização nos átomos da *manaksite*.

	Magnetização do orbital d ( $\mu_b$ )	Magnetização em cada átomo ( $\mu_b$ )
Mn	4.392	4.456
Si	0.000	0.006
Si	0.000	-0.003
Si	0.000	0.005
Si	0.000	-0.005
K	0.000	0.001
Na	0.000	0.001
O	0.000	0.036
O	0.000	-0.018
O	0.000	0.001
O	0.000	0.000
O	0.000	0.000
O	0.000	0.031
O	0.000	0.002
O	0.000	0.000
O	0.000	0.000
O	0.000	0.030

A função localização eletrônica, ver figura 4.15, mostra que os elétrons estão concentrados na região do Mn, K, Na e Si, indicando que os átomos de O perdem elétrons na maioria das ligações, ou seja, houve transferência de carga do oxigênio para os outros elementos.

Por último, é apresentada a constante de acoplamento. Como nos casos anteriores, foram calculadas as energias de três configurações (AFM, FM, NM). Além disso,

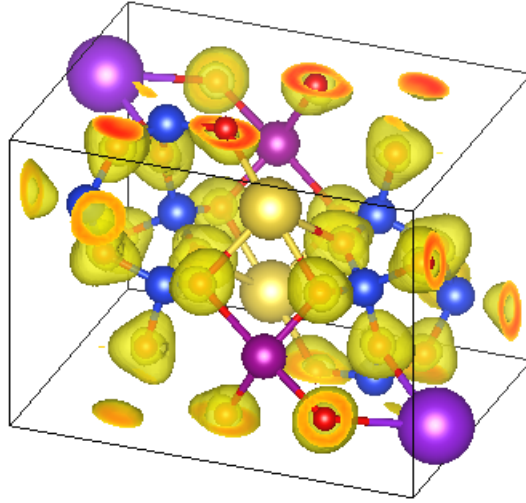


Figura 4.15: Função localização eletrônica no estado antiferromagnético.

é necessário conhecer o spin de cada sítio magnético. Na tabela 4.17, estão sumarizados a diferença de energia entre AFM, FM e NM, o spin dos sítios magnéticos, o acoplamento magnético e a temperatura de emaranhamento. Verifica-se, portanto, que o estado fundamental é o estado antiferromagnético, o que está de acordo com os resultados experimentais [36].

Tabela 4.17: Comparação entre propriedades magnéticas teóricas e experimentais.

	Teórico	Experimental	Erro (%)
$S (\mu_b)$	5/2	5/2	-
$E_{AFM}-E_{FM}$ (meV)	-0.331		
$E_{AFM}-E_{NM}$ (meV)	-	-	-
$J$ (K)	-3.84	-3.83	0.3
$T_e$ (K)	10.33	10.30	0.3

Na próxima subseção são apresentadas as propriedades eletrônicas da *manaksite*.

### 4.6.3 Propriedades Eletrônicas

Nesta seção, apresentamos os resultados da investigação das propriedades eletrônicas da manaksite, tais como a densidade de estados e densidade de cargas.

Na figura 4.16, é mostrada a distribuição de cargas do composto. A densidade de carga demonstra que os átomos de sódio, silício e potássio preencheram a última camada eletrônica. Entretanto, isso não se verifica nos íons de manganês, pois a sua camada mais externa está semipreenchida. O mesmo acontece nos átomos de oxigênio, em que há um número grande de elétrons na sua vizinhança se comparado com o restante da estrutura.

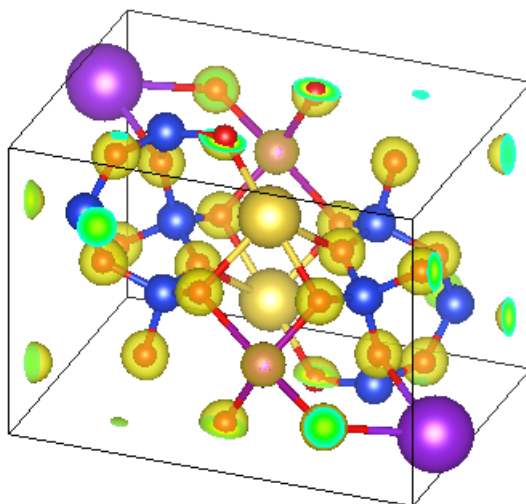


Figura 4.16: Densidade de carga no estado antiferromagnético.

A densidade de estado da manaksite está representada na figura 4.17. Percebe-se que o composto tem um gap de energia igual a 1.91 eV, o que a classifica como semicondutor.



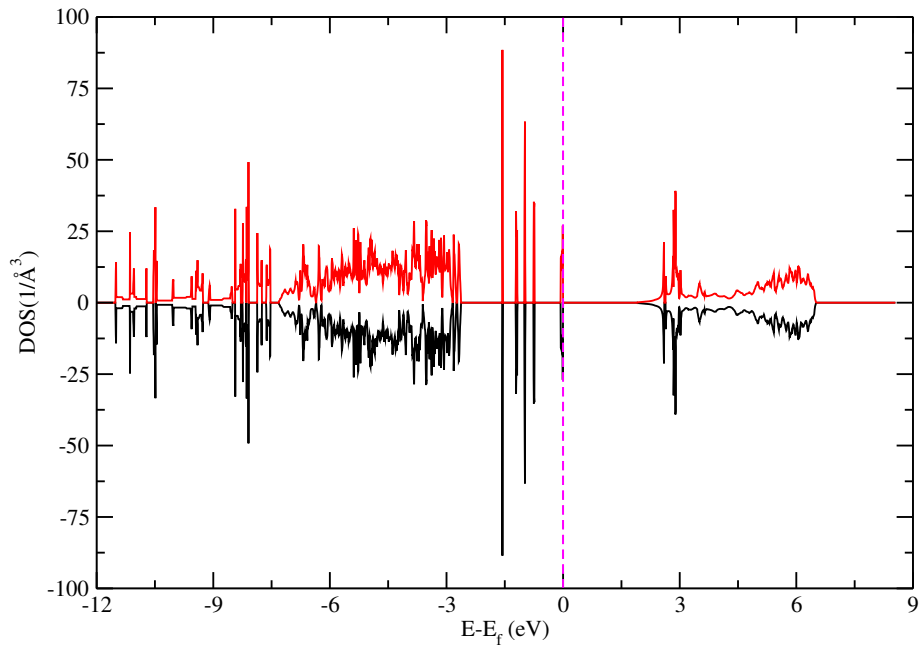


Figura 4.17: Densidade de estados no estado antiferromagnético.

Na região do nível de Fermi, aproximadamente entre -3 e +3 eV, o orbital d contribui majoritariamente para a densidade de estados, conforme mostra a figura 4.13.

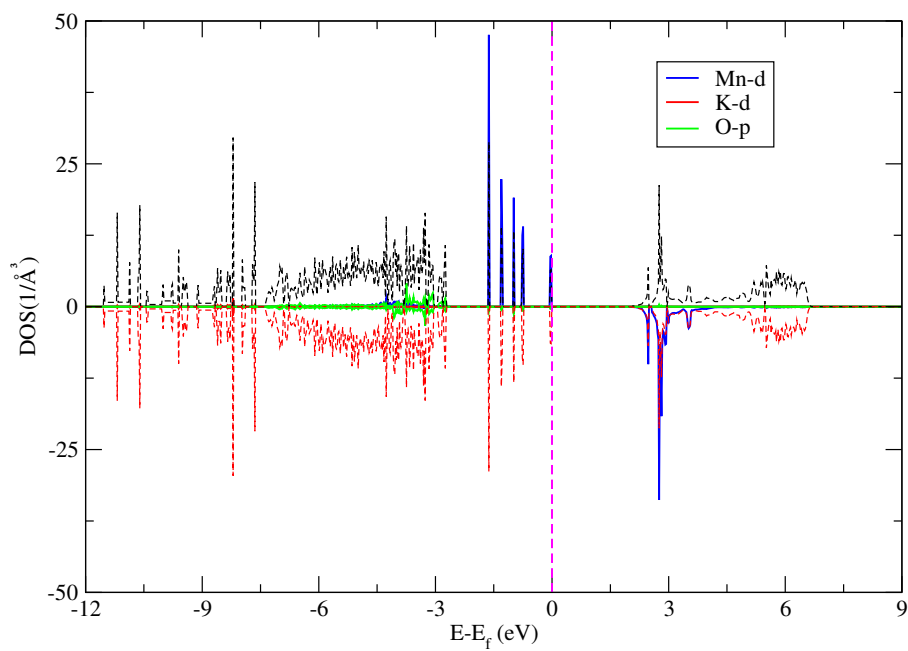


Figura 4.18: Densidade de estados projetada no estado antiferromagnético.

A seguir, são apresentados os resultados das investigações das propriedades da litidionite, fenaksite e manaksite sob a influência de pressão hidrostática.

# Capítulo 5

## Propriedades dos magnetos

### $\text{KNaMSi}_4\text{O}_{10}$ (M=Cu, Mn, Fe)

### Submetido à Pressão Hidrostática

#### 5.1 Introdução

Neste capítulo, são apresentados os resultados teóricos, das investigações das propriedades magnéticas e eletrônicas dos magnetos  $\text{KNaMSi}_4\text{O}_{10}$  (M=Cu, Mn, Fe), sob a influência de pressão hidrostática. Os resultados foram obtidos utilizando a metodologia desenvolvida no capítulo 3.

#### 5.2 Litidionite( $\text{KNaCuSi}_4\text{O}_{10}$ )

Nesta seção, são exibidas as mudanças que ocorrem nas propriedades magnéticas e eletrônicas da litidionite sob a influência de pressão hidrostática. As propriedades investigadas são, dentre outras, o acoplamento magnético, a temperatura de emaranhamento e a densidade de estados do composto.

A pressão hidrostática é obtida, como função do volume, através da equação de estado de Birch-Murnaghan (equação 2.30). Assim, os valores de pressão obtidos nesta seção são oriundos dos volumes calculados no capítulo anterior, bem como as propriedades físicas. Como estamos interessados no comportamento do material quando comprimido, utilizou-se os valores de volume iguais ou menores que o volume de equilíbrio.

### 5.2.1 Propriedades Magnéticas

Nesta subseção, são investigadas as propriedades magnéticas da litidionite em função da pressão. São estudados o comportamento da magnetização dos átomos de cobre, o acoplamento magnético e a temperatura de emaranhamento do material. Além do mais, foram comparados a delocalização, os comprimentos de ligação e ângulos para dois valores de pressão (0 e 8 GPa), pois propriedades intra célula unitária podem ser alteradas e desempenhar papel relevante para o magnetismo.

Como no estudo com pressão nula, é fundamental investigar o comportamento da magnetização, sobretudo para determinar o acoplamento magnético. Na figura 5.1, é mostrado o comportamento da magnetização nos íons de cobre. Observa-se que mesmo com a aplicação de pressão, o spin tem apenas pequenas variações; portanto, para os cálculos de acoplamento, o spin total do íon de cobre é  $0.5 \mu_B$ .

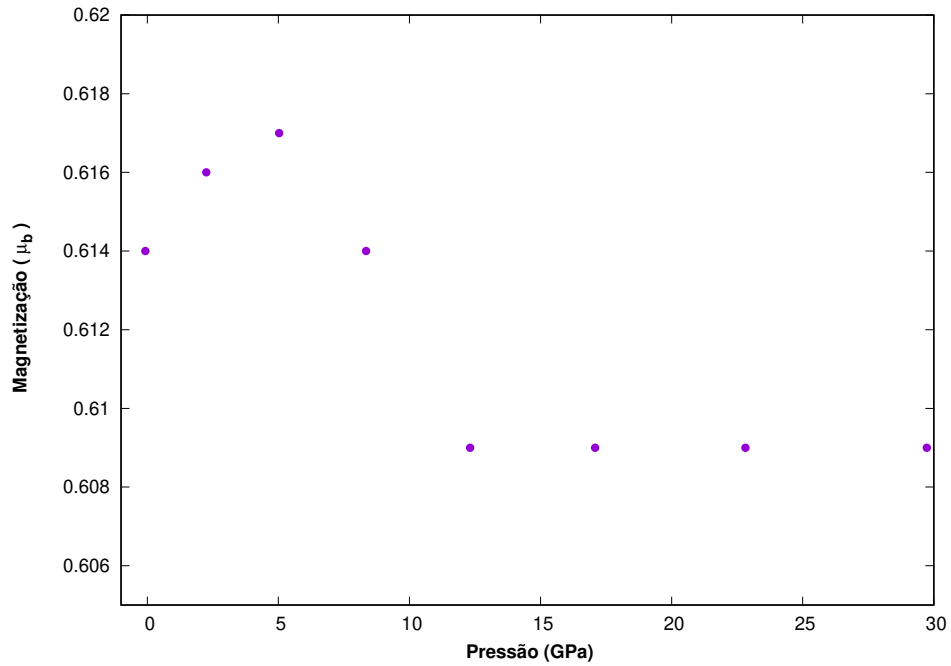


Figura 5.1: Comportamento da magnetização do íon de cobre em função da pressão.

A tabela 5.1 mostra a magnetização em cada átomo, nas pressões de 0 e 8 GPa. Nota-se que a delocalização de spin aumenta na vizinhança do cobre, ou seja, nos átomos de oxigênio. Os átomos de oxigênio das ligações equatorial e apical tem aumento da delocalização de spin, portanto a sobreposição de orbitais importantes para o magnetismo foi alterada pela aplicação de pressão.

Tabela 5.1: Comparação entre a magnetização em 0 e 8 GPa.

	Magnetização no equilíbrio ( $\mu_b$ )	Magnetização sob pressão (8 GPa)( $\mu_b$ )
Cu	0.614	0.609
Si	0.000	0.001
Si	0.000	0.000
Si	0.003	0.002
Si	0.003	0.001
K	-0.002	-0.002
Na	-0.003	-0.003
O	0.072	0.064
O	-0.001	0.005
O	0.005	0.004
O	0.064	0.062
O	0.072	0.085
O	-0.001	0.000
O	0.080	0.069
O	0.000	0.001
O	-0.002	-0.004
O	0.001	0.001

Na figura 5.2, é apresentada a função localização para  $P= 8$  GPa. Assim como em  $P = 0$ , os elétrons estão concentrados na região dos átomos de Cu, K, Na e Si, já os átomos de O perdem elétrons na maioria das interações. Além disso, observa-se alterações na configuração espacial dos átomos da estrutura.

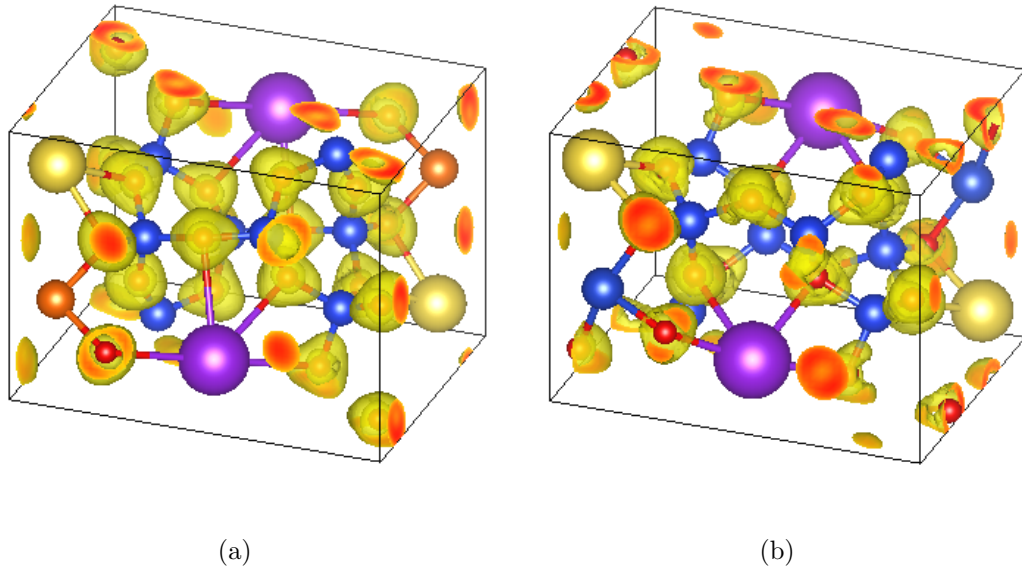


Figura 5.2: Função localização eletrônica: (a) 0.0 GPa e (b) 8.0 GPa.

Na tabela 5.2, são exibidos os comprimentos apical, equatorial e o ângulo Cu-O-Cu. Como esperado, os comprimentos de ligação diminuíram, favorecendo o alinhamento antiferromagnético. No entanto, o ângulo de ligação Cu-O-Cu é maior que  $97^\circ$ , o que sugere que o material sofreu uma transição de fase magnética, de AFM para FM. Além disso, pelas regras de Goodenough-Kanamori-Anderson, a interação ferromagnética fraca é desfavorecida pelo aumento do ângulo.

Tabela 5.2: Comparação de ligações e ângulo em 0 e 8 GPa.

	P= 8 GPa	P=0 GPa	Experimental
Comprimento de ligação equatorial Cu - O (Å)	1.939	1.981	1.971
Comprimento de ligação apical Cu - O (Å)	2.242	2.948	2.557
Angulo Cu-O-Cu ( $^\circ$ )	101.508	95.74	96.82

A figura 5.3 mostra que houve transição magnética no composto em torno de 8 GPa. Portanto, tanto a distância entre os íons de cobre, quanto a regra Goodenough-Kanamori-Anderson são menos relevantes que o ângulo Cu-O-Cu. Em torno de 12 GPa, o sistema volta a ser antiferromagnético, indicando que a distância e/ou a regra de Goodenough-Kanamori-Anderson tem contribuições mais importantes do que o ângulo para o magnetismo.

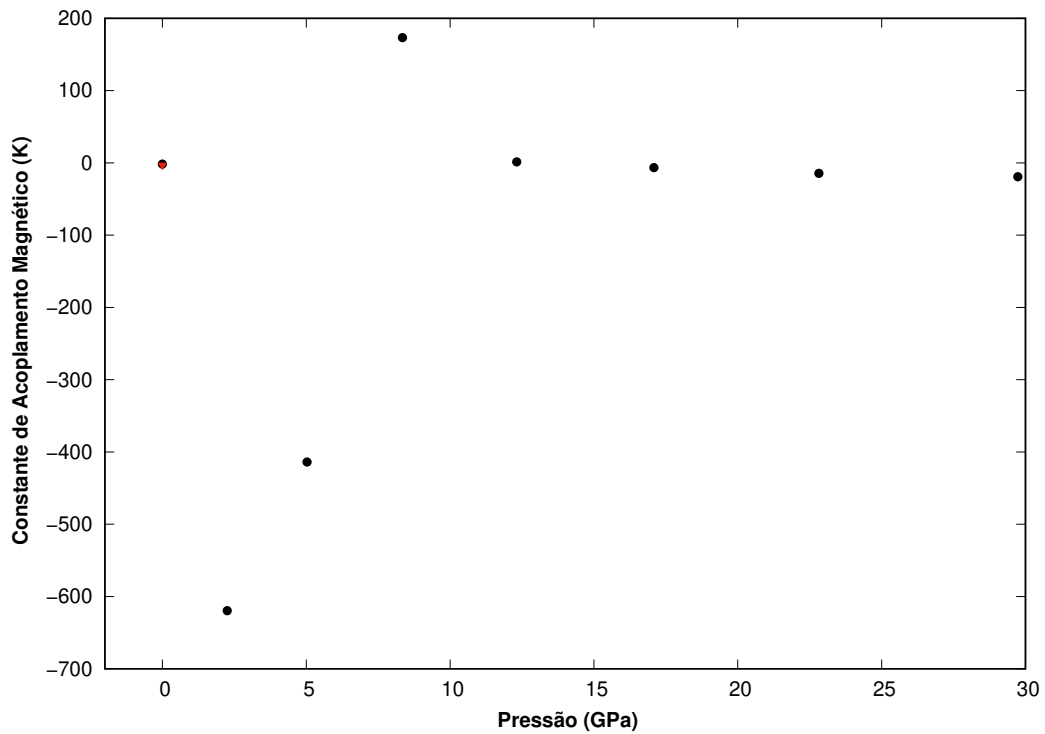


Figura 5.3: Acoplamento magnético em função da pressão.

A temperatura de emaranhamento como função da pressão é representada na figura 5.4. Por sua proporcionalidade com o acoplamento, ela também tem uma transição de temperatura positiva para negativa.



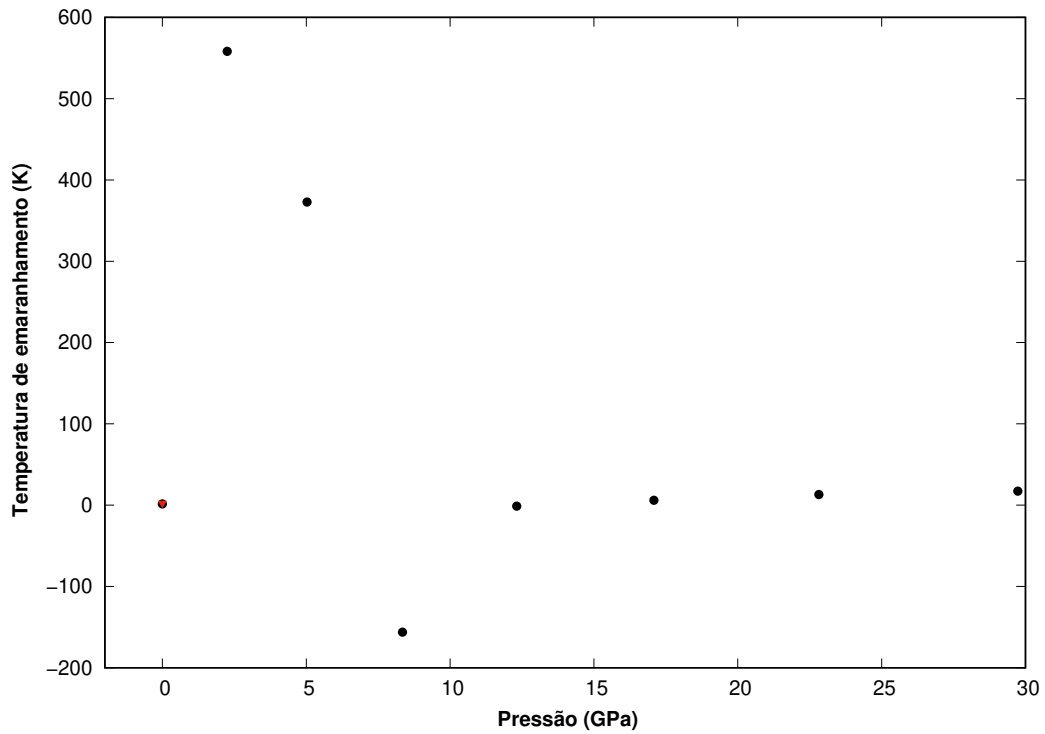


Figura 5.4: Temperatura de emaranhamento em função da pressão.

Na próxima subseção, são expostas as propriedades eletrônicas do  $\text{KNaCuSi}_4\text{O}_{10}$ .

## 5.2.2 Propriedades Eletrônicas

Nesta seção, são apresentados os resultados da investigação para a densidade de carga e densidade de estados para a pressão de 8 GPa.

A densidades de carga ao redor os átomos permanece a mesma da pressão nula, como é notado na figura 5.5.

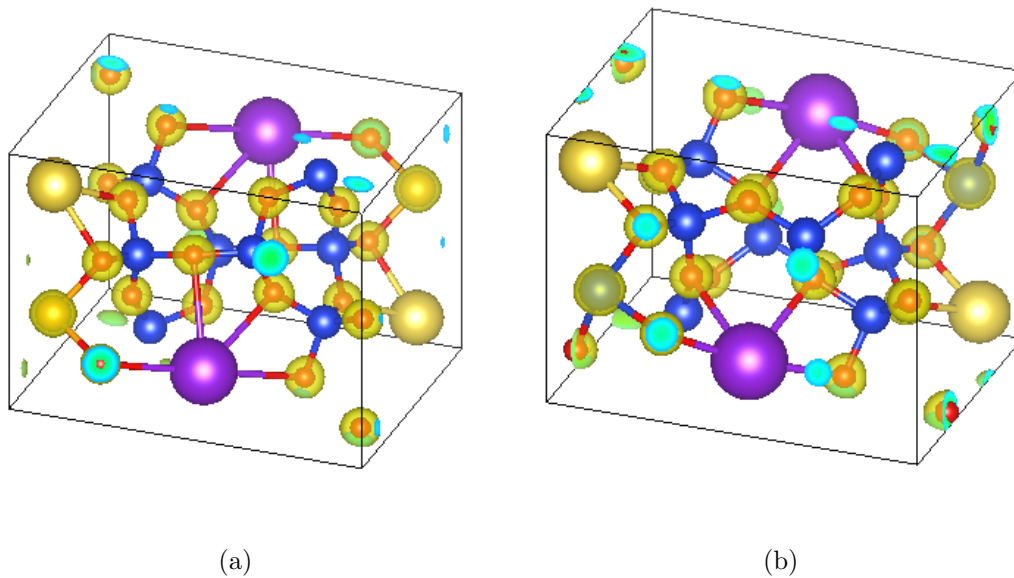
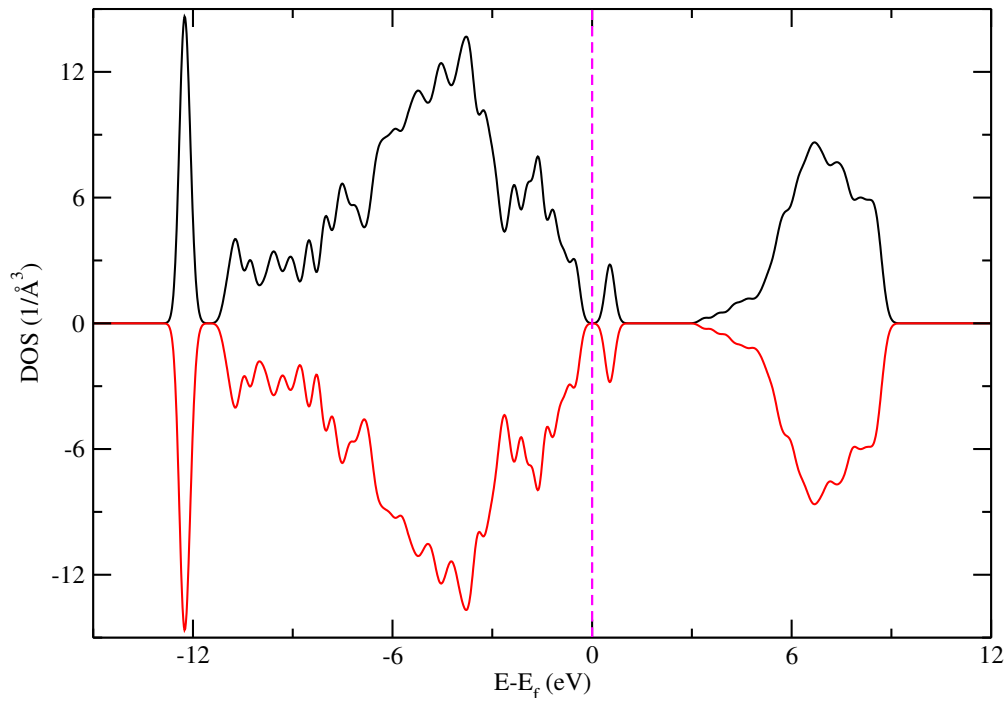
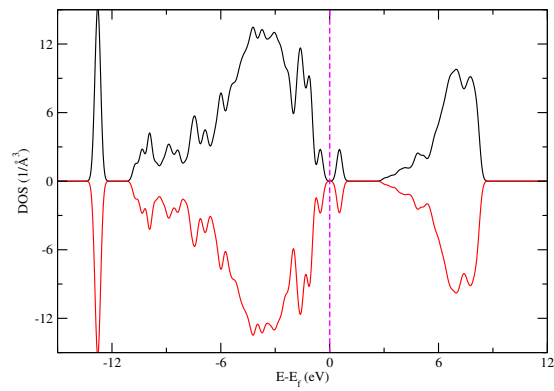


Figura 5.5: Densidade de carga: (a) 0.0 GPa e (b) 8.0 GPa.

A figura 5.6 representa a densidade de estados à pressão 8 GPa na configuração AFM. A energia de gap não é alterada com o aumento de pressão, ou seja, o material continua sendo condutor. No entanto, é possível observar que estados mais energéticos foram ocupados.



(a)



(b)

Figura 5.6: Densidade de estado do estado antiferromagnético: (a) 8.0 GPa e (b) 0.0 GPa.

A densidade de estados para o estado de menor energia em 8 GPa, o estado FM,

está exibido na figura 5.7. Assim como o estado AFM, o estado FM também não apresenta gap de energia, portanto permanece semiconductor na pressão de 8 GPa.

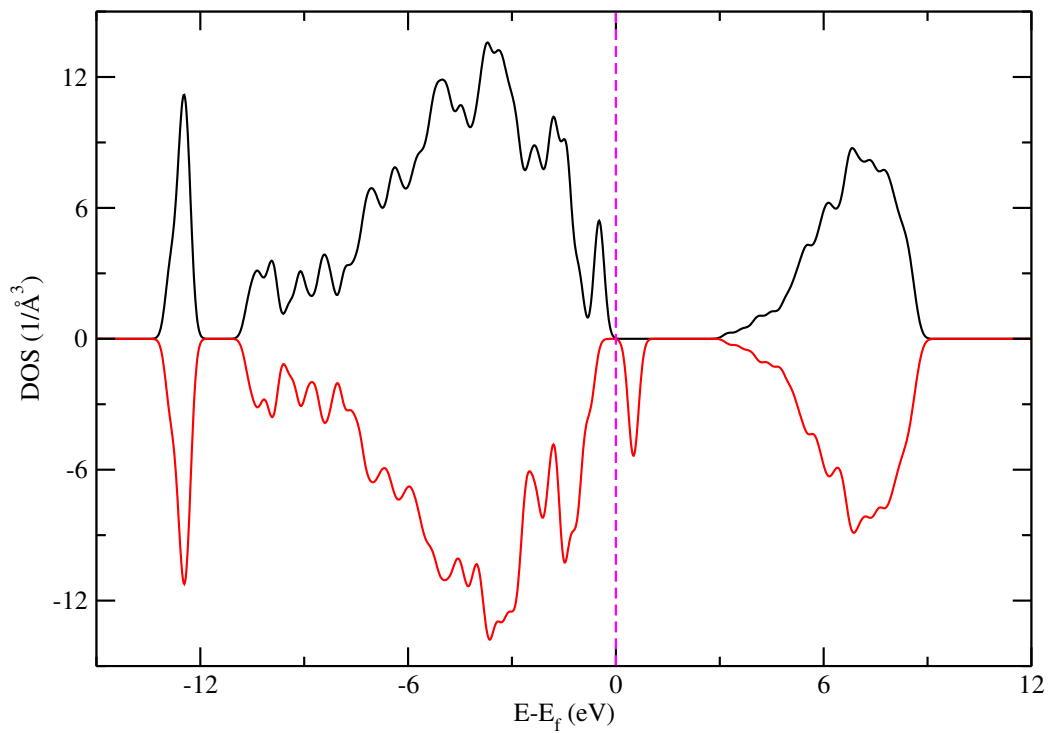
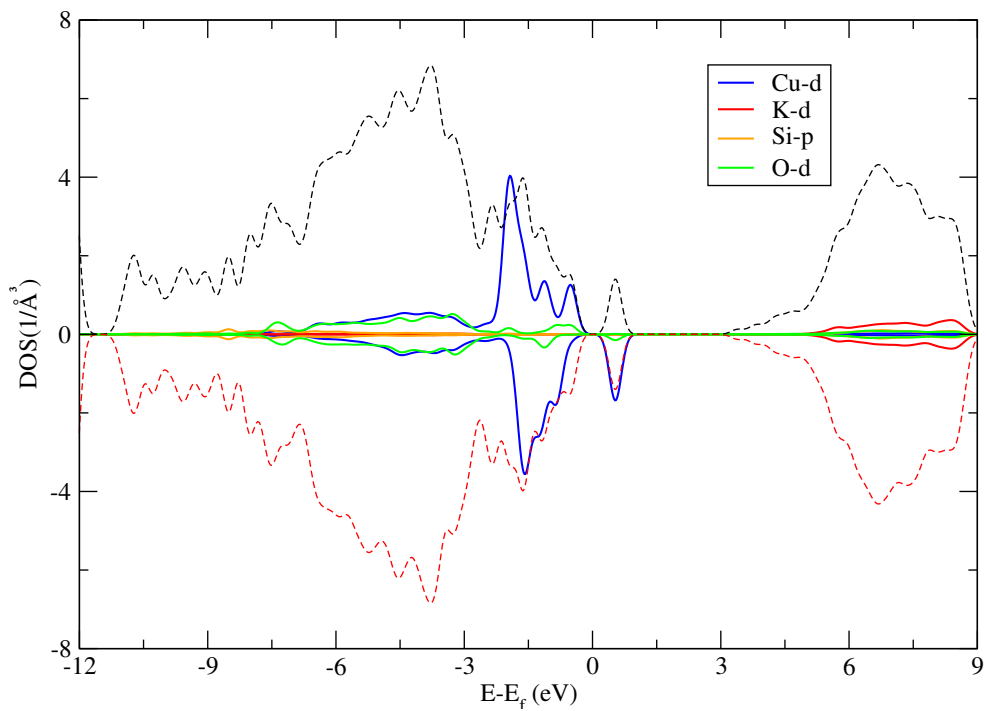
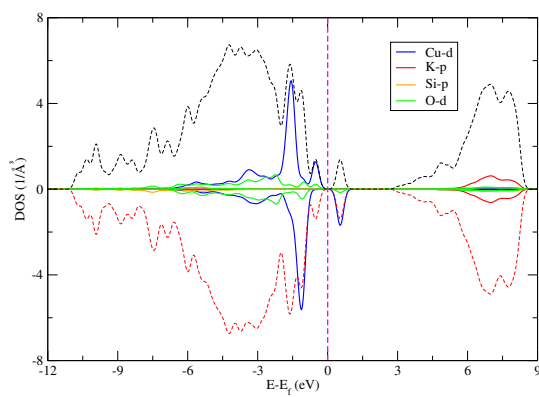


Figura 5.7: Densidade de estado no estado ferromagnético em 8.0 GPa.

A figura 5.8 mostra que os elétrons do orbital d, que estão abaixo da energia de fermi, migraram para estados mais energéticos. Já os orbitais tipo p não sentiram tanto a influência da aplicação de pressão.



(a)



(b)

Figura 5.8: Densidade de estado projetada no estado antiferromagnético: (a) 8.0 GPa e (b) 0 GPa.

A contribuição para a densidade de estados do estado FM, assim como no caso

AFM, é devido aos orbitais d dos íons de cobre como é mostrado na figura 5.9.

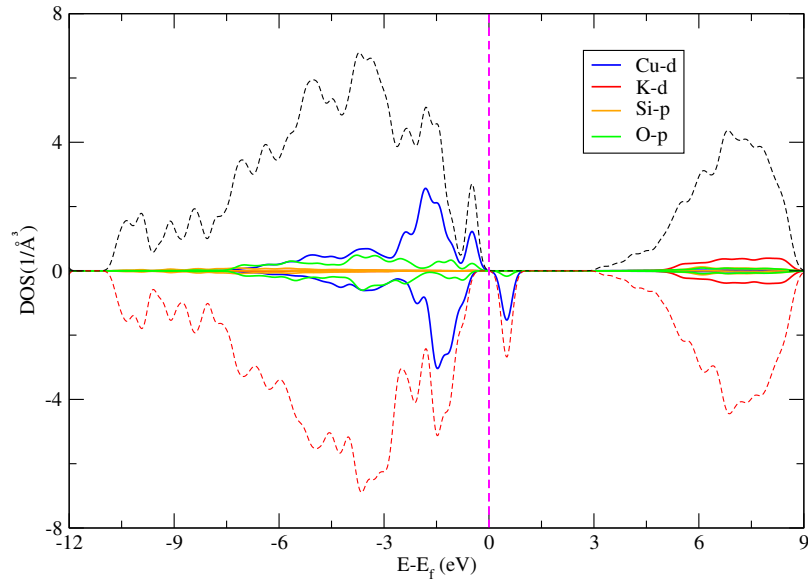


Figura 5.9: Densidade de estado projetada no estado ferromagnético em 8.0 GPa.

Na próxima seção, são apresentados os resultados teóricos das propriedades magnéticas e eletrônicas da fenaksite sob influência de pressão hidrostática.

### 5.3 Fenaksite ( $\text{KNaFeSi}_4\text{O}_{10}$ )

As propriedades investigadas nesta seção são, dentre outras, o acoplamento magnético, a temperatura de emaranhamento e a densidade de estados do composto. A pressão é calculada da mesma maneira que a seção anterior, usando a equação de estado de Birch-Murnaghan.

### 5.3.1 Propriedades magnéticas

Nesta subseção, são investigadas as propriedades magnéticas da fenaksite em função da pressão. É estudado o comportamento da magnetização dos átomos de ferro, acoplamento magnético e a temperatura de emaranhamento do material. Além do mais, foram comparados a delocalização, os comprimentos de ligação e ângulos para dois valores de pressão (0 e 18.5 GPa), com o objetivo de investigar como tais propriedades influenciam no magnetismo do material.

Na figura 5.10, é mostrado o comportamento da magnetização nos íons de ferro. Observa-se que mesmo com a aplicação de pressão, o spin tem apenas pequenas variações; portanto, para os cálculos de acoplamento, o spin total do íon de ferro é  $2.0 \mu_B$ .

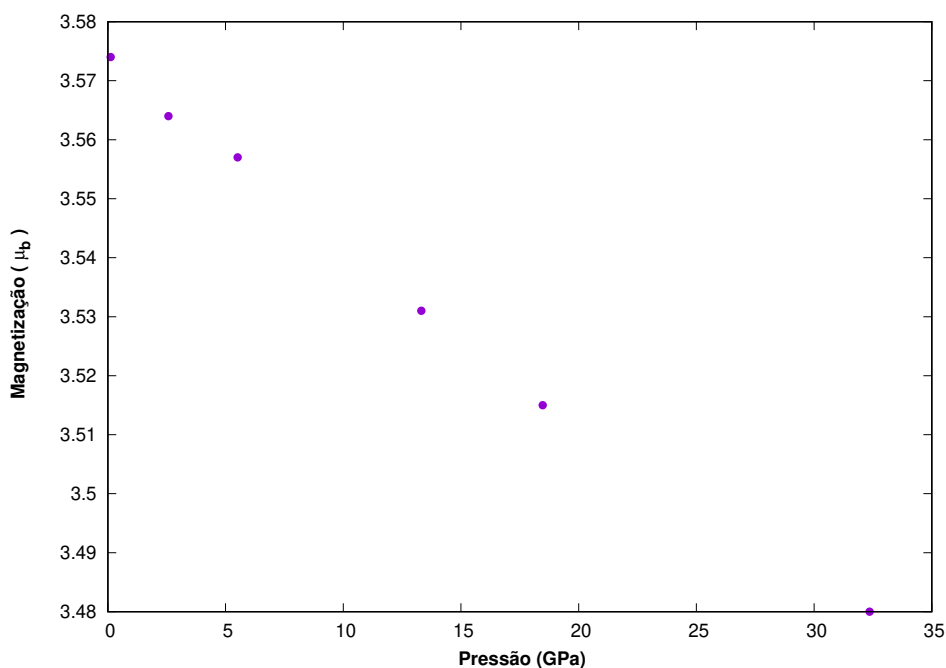


Figura 5.10: Comportamento da magnetização do íon de ferro em função da pressão.

A tabela 5.3 mostra a magnetização em cada átomo, nas pressões de 0 e 18.5 GPa. Nota-se que a delocalização de spin aumenta na vizinhança do ferro, ou seja, nos

átomos de oxigênio. Os átomos de oxigênio das ligações equatorial e apical sentem o aumento da delocalização de spin, portanto a sobreposição de orbitais importantes para o magnetismo foi alterada pela aplicação de pressão.

Tabela 5.3: Comparação entre a magnetização em 0 e 18.5 GPa.

	Magnetização no equilíbrio ( $\mu_b$ )	Magnetização sob pressão (18.5 GPa)( $\mu_b$ )
Fe	3.571	3.499
Si	0.008	0.005
Si	0.005	0.005
Si	0.003	0.003
Si	0.006	0.009
K	0.001	0.004
Na	0.001	0.003
O	0.054	0.060
O	0.039	0.043
O	0.070	0.083
O	0.003	0.005
O	0.003	0.010
O	0.001	0.000
O	0.003	0.003
O	0.044	0.066
O	0.001	0.002
O	0.003	0.003

Na figura 5.11, é apresentada a função localização em 0 e 18.5 GPa. Assim como em  $P = 0$ , os elétrons estão concentrados na região dos átomos de Fe, K, Na e Si. Os átomos de O perdem elétrons na maioria das interações. Além disso, observa-se



alterações na configuração espacial dos átomos da estrutura.

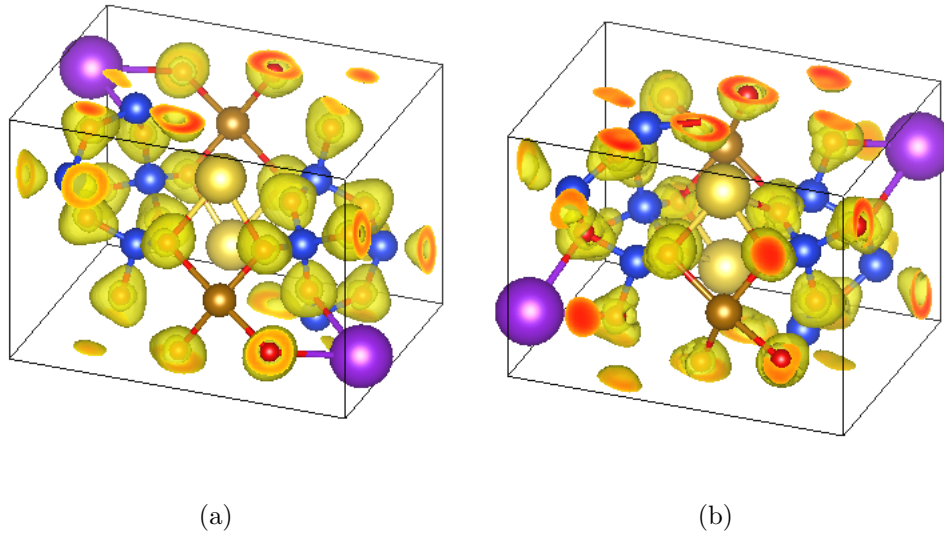


Figura 5.11: Função localização eletrônica: (a) 0.0 GPa e (b) 18.5 GPa.

Na tabela 5.4, são exibidos os comprimentos apical, equatorial e o ângulo Fe - O - Fe. Como esperado, o comprimento de ligação apical diminuiu, favorecendo o alinhamento antiferromagnético. Entretanto, o comprimento equatorial aumenta. Além disso, pelas regras de Goodenough-Kanamori-Anderson, a interação ferromagnética fraca é desfavorecida pelo aumento do ângulo, enquanto favorece a interação antiferromagnética forte, apesar de ainda estar relativamente longe do ângulo de  $180^\circ$ .

Tabela 5.4: Comparação de ligações e ângulo em 0 e 18.5 GPa.

	P=18.5 GPa	P= 0 GPa	Experimental
Comprimento de ligação equatorial Fe - O (Å)	2.186	2.109	2.070
Comprimento de ligação apical Fe - O (Å)	2.054	2.323	2.282
ângulo Fe - O - Fe (°)	105.91	100.87	99.82

A figura 5.12 mostra que não houve transição magnética no composto. Observa-se que a interação ferromagnética aumenta entre 0 e 10 GPa e decresce após este intervalo. À medida que a pressão aumenta, a interação ferromagnética é desfavorecida. No entanto, não se observa transição para o estado FM.

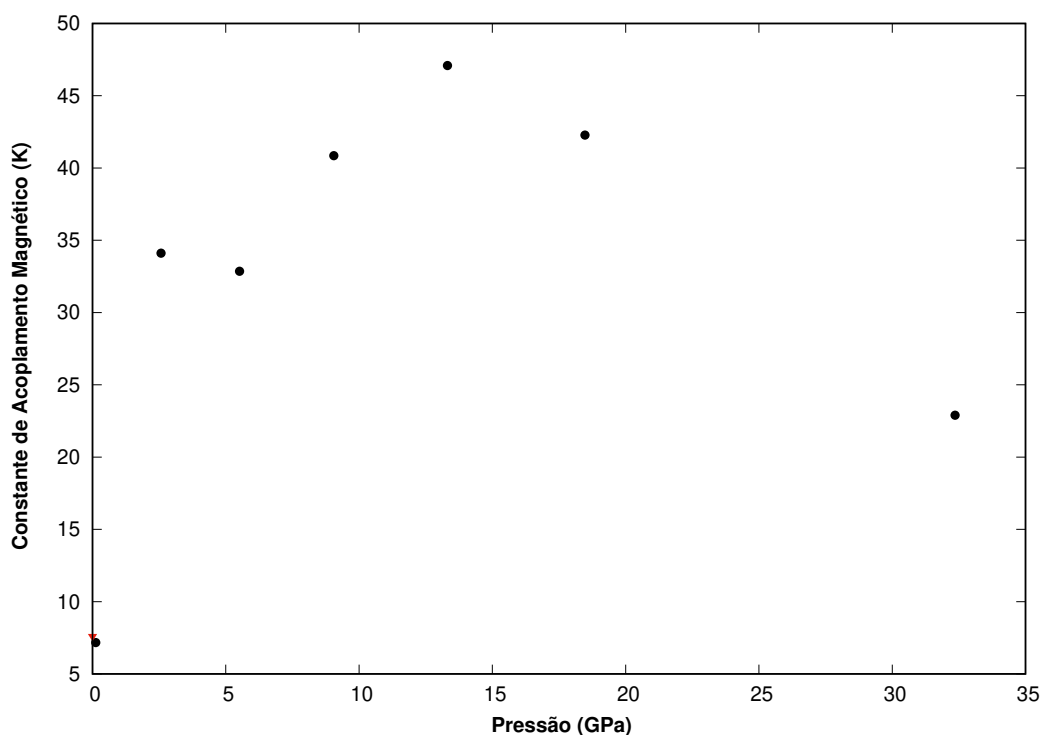


Figura 5.12: Acoplamento magnético em função da pressão.

A temperatura de emaranhamento como função da pressão é representada na figura 5.13. Por sua proporcionalidade com o acoplamento, o emaranhamento não pode ser observado experimentalmente, uma vez que o sistema está emaranhado apenas em temperaturas abaixo do 0 K.

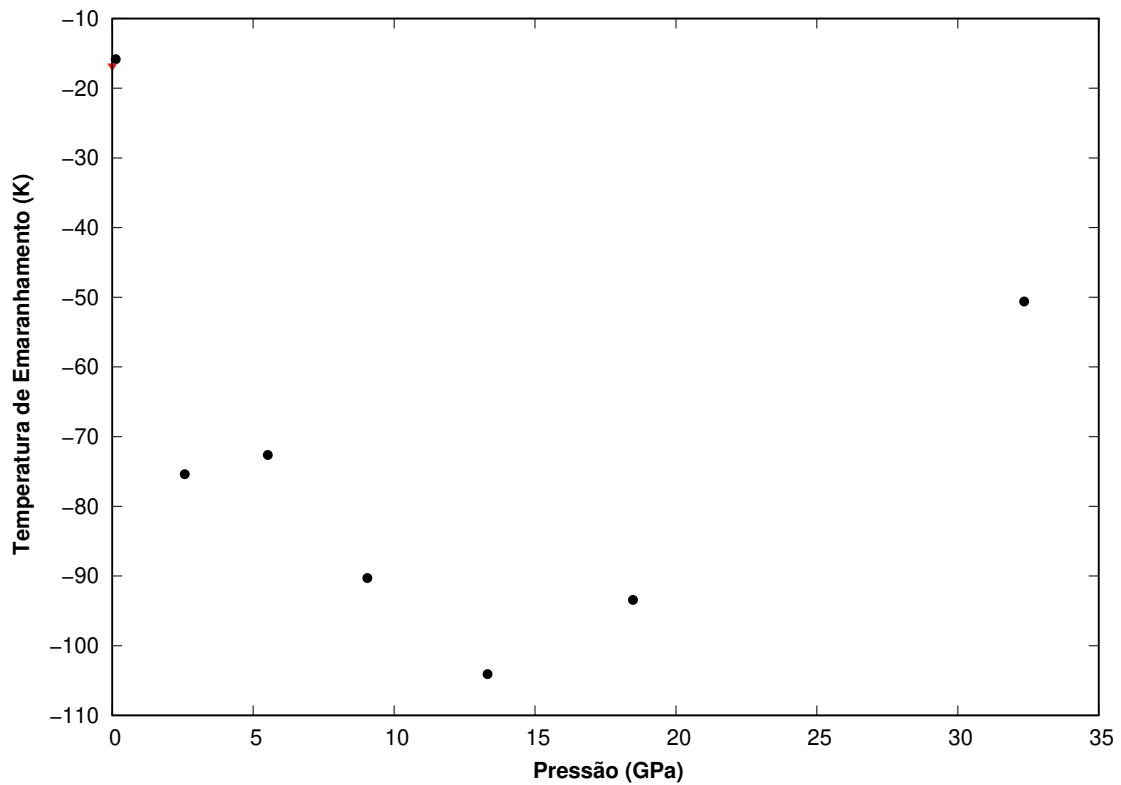


Figura 5.13: Temperatura de emaranhamento em função da pressão.

Na próxima subseção, são exposta as propriedades eletrônicas do  $\text{KNaFeSi}_4\text{O}_{10}$ .

### 5.3.2 Propriedades eletrônicas

Nesta seção, são apresentados os resultados da investigação para a densidade de carga e densidade de estados para a pressão de 18.5 GPa.

A densidades de carga ao redor os átomos permanece a mesma da pressão nula, como é notado na figura 5.14.

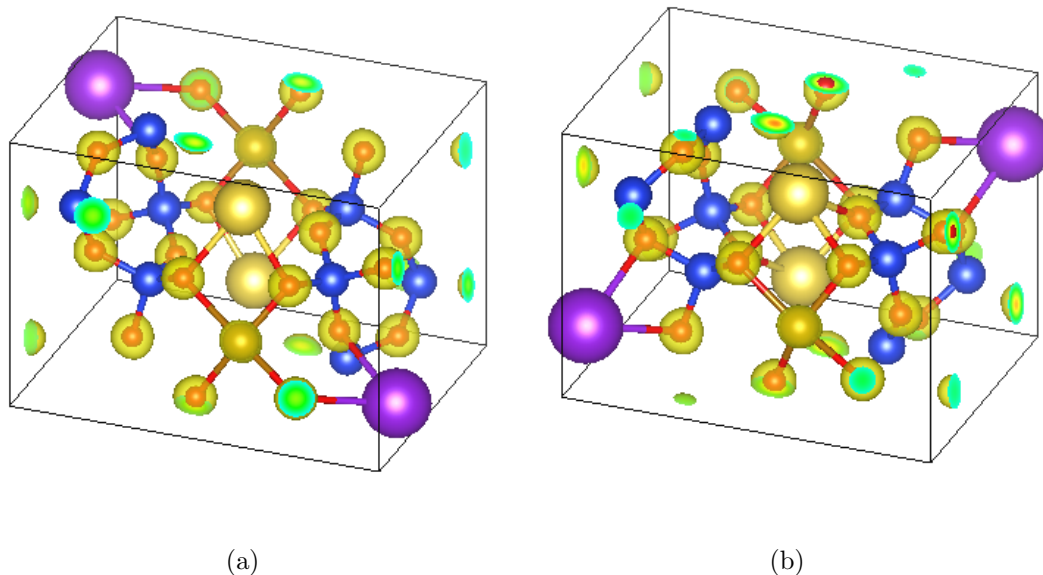
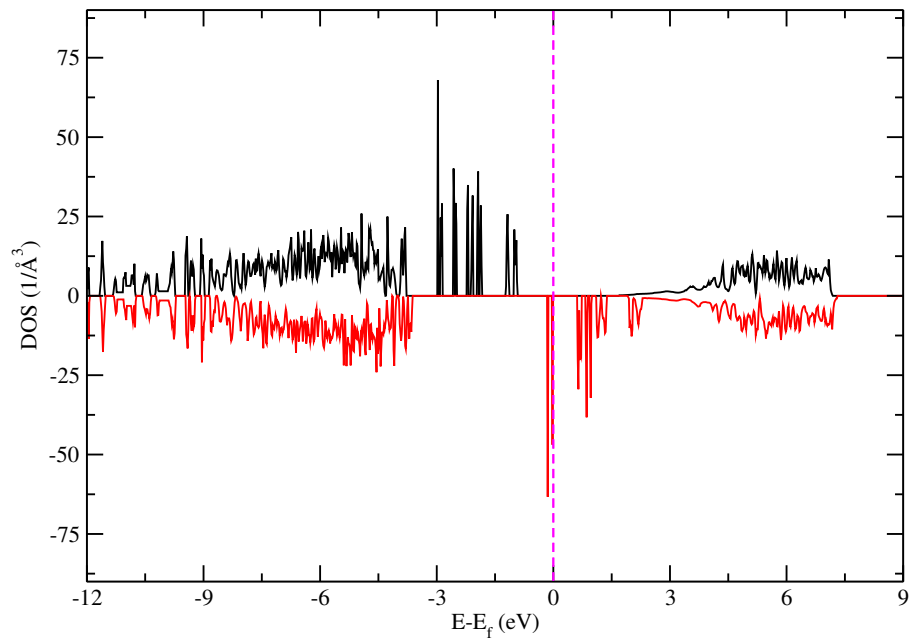
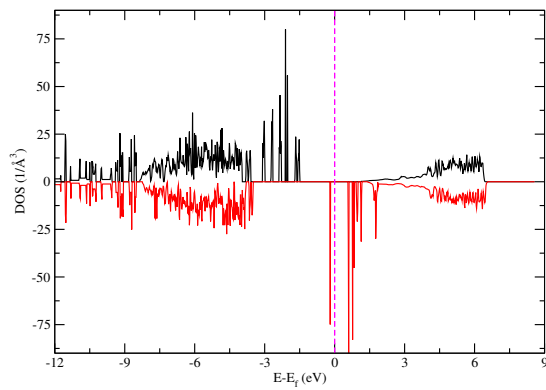


Figura 5.14: Densidade de carga: (a) 0 GPa e (b) 18.5 GPa

A figura 5.15 representa a densidade de estados à pressão 18.5 GPa na configuração FM. A energia de gap é 0.63 eV, ou seja, o material continua sendo semicondutor. No entanto, é possível observar que estados mais energéticos tornaram-se ocupados, e o gap de energia diminuiu.



(a)

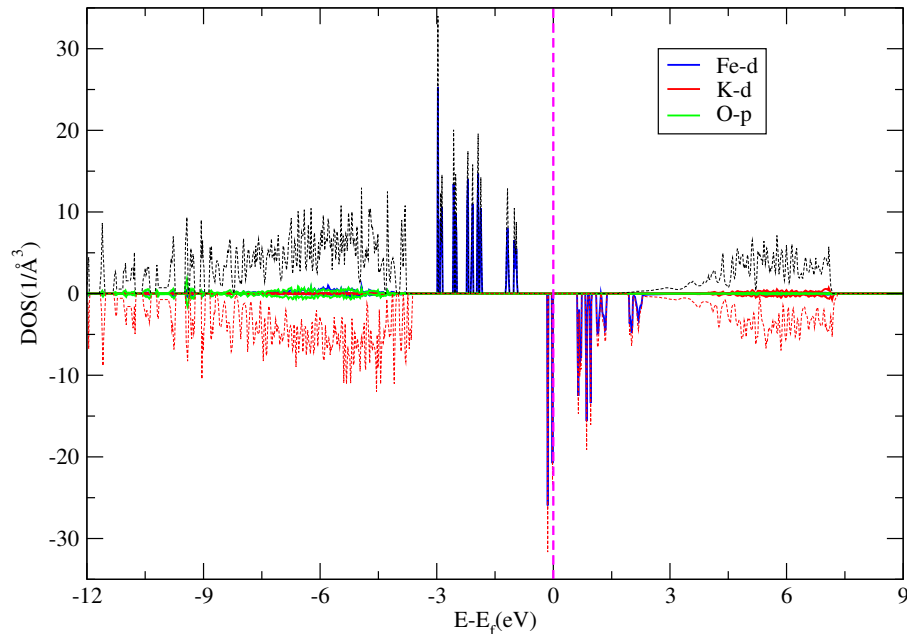


(b)

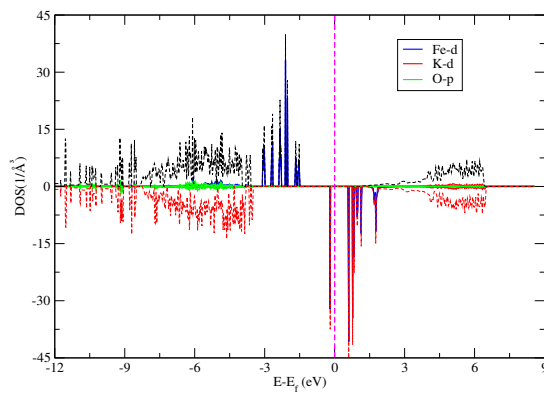
Figura 5.15: Densidade de estado do estado ferromagnético: (a) 18.5 GPa e (b) 0.0 GPa.

A figura 5.16 mostra que os elétrons do orbital d, que estão abaixo da energia de

Fermi, migraram para estados mais energéticos. Entretanto, os orbitais tipo p não sentiram tanto a influência da aplicação de pressão.



(a)



(b)

Figura 5.16: Densidade de estado projetada no estado ferromagnético: (a) 18.5 e (b) 0.0 GPa.

Na próxima seção, são apresentados os resultados das propriedades magnéticas e eletrônicas do último magneto, o  $\text{KNaMnSi}_4\text{O}_{10}$ .

## 5.4 Manaksite ( $\text{KNaMnSi}_4\text{O}_{10}$ )

Nesta seção, são exibidas as mudanças que ocorrem nas propriedades magnéticas e eletrônicas da manaksite sob a influência de pressão hidrostática. As propriedades investigadas são, dentre outras, o acoplamento magnético, a temperatura de emaranhamento e a densidade de estados do composto. A pressão é calculada da mesma maneira que a seção anterior, usando a equação de estado de Birch-Murnaghan.

### 5.4.1 Propriedades magnéticas

Nesta subseção, são investigadas as propriedades magnéticas em termos da pressão aplicada no cristal *manaksite*. É estudado o comportamento da magnetização dos átomos de ferro, acoplamento magnético e a temperatura de emaranhamento do material. Além disso, foram comparados a delocalização, os comprimentos de ligação e ângulos para dois valores de pressão (0 e 25.8 GPa), com objetivo de investigar como tais propriedades influenciam no magnetismo do material.

Na figura 5.17, é mostrado o comportamento da magnetização nos íons de manganês. Observa-se, que mesmo com a aplicação de pressão, o spin tem pequenas variações, portanto, para os cálculos de acoplamento, o spin total do íon de manganês é  $2.5 \mu_B$ .

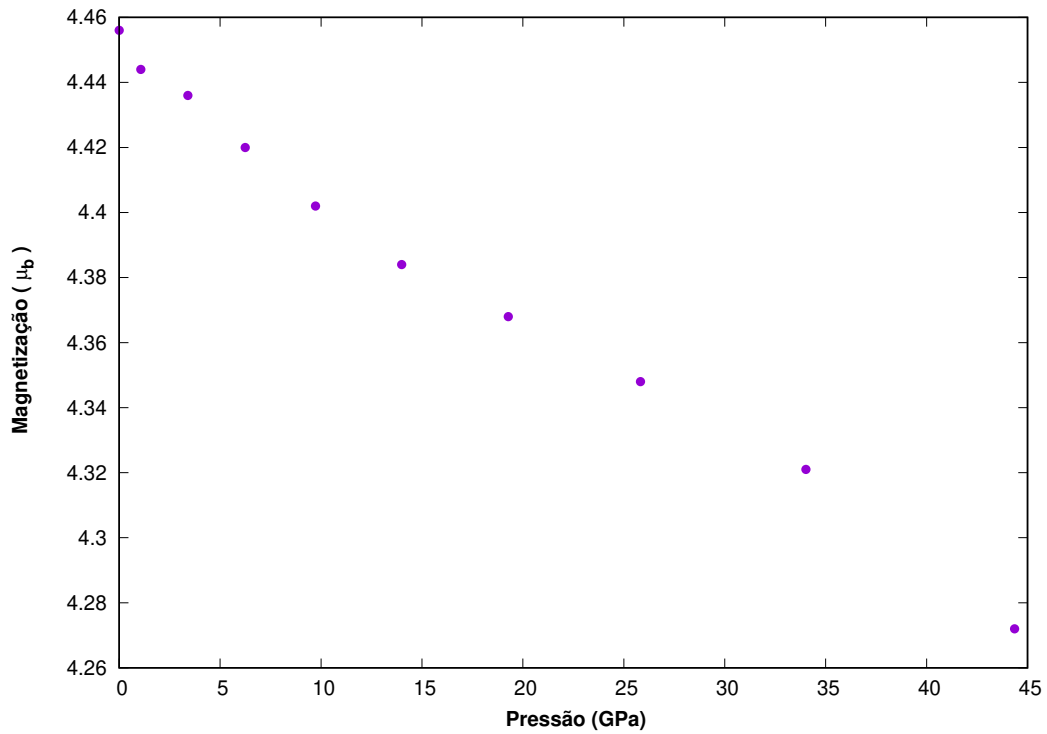


Figura 5.17: Comportamento da magnetização do íon de manganês em função da pressão.

A tabela 5.5 mostra a magnetização em cada átomo, nas pressões de 0 e 25.8 GPa. Nota-se que a delocalização de spin aumenta na vizinhança do manganês, ou seja, nos átomos de oxigênio. Ademais, verifica-se um aumento da delocalização de spin nos átomos de oxigênio das ligações equatorial e apical, portanto a sobreposição de orbitais importantes para o magnetismo foi alterada pela pressão.



Tabela 5.5: Comparação entre a magnetização em 0 e 25.8 GPa.

	Magnetização no equilíbrio ( $\mu_b$ )	Magnetização sob pressão (25.8 GPa)( $\mu_b$ )
Mn	4.456	4.368
Si	0.006	0.005
Si	-0.003	-0.002
Si	0.005	0.008
Si	-0.005	-0.005
K	0.001	0.001
Na	0.001	0.001
O	0.036	0.044
O	-0.018	-0.011
O	0.001	0.002
O	0.000	-0.001
O	0.000	0.005
O	0.031	0.039
O	0.002	0.002
O	0.000	0.000
O	0.000	0.001
O	0.030	0.043

Na figura 5.18, é apresentada a função localização em 0 e 25.8 GPa. Assim como para pressão nula, os elétrons estão concentrados na região dos átomos de Mn, K, Na e Si. Já os átomos de O perdem elétrons na maioria das interações. Além disso, observam-se alterações na configuração espacial dos átomos da estrutura.

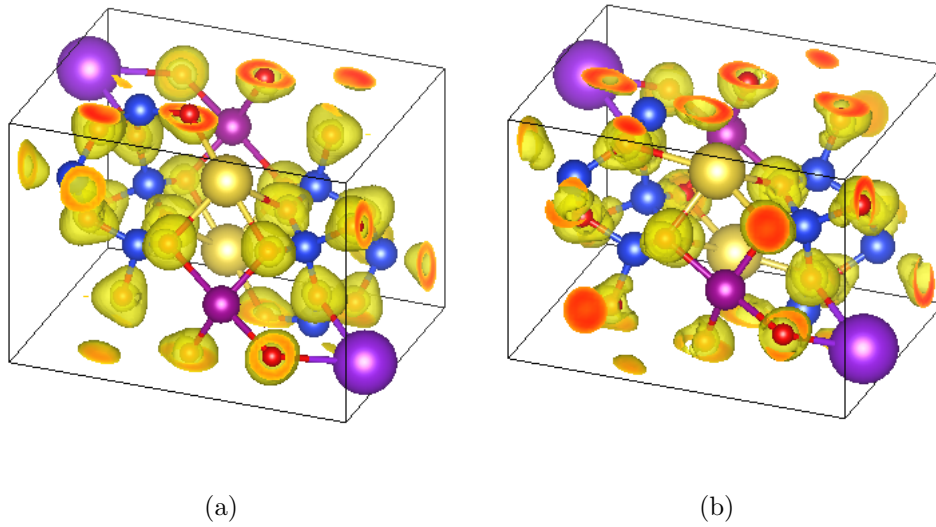


Figura 5.18: Função localização eletrônica: (a) 0.0 GPa e (b) 25.8 GPa.

Na tabela 5.6, são exibidos os comprimentos apical, equatorial e o ângulo Mn - O - Mn. Como esperado, os comprimentos de ligação diminuíram, favorecendo ainda mais o alinhamento antiferromagnético. Além disso, pelas regras de Goodenough-Kanamori-Anderson, a interação ferromagnética fraca é desfavorecida pelo aumento do ângulo, enquanto favorece a interação antiferromagnética forte, apesar de ainda estar relativamente longe do ângulo de 180 ( $^{\circ}$ ).

Tabela 5.6: Comparação de ligações e ângulo em 0 e 25.8 GPa.

	P= 25.8 GPa	P= 0 GPa	Experimental
Comprimento de ligação equatorial Mn - O ( $\text{\AA}$ )	2.128	2.138	2.122
Comprimento de ligação apical Mn - O ( $\text{\AA}$ )	2.059	2.372	2.296
Angulo Mn - O - Mn ( $^{\circ}$ )	102.63	98.62	97.88

A figura 5.19 mostra que não houve transição magnética no composto. Observa-se

que a interação antiferromagnética aumenta com a aplicação de pressão, tornando o material mais antiferromagnético.

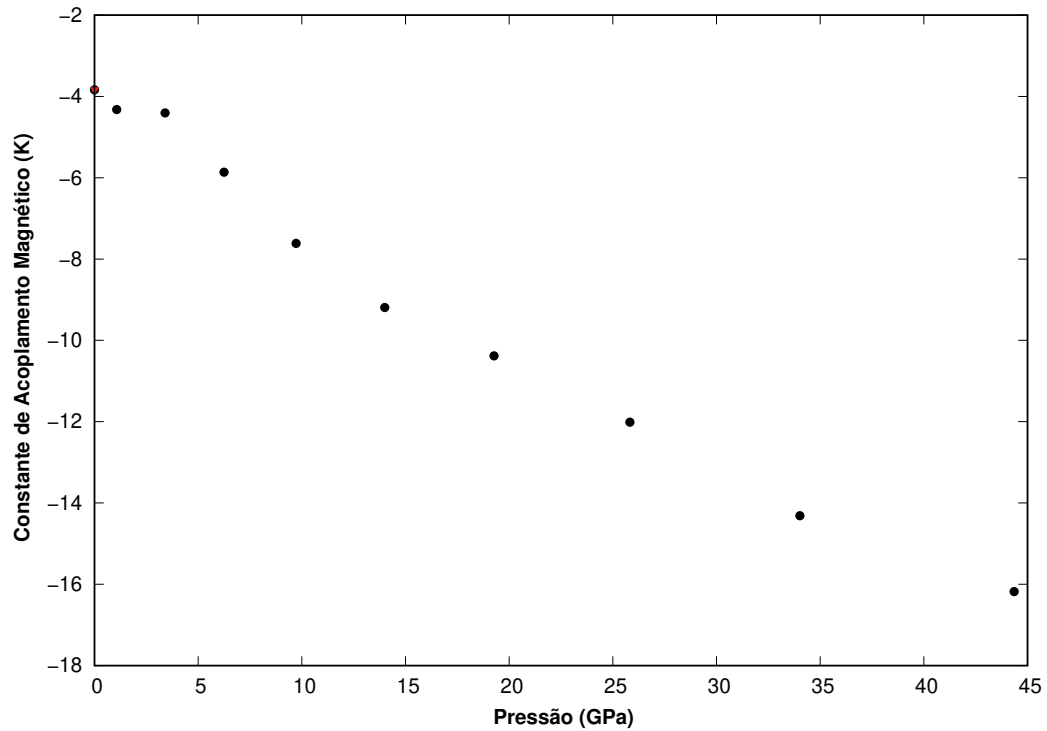


Figura 5.19: Acoplamento magnético em função da pressão.

A temperatura de emaranhamento como função da pressão é representada na figura 5.20. Por sua proporcionalidade com o acoplamento, seu valor é positivo, e à medida que a pressão aumenta, a temperatura de emaranhamento também aumenta. Portanto, a aplicação da pressão torna o sistema mais emaranhado.

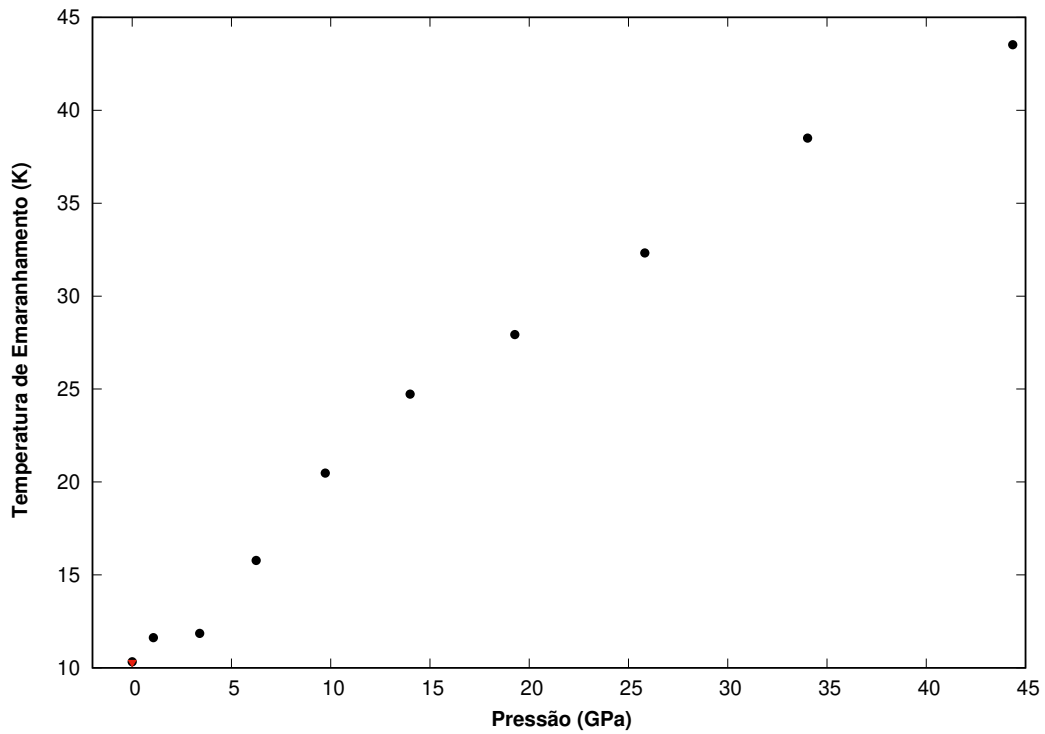


Figura 5.20: Temperatura de emaranhamento em função da pressão.

Na próxima subseção, são exposta as propriedades eletrônicas do ( $\text{KNaMnSi}_4\text{O}_{10}$ ).

### 5.4.2 Propriedades eletrônicas

Nesta seção, são apresentados os resultados da investigação para a densidade de carga e densidade de estados para a pressão de 25.8 GPa.

A densidades de carga ao redor dos átomos tem o mesmo comportamento quando o sistema não está submetido à pressão, exceto nos átomos de manganês, como é mostrado na figura 5.21. Isto demonstra que os elétrons pertencentes ao manganês, quando este átomo está isolado, aproximam-se da região dos oxigênios ao aumentar a pressão sobre o cristal.

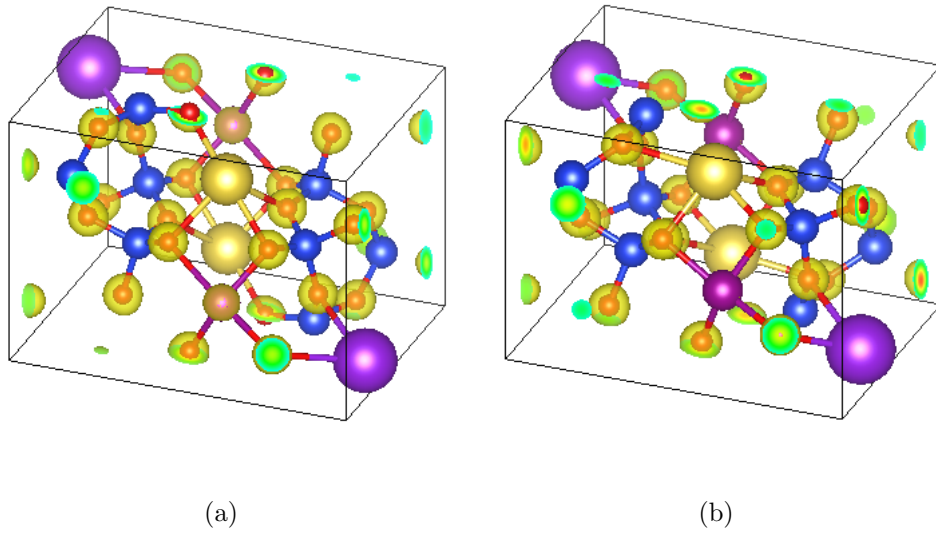
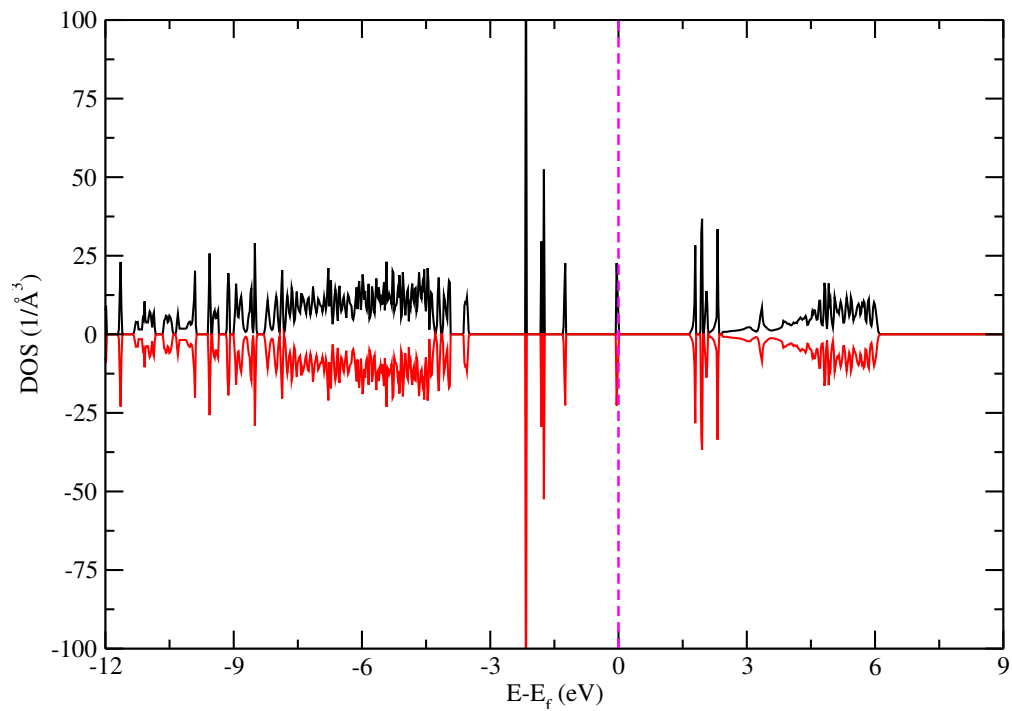
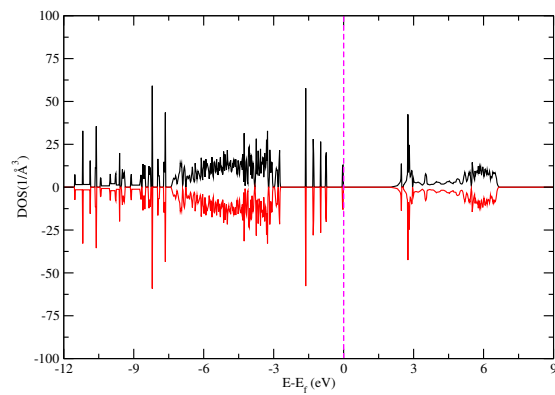


Figura 5.21: Densidade de carga: (a) 0 GPa e (b) 25.8 GPa.

Com relação à densidade de estados ( figura 5.22), nota-se que o gap de energia diminui com o aumento da pressão, no entanto o material continua semicondutor. Se comparado com a fenaksite, a aplicação de pressão não provoca mudanças tão significativas no gap.



(a)

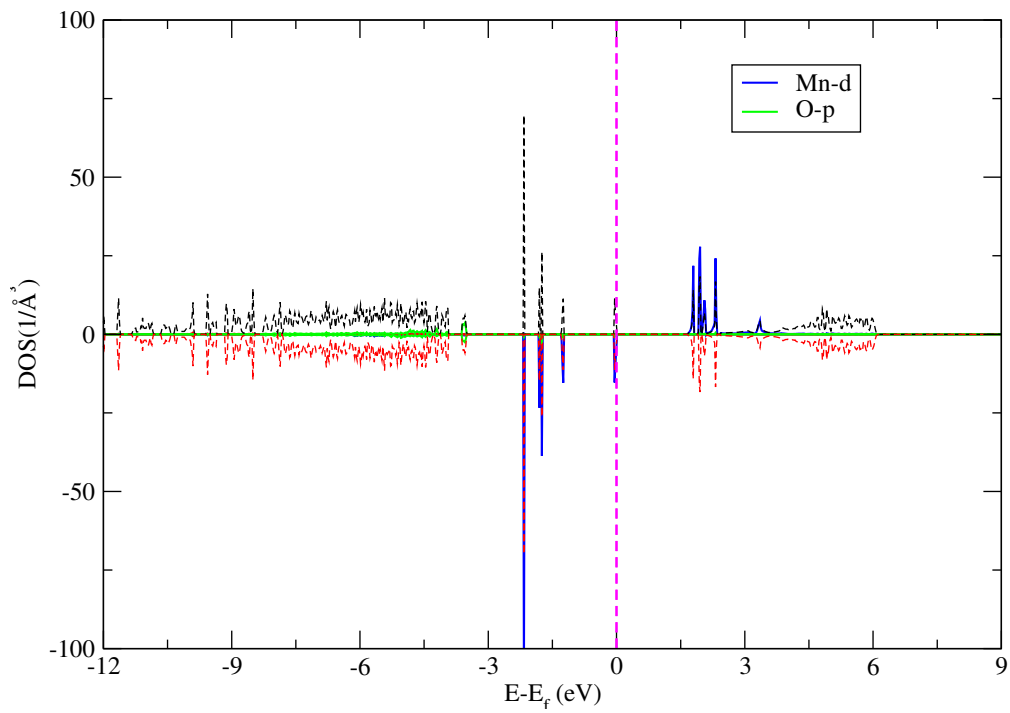


(b)

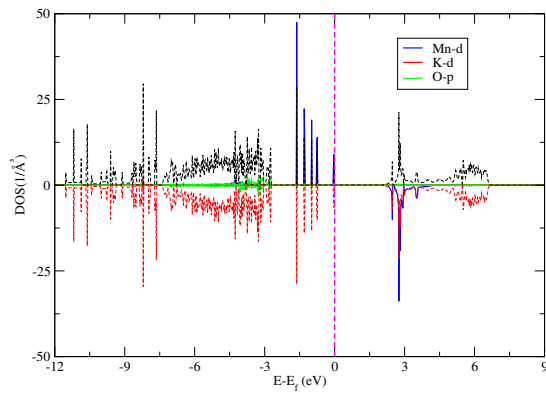
Figura 5.22: Densidade de estado do estado antiferromagnético: (a) 25.8 e (b) 0.0 GPa.

A densidade de estado projetada de 25.8 GPa tem os estados d mais próximos a

energia de Fermi que o sistema em  $P=0$  GPa, ver figura 5.23. Os elétrons do orbital d abaixo da energia de Fermi migraram para estados mais energéticos, e os orbitais 3p sentiram pouco a influência da pressão.



(a)



(b)

Figura 5.23: Densidade de estado projetada no estado antiferromagnético: (a) 25.8 GPa e (b) 0.0 GPa.



# Capítulo 6

## Conclusão

Neste trabalho, foram investigadas as propriedades estruturais, magnéticas e eletrônicas de 3 magnetos moleculares de fórmula estrutural  $\text{KNaMSi}_4\text{O}_{10}$  (M= Cu, Fe, Mn) através da teoria do funcional da densidade.

As propriedades estruturais obtidas estão em acordo com os resultados experimentais, com erros inferiores a 2% nos parâmetros de rede. Além disso, foram obtidas propriedades ainda não descritas na literatura, tanto do ponto de vista teórico quanto experimental, dentre elas, a derivada do bulk modulus e bulk modulus da fenaksite e manaksite. Os bulk modulus da litidionite, fenaksite e manaksite são, na ordem, 51.25, 53.25 e 46.70 GPa, e os sistemas em configuração AFM tem bulk modulus menores que o sistema FM. Os gaps de energia mostram que os materiais são semicondutores, nos casos da manaksite e fenaksite, e condutor para a litidionite. Além do mais, os nossos cálculos de acoplamento mostram que a litidionite e a manaksite são compostos antiferromagnéticos, enquanto a fenaksite é um sistema ferromagnético, concordando, portanto, com os dados experimentais. Apesar disso, os compostos de cobre e ferro possuem erros relativos ao experimental em torno de 20%.

Ao aplicar pressão sobre os sistemas, foram estudadas as propriedades magnéticas

e estruturais dos magnetos. Em materiais da mesma classe que a litidionite, o magnetismo está ligado fortemente com o ângulo de ligação Cu - O - Cu ( Pressão constante), neste trabalho mostramos que a aplicação de pressão aumentou este ângulo, e portanto o magnetismo do material. Além disso, observou-se que o material possui duas transições magnéticas ( em 8 e 12 GPa aproximadamente), e portanto a temperatura de emaranhamento do material oscila entre valores acima e abaixo do 0 K. Na fenaksite, não foi observada transições magnéticas até pressões em torno 33 GPa de e as temperaturas de emaranhamentos estão sempre abaixo do 0 K. A constante de acoplamento da manaksite aumentou seu valor absoluto e de uma maneira relativamente linear, assim como a temperatura de emaranhamento, que sempre positiva, aumentou com a aplicação da pressão. O gap de energia na litidionite não foi alterado, os gaps da fenaksite e manaksite saíram, respectivamente de no equilíbrio, para .

Como perspectiva, pretende-se calcular a densidade de estados utilizando o termo de troca e correlação GGA+U, pois estes descrevem o melhor o gap de energia. Com respeito aos acoplamentos, o método GGA+U também pode melhorar os resultados encontrados. Além do mais, existem outras propriedades relacionadas com a correlação que podem ser calculadas, tal como a coerência e discórdia quântica.

# Referências Bibliográficas

- [1] O. Kahn *Molecular Magnetism*, VCH, New York, 2010.
- [2] M. Reis *Fundamentals of Magnetism-1<sup>st</sup>*, Elsevier, 2013.
- [3] Burns, Gerald. Solid state physics. San Diego ; Boston: Academic, c1985-1990. 810 p. ISBN 0121460703 (enc.)..
- [4] Christman, J. Richard. Fundamentals of solid state physics. New York: John Wiley & Sons (Asia), c1988. ix, 518p. ISBN 0471633585 (broch.)..
- [5] Alves, A. S. *Estudos de Magnetos Moleculares Através de Cálculos de Primeiros Princípios*, Tese de Doutorado, Instituto de Física, Universidade Federal Fluminense, 2011.
- [6] B. Goodenough J., Magnetism and the Chemical Bond, Interscience publishers 165-172 (1963).
- [7] Wiesniak M., Vedral V. and Brukner C. Entanglement temperature in molecular magnets composed of S-spin dimers. *New J.Phys.*, 7 (2005) 258.
- [8] D. O. Soares-Pinto et al. Entanglement temperature in molecular magnets composed of S-spin dimers. *EPL*, 87 (2009) 40008.
- [9] M. Reis, A. M. dos Santos *Magnetismo Molecular*, Editora Livraria da Física, São Paulo, 2010.

- [10] Cruz, C. S.; Soares-Pinto, D. O. ; Brandão, P. ; dos Santos, A. M. ; Reis, M.S. . Carboxylate-based molecular magnet: One path toward achieving stable quantum correlations at room temperature. *Europhysics Letters (Print)*, v. 113, p. 40004, 2016.
- [11] C. A. Perottoni e J. A. H. Jordana, Artigo de Revisão Física de Altas Pressões e a Câmara de Bigornas de Diamante, *Rev. Bras. Ens. Fís* **17**, 2004.
- [12] Coutinho, Kaline II. Morgon, Nelson H. *Métodos de química teórica e modelagem molecular*, Editora Livraria da Física, São Paulo, 2007.
- [13] P. Hohenbrg and W. Kohn, Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, **136**, B864, 1964.
- [14] W. Kohn and L. J. Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.* **140**, A1133, 1965.
- [15] Vianna, J. D. M; Canuto, S.; and Fazzio, A. *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos*, Editora Livraria da Física, São Paulo, 2004.
- [16] Giuliani F. G, Vignale G. *Quantum Theory of Electron Liquid*, Cambridge, 2005.
- [17] <http://www.physics.metu.edu.tr/hande/teaching/741-lectures/lecture-06.pdf>. Acesso em 19 de abril de 2019.
- [18] Zeller, R. , Spin-Polarized DFT Calculations and Magnetism. <http://juser.fz-juelich.de/record/54009/files/FZJ-2014-02225.pdf>. Acesso em 22 de abril de 2019.
- [19] J. P. Perdew and A. Zunger, Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems, *Phys. Rev. B* **23**, 5048, 1981.

- [20] Vosko, Wilk and, Nusair, Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. *CAN. J. PHYS.* Vol. 58, 1200, 1980.
- [21] John P. Perdew and Yue Wang (1992), Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Phys. Rev. B.* **45**, 13244, 1992.
- [22] J. P. Perdew and Wang Yue, Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation. *Phys. Rev. B* **33**, 88001, 1986.
- [23] A. D. Becke, Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev. A* **38**, 3098, 1988.
- [24] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. B* **77**, 18, 1996.
- [25] J. P. Perdew, M. Ernzerhof, and K. Burke, Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, 3865 (1996). **77**, 3865, 1996.
- [26] Ashcroft, Neil W.; Mermin, N. David. Solid state physics. Fort Worth: Saunders College, c1976. 826 p.
- [27] C. Rostgaard. The Projector Augmented-wave Method, arxiv, 2009.
- [28] P.E Blochl, Projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B* **50**, 34, 1994.
- [29] G. Kresse and J. Hafner, *Phys. Rev. B* 47 , 558 (1993); *ibid.* 49 , 14 251 (1994).
- [30] G. Kresse and J. Furthmüller, *Comput. Mat. Sci.* 6 , 15 (1996).
- [31] G. Kresse and J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* 54 , 11 169 (1996).

- [32] [www.vasp.at/index.php/about-vasp/59-about-vasp](http://www.vasp.at/index.php/about-vasp/59-about-vasp). Acessado em 19 de setembro de 2019.
- [33] G. Kresse, Pseudopotentials (Part II) and PAW. <https://www.vasp.at/vasp-workshop/slides/pseudopp2.pdf>. Acessado em 19 de setembro de 2019.
- [34] G. Kresse and D. Joubert, *Phys. Rev.* 59 , 1758 (1999).
- [35] Martin Pozas, J.M; Rossi, G; Tazzoli, V. Re-examination and Crystal Structure Analysis of Litidionite. *American Mineralogist*, vol 60, 471-474 (1975).
- [36] P. Brandão, J. Rocha, M. S. Reis, A. M. dos Santos, R. Jin, Magnetic properties of  $\text{KNaMSi}_4\text{O}_{10}$  compounds ( $M = \text{Mn, Fe, Cu}$ ). *J. Sol. State Chem.* 182, 253 (2009).
- [37] Krivovichev, S.V (Ed.)C; *Minerals as Advanced Materials*. Springer, 2008 (153-156).
- [38] V. P. Golovachev, Yu. N. Drozdov, È. A. Kuz'min, N. V. Belov, Crystalline structure of fenaksite  $\text{FeNaK}[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{KNaFe}[\text{Si}_4\text{O}_{10}])$ , *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 1970, Volume 194, Number 4, 818-820.
- [39] Hefter, J.; Kenney , M. E. Synthesis of the Tube Silicate Litidionite<sup>1-3</sup> and Structural Relationships between It and Some Other Silicates. *Inorg. Chem.* 1982, 21 (2810-2816).
- [40] L. Ben-Qiong Liu, W. Lian-Ao, *et al.* Quantum correlations in bulk properties of solids obtained from neutron scattering. Arxiv, 2014.
- [41] C. Cruz, Á. S. Alves, R. N. Santos, D.O. Soares-Pinto, J. C. O. de Jesus, J. S. de Almeida, M. S. Reis. Influence of the external pressure on the quantum correlations of molecular magnets.

- [42] J. Hafner, Ab-Initio Simulations of Materials Using VASP: Density-Functional Theory and Beyond. Wiley InterScience, 2008.
- [43] SM Aldoshin, EB Fel'dman, and MA Yurishchev. Quantum entanglement and quantum discord in magnetoactive materials (review article). *Low TemperaturePhysics*, 40(1):3-16, 2014.