



Universidade Federal do Pará  
Instituto de Ciências Exatas e Naturais  
Programa de Pós-Graduação em Física

## **Propriedades magnéticas de nanoestruturas adsorvidas em superfícies metálicas**

Manoel Maria Bezerra Neto  
Orientadora: Dra. Ângela Burlamaqui Klautau

Belém-Pará

2011



Universidade Federal do Pará  
Instituto de Ciências Exatas e Naturais  
Programa de Pós-Graduação em Física

**Propriedades magnéticas de nanoestruturas  
adsorvidas em superfícies metálicas**

Dissertação de Mestrado

Manoel Maria Bezerra Neto  
Orientadora: Dra. Ângela Burlamaqui Klautau

Belém-Pará

2011

# Propriedades magnéticas de nanoestruturas adsorvidas em superfícies metálicas

Manoel Maria Bezerra Neto

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Pará (PPGF-UFGPA) como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Ciências (Física).

Orientadora: Dra. Ângela Burlamaqui Klautau

Banca Examinadora

---

Dra. Ângela Burlamaqui Klautau (UFGPA - Orientadora)

---

Dr. Roberto Bechara Muniz (*Instituto de Física - Universidade Federal Fluminense (IF-UFG)*)

---

Dr. Cláudio Remédios (UFGPA)

Belém-Pará

2011

# Resumo

Neste trabalho, utilizamos o método de primeiros princípios RS-LMTO-ASA (*Real Space - Linear Muffin-Tin Orbital - Atomic Sphere Approximation*) baseado na Teoria do Funcional da Densidade (DFT - *Density Functional Theory*) e implementado para o cálculo de estruturas magnéticas não-colineares, para investigar as propriedades magnéticas de nanoestruturas adsorvidas em superfícies metálicas. Consideramos aglomerados com diferentes geometrias e tamanhos como *adátomos*, dímeros, trímeros, nanofios e nanoestruturas de geometria triangular de Fe, Fe-Co e Fe-Pt adsorvidos sobre a superfície de Pt(111) e tratamos também nanoestruturas de Mn sobre a superfície de Ag(111). Mostramos que os nanofios de Fe-Co sobre a superfície de Pt(111) apresentam um ordenamento ferromagnético. Devido à redução do número de coordenação presente na superfície, os momentos de *spin* e orbital nos sítios de Fe e Co mostram-se elevados comparados com os respectivos valores dos momentos destes metais como *bulk*. Analisamos também como estes momentos variam em função da concentração destes elementos nos nanofios. Para os sistemas compostos por nanofios Fe-Pt adsorvidos em Pt(111), mostramos que é possível sintonizar as interações de troca entre os adátomos magnéticos Fe através da introdução de um diferente número de átomos Pt para ligá-los. Por exemplo, a interação de troca entre os adátomos de Fe pode ser consideravelmente aumentada pela introdução de cadeias de Pt que os conectem e tanto configurações ferromagnéticas, antiferromagnéticas ou não-colineares entre os adátomos de Fe podem ser estabilizadas, dependendo da espessura do espaçador Pt. Para os aglomerados Mn sobre a Ag(111) mostramos que a interação de troca entre os sítios de Mn depende não somente da distância entre os átomos, mas também do número de coordenação de cada sítio. Desta forma, verificamos um magnetismo não-colinear nestas nanoestruturas causado tanto por frustração geométrica, quanto pela competição de interações de curto e longo alcance. Nossos resultados estão em boa concordância com os resultados experimentais da literatura e com os resultados teóricos obtidos por outros métodos, quando existentes.

# *Abstract*

We use the first principles RS-LMTO-ASA (*Real Space - Linear Muffin-Tin Orbital - Atomic Sphere Approximation*) method, based on the Density Functional Theory and implemented to calculate non-collinear magnetic structures, to investigate the magnetic properties of nanostructures adsorbed on metallic surfaces. We have considered different geometries and sizes such as adatoms, dimers, trimers, nanowires, and nanostructures with triangular geometry of Fe, Fe-Co and Fe-Pt on Pt(111), as well as Mn nanostructures on Ag(111) surface. The Fe-Co nanowires adsorbed on Pt(111) are found to order ferromagnetically regardless of the nanowire size. We find enhanced *spin* and orbital moments at Fe and Co sites compared to what is found in *bulk*, which is attributed to the reduced coordination number presented at the surface. We also analyzed how these moments vary as a function of the concentration of these elements at the nanowires. For systems composed by Fe-Pt nanowires adsorbed on Pt(111), our results show that it is possible to tune the exchange interaction between magnetic adatoms (Fe) by introducing a different number of Pt atoms to link them. For instance, the exchange interaction between Fe adatoms can be considerably increased by introducing Pt chains to link them. Moreover, either a ferromagnetic or an antiferromagnetic configuration between magnetic adatoms (Fe) can be stabilized depending on the Pt spacer thickness. Furthermore, even a non-collinear magnetic ordering can be obtained tuned by Pt-mediated atoms. For Mn clusters on Ag(111), the exchange interactions between Mn sites depend not only on the distance between the atoms, but also on the coordination number of each site. Therefore, the non-collinear ordering in these nanostructures is caused not only if antiferromagnetism is frustrated by the cluster geometry, but also by the competition between short and long range exchange interactions. The results obtained are in general in good agreement with experiment and other calculations, when available in the literature.

*“Aos meus pais,  
João Batista e Adelina. ”*

*“Se eu vi mais longe, foi por estar  
de pé sobre ombros de gigantes”.*

*Isaac Newton*

# Agradecimentos

À Dra. Ângela Klautau o meu muito obrigado, por sua competência e sua excelente orientação. Por sua paciência e disposição, sempre compreensiva e dedicada, e acima de tudo, agradeço pela confiança depositada em mim e no meu trabalho, serei sempre agradecido.

Agradeço a toda a minha família, de maneira especial aos meus pais João e Adelina pelos ensinamentos de vida, dos quais sigo até hoje, obrigado pelo aconchego nas horas difíceis e seus conselhos nos momentos de tribulações. Aos meus queridos irmãos Allan, Laiane e Laiara, a todos os meus tios e primos. Obrigado aos professores e principalmente a todos os meus grandes amigos do prédio de Física pesquisa.

Agradeço a VALE e a Fapespa pelo apoio financeiro e ao CENAPAD-SP pelo apoio computacional. Agradeço também a UFPA, Capes e CNPq.



# Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>9</b>
<b>2</b>	<b>O Método RS-LMTO-ASA</b>	<b>12</b>
2.1	Introdução . . . . .	12
2.2	Teoria do Funcional da Densidade - DFT . . . . .	13
2.2.1	Aproximação de Densidade Local (LDA - <i>Local Density Approximation</i> ) . . . . .	14
2.2.2	Sistemas spin polarizados . . . . .	15
2.2.3	Acoplamento spin-órbita . . . . .	16
2.3	O Método RS-LMTO-ASA . . . . .	16
2.3.1	Considerações gerais . . . . .	16
2.3.2	Processo autoconsistente generalizado no RS-LMTO-ASA . . . . .	18
2.3.3	Processo autoconsistente para superfícies metálicas . . . . .	25
2.3.4	Processo autoconsistente para um defeito isolado em superfícies metálicas . . . . .	27
2.3.5	Acoplamento de troca ( $J_{ij}$ ) via o método RS-LMTO-ASA . . . . .	30
2.3.6	Magnetismo Não-Colinear . . . . .	31
<b>3</b>	<b>Resultados e Discussões</b>	<b>33</b>
3.1	Estrutura eletrônica da Pt <i>bulk</i> e da superfície de Pt(111) . . . . .	33
3.1.1	Estrutura eletrônica da Pt <i>bulk</i> . . . . .	33
3.1.2	Estrutura eletrônica da superfície de Pt(111) . . . . .	35
3.2	Nanofios de Fe-Co adsorvidos sobre a Pt(111) . . . . .	36
3.3	Nanofios de Fe-Pt adsorvidos sobre a Pt(111) . . . . .	41
3.4	Nanoestruturas $Fe_4Pt_n$ adsorvidas em Pt(111) . . . . .	50
3.4.1	Nanoestrutura $Fe_4Pt_2$ adsorvida em Pt(111) . . . . .	50
3.4.2	Nanoestrutura $Fe_4Pt_4$ adsorvida em Pt(111) . . . . .	52
3.5	Nanofios de Fe adsorvidos em Pt(111) . . . . .	55
3.6	Nanofios de Fe ligados por nanofios de Pt adsorvidos em Pt(111) . . . . .	58
3.7	Sistema triangular Fe-Pt adsorvido em Pt(111) . . . . .	63

3.8	Nanoestruturas de Mn adsorvidas sobre a superfície de Ag(111) . . . . .	66
3.8.1	Estrutura eletrônica da Ag <i>bulk</i> e da superfície de Ag(111) . . . . .	66
3.8.2	Trímeros (linear e triangular) de Mn adsorvidos sobre a Ag(111) . . . . .	68
3.8.3	Disco hexagonal de Mn (com 7 átomos) adsorvido sobre a Ag(111) . . . . .	73
3.8.4	Nanoestrutura na forma de cruz (com 6 átomos de Mn) adsorvida sobre a Ag(111) . . . . .	76
<b>4</b>	<b>Conclusões</b>	<b>79</b>
<b>A</b>	<b>Formalismo LMTO-ASA</b>	<b>81</b>
A.1	Introdução . . . . .	81
A.2	O problema de autovalores . . . . .	81
A.3	Desenvolvimento do Formalismo LMTO-ASA na Base Canônica . . . . .	82
A.4	Base Genérica . . . . .	88
A.5	Base <i>tight-binding</i> - Base mais localizada . . . . .	89
A.6	Base ortogonal . . . . .	90
A.7	Representação ortogonal da matriz Hamiltoniana como função de parâmetros da representação <i>tight-binding</i> . . . . .	91
<b>B</b>	<b>O Método de Recorrência e o terminador de Beer-Pettifor</b>	<b>93</b>

# Capítulo 1

## Introdução

O comportamento magnético de materiais nanoestruturados adsorvidos em superfícies metálicas tem sido intensamente estudado, tanto experimentalmente quanto teoricamente. Tais pesquisas têm sido impulsionadas pelas potenciais aplicações tecnológicas destes nanomateriais na área de desenvolvimento de mídias magnéticas com alta densidade de armazenamento de dados, pela busca do entendimento das questões fundamentais relacionadas a física de nanomateriais magnéticos e também pelo crescente aprimoramento de métodos e técnicas experimentais que tem possibilitado a manipulação destes sistemas e a investigação de suas propriedades magnéticas. Dentre estas técnicas destacamos: (i) SP-STM (*Spin-Polarized - Scanning Tunneling Microscope*) [1–10] que é uma aplicação particular do STM [11, 12], onde além de determinar um mapeamento topológico de superfícies em escala atômica, pode fornecer informações detalhadas da estrutura magnética nesta escala atômica [3–9], incluindo a possibilidade de se distinguir experimentalmente estruturas de spin colineares e não-colineares [9, 10, 13], e de investigar quantitativamente as interações magnéticas de adátomos e nanoestruturas adsorvidos em superfícies [3, 4, 14]; (ii) AFM (*Atomic Force Microscope*) [15] técnica que possibilita a manipulação e posicionamento de átomos individuais; (iii) XMCD (*X-Ray Magnetic Circular Dichroism*) [16] que apresenta sensibilidade suficiente para investigar sistemas compostos por adátomos [12] e cadeias atômicas [16, 17], e a partir destes dados obtidos por XMCD e a utilização das chamadas regras de soma [18] é possível também determinar os momentos magnéticos de spin e orbitais dos átomos que compõe as nanoestruturas, além dos valores de energia de anisotropia magnética (MAE - *Magnetic Anisotropy Energy*) [19]; (iv) STS (*Scanning Tunneling Spectroscopy*) e ITS (*Inelastic Tunneling Spectroscopy*) técnicas que somadas ao STM de baixas temperaturas e em ultra-alto vácuo permitem determinar o acoplamento magnético, a anisotropia magnética e a dinâmica de spin de átomos, dímeros e trímeros adsorvidos em superfícies metálicas [14, 16].

Estas atuais capacidades experimentais de manipulação, caracterização e determinação de pro-

priedades magnéticas de materiais em escala atômica adsorvidos em superfícies metálicas motivaram esta dissertação. Nosso estudo focalizou-se no estudo teórico de propriedades magnéticas de nanomateriais compostos por diferentes elementos químicos, com diferentes tamanhos e formatos, adsorvidos em superfícies metálicas. Utilizamos um método baseado na teoria do funcional da densidade (DFT - *Density Functional Theory*) [20–22], que atualmente é a teoria mais eficaz e mais utilizada para descrever as propriedades físicas de sistemas com muitos elétrons interagentes, em uma abordagem de primeiros princípios, i.e. sem parâmetros ajustáveis. Dentre os vários métodos existentes baseados na DFT, neste trabalho, usamos o método RS-LMTO-ASA (*Real Space - Linear Muffin - Tin Orbital - Atomic Sphere Approximation*) [23–25], pois este método é bastante apropriado para tratar sistemas com quebra de simetria, como aglomerados adsorvidos em superfícies metálicas, uma vez que é desenvolvido no espaço real, e, portanto, tem-se grande liberdade de escolha nos formatos e tamanhos das nanoestruturas a serem investigadas. Além disto, foi implementado no RS-LMO-ASA o tratamento do magnetismo não-colinear [25, 26], tendo-se, assim, a possibilidade de investigar estruturas magnéticas complexas e determinar as propriedades magnéticas de átomos individuais e, portanto, auxiliar na interpretação de medidas obtidas experimentalmente por técnicas como XMCD, SP-STM, etc.

Dentre os estudos particulares que nos motivaram para desenvolver o presente trabalho, destacamos o seguinte. Para sistemas constituídos por átomos de Co adsorvidos na superfície de Pt(111), trabalhos experimentais [19, 27] obtiveram elevados momentos orbitais nos sítios de Co e, conseqüentemente uma gigante MAE foi verificada, impulsionando estudos referentes a estabilidade magnética em nanoaglomerados adsorvidos em superfícies. Outra propriedade magnética que desempenha um papel importante na concepção de novos dispositivos magnéticos é a interação magnética entre os átomos que constituem estas nanoestruturas. Dependendo da magnitude e o sinal da interação de troca, as nanoestruturas podem apresentar uma configuração magnética colinear ferromagnética ou antiferromagnética, ou ainda estruturas de spin bastante complexas [2, 26, 28]. Como citado anteriormente, estudos experimentais recentes mostraram como pode-se determinar a interação magnética entre dímeros magnéticos, ou entre adátomos e nanofios magnéticos adsorvidos em superfícies [3, 4, 14, 16]. Como exemplo temos: a obtenção experimental do parâmetro de troca de  $16 \pm 1$  meV/átomo para um dímero de Fe sobre a superfície de Pt(111) [16] e a verificação quantitativa dos valores dos acoplamentos de troca e sua respectiva oscilação como função da distância entre um adátomo e um nanofio de Co sobre a Pt(111) [3, 4]. Referente a estrutura e composição de cadeias lineares adsorvidas sobre a superfície de Pt, estudos experimentais indicam que para átomos de Ni sobre a Pt(111) há uma mistura entre os sítios levando a formação de cadeias lineares compostas por ligas Ni-Pt sobre a Pt [29]. Existem também estudos experimentais das propriedades magnéticas de monocamadas formadas por ligas de Fe-Co e de Fe-Pt adsorvidos na superfície de Pt(111) [30, 31]. Apesar do avanço nas investigações experimentais, algumas questões ainda permanecem, por exemplo: (i) qual a relação existente entre o ordenamento magnético e a natureza química dos adátomos que compõe estas nanoestruturas, (ii) qual a dependência da estrutura eletrônica

das nanoestruturas e da orientação dos momentos magnéticos dos átomos que as compõe com o tamanho e formato das mesmas, assim como com o material dos substratos e a orientação cristalina das superfícies nas quais estas nanoestruturas são depositadas, (iii) como se comporta o acoplamento magnético entre átomos magnéticos separados por sítios não-magnéticos adsorvidos em superfícies metálicas, e (iv) qual a interação magnética entre nanofios sobre estas superfícies. Análises teóricas referentes a estes tópicos vêm sendo desenvolvidas [4, 16, 24–26, 28, 32, 33]. No entanto, cada aglomerado constitui um novo sistema e a estrutura eletrônica e as propriedades magnéticas modificam para os vários diferentes sistemas, tendo-se que algumas questões ainda permanecem. Desta forma, visando estudar algumas destas questões colocadas, neste trabalho, usando o método RS-LMTO-ASA, investigamos o comportamento magnético de adátomos, nanofios e também geometrias triangulares de Fe, Fe-Co e Fe-Pt adsorvidos sobre a superfície de Pt(111).

Um outro estudo que nos motivou diz respeito a trabalhos experimentais que mostram que uma monocamada de Mn sobre a superfície de Ag(111) apresenta uma estrutura magnética tipo Néel antiferromagnética de  $120^\circ$  tanto para sítios de Mn localizados em pontos fcc quanto para hcp [10]. Além disto, referente as perspectivas de utilizar sistemas de dimensões atômicas como unidades de armazenamento de dados [34–38], os candidatos mais promissores para construção de nanodispositivos magnéticos, nanoestruturas magnéticas que apresentem configurações magnéticas biestáveis ou multiestáveis, onde a diferença em energia entre os estados estáveis seja de poucos meV [39]. Estudos teóricos de dímeros de Mn sobre a Ag(001) mostram que estes sistemas apresentam multiestabilidade [34, 39]. Desta forma, nesta dissertação apresentamos um estudo da estrutura eletrônica e propriedades magnéticas de nanoestruturas de Mn sobre a superfície de Ag(111), utilizando o método RS-LMTO-ASA. Ressaltamos que o estudo de aglomerados em superfícies é um problema não trivial, comparado a monocamadas, uma vez que há uma quebra da simetria de translação em duas dimensões. Abordaremos como as diferentes interações magnéticas e simetria do sistema influenciam na configuração magnética destas nanoestruturas.

Este trabalho está organizado da seguinte forma: no capítulo 2, introduzimos as bases da teoria do funcional da densidade e descrevemos o método RS-LMTO-ASA; o capítulo 3 contém os resultados obtidos para diferentes nanoestruturas adsorvidas em superfícies metálicas, incluindo adátomos, dímeros, trímeros, nanofios e geometrias triangulares de Fe, Fe-Co e Fe-Pt sobre a superfície de Pt(111), além de um estudo do complexo magnetismo de nanoestruturas de Mn sobre o substrato Ag(111) e, por fim, no capítulo 4 apresentamos nossas conclusões.

# Capítulo 2

## O Método RS-LMTO-ASA

### 2.1 Introdução

Algumas das propriedades físicas dos sólidos podem ser compreendidas pelo comportamento de seus elétrons, logo, o cálculo da estrutura eletrônica torna-se fundamental para o entendimento e interpretação de determinados fenômenos observados experimentalmente, bem como pode ser uma excelente ferramenta para a predição de propriedades ainda não observadas.

O objetivo de um cálculo de estrutura eletrônica consiste em encontrar os autoestados para um sistema com muitos elétrons interagentes. Desta forma, deve-se encontrar a solução para a equação de *Schrödinger*, dada por:

$$\hat{H}\psi_j(\vec{r}) = E\psi_j(\vec{r}), \quad (2.1)$$

onde  $E$  é a energia total do sistema e  $\hat{H}$  é o operador Hamiltoniano, dado em unidades atômicas por:

$$\hat{H} = - \sum_i \frac{\nabla_{R_i}^2}{M_i} + \sum_{i \neq j} \frac{Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} - \sum_i \nabla_{r_i}^2 + \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i,j} \frac{2Z_i}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|}. \quad (2.2)$$

Na eq. 2.2 o primeiro e o terceiro termos são os operadores energia cinética dos núcleos e dos elétrons, respectivamente, enquanto que, os termos remanescentes são as interações Coulombianas, núcleo-núcleo, elétron-elétron e elétron-núcleo. Como estamos tratando de um sistema com muitos corpos e diversas interações, a solução exata desse problema é inviável, mesmo utilizando métodos computacionais, portanto, torna-se necessário a utilização de métodos aproximativos. Essas aproximações devem ser escolhidas de forma conveniente com o sistema a ser estudado, de tal modo a não comprometer a análise final dos resultados.

A primeira aproximação a ser considerada é a chamada aproximação de Born-Oppenheimer (aproximação adiabática), que se baseia no fato da massa nuclear ser muito maior do que a massa eletrônica, conseqüentemente, os elétrons respondem quase instantaneamente as mudanças nas posições dos núcleos. Desta forma, uma boa aproximação é considerar os núcleos fixos em relação aos elétrons. Portanto, essa aproximação permite desacoplar a parte eletrônica e a parte nuclear na equação de *Schrödinger*, bem como estudar o comportamento de cada um de forma independente.

Com a aproximação de Born-Oppenheimer o problema se reduz ao cálculo dos estados estacionários de um sistema de elétrons movendo-se em um campo eletrostático gerado por núcleos estáticos. No entanto, ainda temos um problema de muitos corpos devido à interação elétron-elétron, sendo necessária a utilização de outros métodos para o tratamento desse sistema. Para tanto, utilizamos a Teoria do Funcional da Densidade (DFT-*Density Functional Theory*) de Hohenberg-Kohn [20].

## 2.2 Teoria do Funcional da Densidade - DFT

A DFT desenvolvida por Hohenberg-Kohn [20] fornece uma forma de transformar o problema de muitos corpos em vários problemas de partícula única. Nessa teoria a variável fundamental é a densidade eletrônica do estado fundamental,  $n_0(\vec{r})$ , de tal forma que todas as demais propriedades do sistemas sejam completamente determinadas por essa variável. A DFT está baseada em dois teoremas.

**Teorema 1:** O potencial externo,  $V_{ext}$ , sentido pelos elétrons é um funcional único da densidade eletrônica  $n(\vec{r})$ .

**Teorema 2:** O funcional energia  $E[n]$  é minimizado pela densidade eletrônica do estado fundamental  $n_0(\vec{r})$ .

Através desses teoremas Kohn e Sham [21] mostraram que ao invés de resolver a equação de *Schrödinger* para muitos corpos, o problema se reduz a resolução de uma equação de partícula única, movendo-se sob a ação de um campo efetivo, onde este campo possui as interações eletrostáticas e um termo que simula as interações de correlação e troca. Esta equação é conhecida como equação de Kohn-Sham, dada por:

$$[-\nabla^2 + V_{ef}(\vec{r})]\psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\psi_i(\vec{r}). \quad (2.3)$$

Esta é uma equação do *tipo-Schrödinger*, onde o potencial externo foi substituído por um potencial efetivo dependente da densidade eletrônica. O potencial efetivo  $V_{ef}$  é dado por:

$$V_{ef} = V_{ext} + 2 \int \frac{n_0(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc}. \quad (2.4)$$

Na eq. 2.4 o termo  $V_{ext}$  é o potencial externo devido aos núcleos dos átomos,  $V_{xc}$  é o potencial de correlação e troca (*exchange-correlation*) e o termo remanescente é o potencial eletrostático entre os elétrons.

A partir das equações 2.3 e 2.4, torna-se possível determinar as funções de onda  $\psi_i(\vec{r})$  e as energias  $E_i$  para cada elétron do átomo tomado como referência. Posteriormente, repete-se o processo para cada átomo não equivalente do sólido. Vale ressaltar que a equação de Kohn-Sham deve ser resolvida de maneira iterativa, uma vez que  $V_{ef}$  depende de  $n(\vec{r})$  e  $n(\vec{r})$  é dado por  $n(\vec{r}) = \sum_i |\psi_i|^2$ . O ciclo começa dando um valor para a densidade eletrônica, calcula-se o  $V_{ef}$ , resolve-se então a equação de Kohn-Sham para encontrar as funções de onda. Em seguida encontra-se um novo valor para a densidade eletrônica a partir das funções de onda, posteriormente, calcula-se uma média ponderada entre o valor da densidade eletrônica de entrada com o valor de saída, este novo valor para a densidade iniciará novamente o ciclo. O processo se repete até que o valor da densidade eletrônica de saída corresponda ao valor da densidade de entrada, ou difira de um valor previamente estabelecido. Quando isto ocorrer dizemos que o cálculo está autoconsistente.

A DFT é uma teoria bastante eficaz para o tratamento de sistemas eletrônicos, no entanto, no  $V_{xc}$  estão as grandes dificuldades do método. Este problema ocorre pelo fato do termo de correlação e troca (*exchange-correlation*) para materiais reais não ser conhecido de forma exata. Portanto, devemos modelá-lo de alguma forma de acordo com o sistema de interesse. Uma boa aproximação para metais consiste em tomar a energia de correlação e troca como uma grandeza local, de tal forma que seja função da densidade de cargas em cada ponto, conhecido como a aproximação LDA (*Local Density Approximation*) e apresentada na próxima seção.

## 2.2.1 Aproximação de Densidade Local (LDA - *Local Density Approximation*)

A Aproximação de Densidade Local (LDA - *Local Density Approximation*) foi proposta por Kohn e Sham [21]. Esta aproximação consiste em considerarmos o sistema não homogêneo de muitos elétrons como composto por sistemas homogêneos de gás de elétrons interagentes. Para um gás de elétrons homogêneos é conhecido que os efeitos de correlação e troca são características locais. Nesta aproximação supõe-se ainda que  $n(\vec{r})$  varie suavemente nas proximidades do ponto  $\vec{r}$ . Assim, a energia de *exchange-correlation* é dada por uma integral em todo o espaço, onde assumimos que em cada ponto a densidade de energia de *exchange-correlation* seja a mesma de um gás de elétrons homogêneos com a mesma densidade. Desta forma, temos:

$$E_{xc}[n] = \int n(\vec{r}) \epsilon_{xc}(n(\vec{r})) d\vec{r}, \quad (2.5)$$

onde  $\epsilon_{xc}(n)$  é a energia de *exchange-correlation* por elétron de um gás de elétrons homogêneo de densidade  $n(\vec{r})$ . Portanto, podemos escrever  $V_{xc}$  como:

$$V_{xc}[n] = \frac{d}{dn(\vec{r})} \{n(\vec{r}) \epsilon_{xc}(n(\vec{r}))\}. \quad (2.6)$$



Se o sistema tiver polarização de spin, podemos introduzir de forma análoga a Aproximação de Densidade Local por Spin (LSDA - *Local Spin Density Approximation*). Neste caso temos que as projeções de dois spins diferentes possuem potenciais diferentes, e que podem ser resolvidos independentes um do outro. Para tais sistemas temos que a densidade de magnetização é a diferença entre as densidades das bandas majoritárias  $n^\uparrow(\vec{r})$  (spin up) e minoritárias  $n^\downarrow(\vec{r})$  (spin down). Sendo assim, o funcional de correlação e troca pode ser expresso como:

$$E_{xc}[n] = \int n(\vec{r})\epsilon_{xc}(n^\uparrow(\vec{r}), n^\downarrow(\vec{r}))d\vec{r}. \quad (2.7)$$

Então, o  $V_{xc}$  é dado por:

$$V_{xc}^\kappa = \frac{\partial}{\partial n^\kappa}\{n(\vec{r})\epsilon_{xc}(n^\uparrow(\vec{r}), n^\downarrow(\vec{r}))\}, \quad (2.8)$$

onde  $\kappa = \uparrow$  ou  $\downarrow$ .

Para a descrição da energia de correlação e troca, podemos parametrizar  $\epsilon_{xc}$  de tal forma a facilitar a obtenção de  $V_{xc}$ . Neste trabalho, utilizaremos a parametrização de Barth-Hedin [40].

## 2.2.2 Sistemas spin polarizados

Nas seções anteriores, o tratamento das densidades eletrônicas foi concentrado para sistemas sem polarização de spin. No entanto, com a LSDA (*Local Spin Density Approximation*) vimos que sistemas spin polarizados podem ser tratados. Desta forma, para sistemas com polarização de spin é conveniente substituímos a densidade  $n(\vec{r})$  por uma matriz densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$ , e temos então:

$$n(\vec{r}) \Rightarrow \rho(\vec{r}) = \frac{n(\vec{r})}{2}\mathbf{1} + \frac{\vec{m}(\vec{r})}{2}\sigma, \quad (2.9)$$

onde  $\vec{m}(\vec{r})$  é a densidade de magnetização,  $\sigma(\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$  são as matrizes de Spin de Pauli e  $\mathbf{1}$  é uma matriz unitária 2x2. Desta forma, as funções de onda são representadas por spinores, logo:

$$\psi_i(\vec{r}) = \begin{bmatrix} \alpha_i(\vec{r}) \\ \beta_i(\vec{r}) \end{bmatrix}, \quad (2.10)$$

onde  $\alpha_i(\vec{r})$  e  $\beta_i(\vec{r})$  são projeções de spin. A matriz densidade eletrônica pode ser expressa em termos dos spinores, e temos então:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \begin{bmatrix} |\alpha_i(\vec{r})|^2 & \alpha_i(\vec{r})\beta_i(\vec{r})^* \\ \alpha_i(\vec{r})^*\beta_i(\vec{r}) & |\beta_i(\vec{r})|^2 \end{bmatrix}. \quad (2.11)$$

As densidades de magnetização  $\vec{m}(\vec{r})$  e de carga  $n(\vec{r})$  são dados por:

$$\vec{m}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \psi_i(\vec{r})^\dagger \sigma(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}), \quad (2.12)$$

$$n(\vec{r}) = Tr(\rho(\vec{r})) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2, \quad (2.13)$$

onde  $N$  é o número de estados no sistema.

De maneira análoga à densidade, o potencial externo pode ser expandido em uma matriz  $2 \times 2$ . Assim, a equação de Kohn-Sham (eq. 2.3) não magnética pode ser generalizada para o tratamento de sistemas com polarização de spin, e temos então:

$$\sum_{\beta} (-\delta_{\alpha\beta} \nabla^2 + V_{ef}^{\alpha\beta}(\vec{r})) \psi_{i\beta}(\vec{r}) = \epsilon_i \delta_{\alpha\beta} \psi_{i\beta}(\vec{r}), \quad \alpha = 1, 2. \quad (2.14)$$

O potencial efetivo pode ser decomposto em duas partes, uma parte magnética ( $\mathbf{b}$ ) e uma parte não magnética ( $V_{nm}$ ). Portanto, a Hamiltoniana de Kohn-Sham para sistemas spin polarizados, dentro da LSDA, pode ser escrita da seguinte forma:

$$H = (-\nabla^2 + V_{nm})\mathbf{1} + \mathbf{b} \cdot \boldsymbol{\sigma}. \quad (2.15)$$

### 2.2.3 Acoplamento spin-órbita

Na Hamiltoniana LSDA (eq. 2.15) estão incorporados apenas efeitos escalar relativísticos. No entanto, para o cálculo dos momentos orbitais e anisotropia magnética, o acoplamento spin-órbita deve ser considerado. Para evitar a resolução da equação de Dirac, que leva em conta efeitos relativísticos, adiciona-se um termo spin-órbita à Hamiltoniana escalar relativística [41–43], onde a contribuição desse termo é tratada de forma autoconsistente a cada interação. Portanto, a nova Hamiltoniana é dada por:

$$H = H_{SR} + \gamma \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}, \quad (2.16)$$

onde  $H_{SR}$  é a Hamiltoniana escalar relativística, enquanto que  $\gamma$  é o parâmetro de acoplamento spin-órbita dado por:

$$\gamma \propto \frac{1}{r} \frac{\partial V}{\partial r}, \quad (2.17)$$

o qual possui uma dependência do número atômico. Sendo assim, os efeitos do acoplamento spin-órbita são mais perceptíveis para elementos pesados [44, 45].

## 2.3 O Método RS-LMTO-ASA

### 2.3.1 Considerações gerais

O RS-LMTO-ASA (*Real Space - Linear Muffin-Tin Orbital - Atomic Sphere Approximation*) [23–25] é um método autoconsistente de primeiros princípios, desenvolvido no espaço real, baseado no

formalismo LMTO-ASA (Apêndice A) e no método de Recorrência (Apêndice B). Por ser um método implementado no espaço real, não requer simetrias, e, portanto, o RS-LMTO-ASA é um excelente método para o estudo de sistemas metálicos complexos, tais como ligas, defeitos em superfícies, impurezas intersticiais entre outros. Este é um método linear que utiliza os orbitais *muffin-tin* e a aproximação de esfera atômica, no qual suas soluções são mais precisas em torno de uma dada energia  $E_\nu$ , normalmente tomada como o centro de gravidade das bandas ocupadas s, p e d [23].

Neste método, utilizamos a representação ortogonal do formalismo LMTO-ASA, no entanto, a Hamiltoniana ortogonal é expandida em termos dos parâmetros *tight-binding* (TB), objetivando utilizar o método de recorrência. Essa expansão é feita por que a base TB apresenta características vantajosas para o tratamento deste problema. Neste trabalho vamos utilizar a notação barra superior para a base TB. A Hamiltoniana na base ortogonal em termos da base *tight-binding* pode ser escrita como:

$$H = E_\nu + \bar{h}(1 + \bar{o}\bar{h})^{-1}. \quad (2.18)$$

Para  $\bar{o}\bar{h}$  muito pequeno, podemos expandir  $(1 + \bar{o}\bar{h})^{-1}$  em séries de potenciais de  $\bar{o}\bar{h}$ , e temos então:

$$H = E_\nu + \bar{h} - \bar{h}\bar{o}\bar{h} + \bar{h}\bar{o}\bar{h}\bar{o}\bar{h} - \dots, \quad (2.19)$$

onde  $\bar{h}$  é uma matriz hermitiana expressa em termos dos parâmetros TB, dada por (ver Apêndice A):

$$\bar{h} = \bar{C} - E_\nu + \bar{\Delta}^{1/2}\bar{S}\bar{\Delta}^{1/2}. \quad (2.20)$$

Aqui,  $\bar{C}$ ,  $\bar{\Delta}$  e  $\bar{o}$  são parâmetro de potencial na base TB, enquanto  $\bar{S}$  é a matriz de estrutura do material na mesma representação.

Nesta representação pode-se trabalhar com a Hamiltoniana na aproximação de primeira ordem:

$$H = H^{(1)} = E_\nu + \bar{h}, \quad (2.21)$$

ou de segunda ordem:

$$H = H^{(2)} = H^{(1)} - \bar{o}\bar{h}\bar{o}. \quad (2.22)$$

Para uma boa descrição das partes ocupadas das bandas s, p e d, a Hamiltoniana de primeira ordem é suficiente. No entanto, para uma boa descrição dos estados desocupados são necessários os termos de segunda ordem, ou seja, o termo  $\bar{o}\bar{h}\bar{o}$  deve ser incluído na Hamiltoniana. Para as propriedades magnéticas estudadas neste trabalho, a inclusão do termo de segunda ordem não acarreta diferenças significativas nos resultados. Sendo assim, utilizaremos a Hamiltoniana de primeira ordem, tendo em vista que a Hamiltoniana de segunda ordem torna o processo autoconsistente muito mais custoso. Portanto, a Hamiltoniana que utilizamos é dada por:

$$H = \bar{C} + \bar{\Delta}^{1/2}\bar{S}\bar{\Delta}^{1/2}. \quad (2.23)$$

De posse da Hamiltoniana (Eq. 2.23), devemos solucionar o problema de autovalores dado por:

$$(H - E)u = 0, \quad (2.24)$$

o qual pode ser resolvido no espaço real utilizando o método de recorrência (Apêndice B). Tomando como expansão para  $\Psi$  a expressão:

$$\Psi_E = \sum_{RL} [\varphi_{l\nu}(r_R) + (E - E_\nu)\dot{\varphi}_{l\nu}(r_R)] Y_L(\hat{r}_R) u_{RL}(E). \quad (2.25)$$

As funções de onda  $\varphi_{l\nu}(r_R)$  e  $\dot{\varphi}_{l\nu}(r_R)$  são soluções da equação que chamamos equação *tipo-Schrödinger* com números quânticos  $L=(l, m)$  e sua primeira derivada com relação à energia, calculada em uma dada energia  $E_\nu$ , geralmente tomada como o centro das bandas ocupadas. Estas são definidas dentro da esfera de Wigner-Seitz (WS) associada com o sítio R e são zero fora dessa região.

Nas seções seguintes vamos apresentar uma breve descrição sobre o processo autoconsistente generalizado do método RS-LMTO-ASA, bem como o processo para sistemas metálicos bidimensionais e defeitos em sistemas bidimensionais.

### 2.3.2 Processo autoconsistente generalizado no RS-LMTO-ASA

O RS-LMTO-ASA utiliza um procedimento que consiste em dois processos autoconsistentes acoplados chamados de “parte geral” e “parte atômica”. Na parte atômica, os potenciais e os parâmetros de potencial são obtidos através da resolução da equação de Kohn-Sham dentro das esferas *Muffin-Tin* (MT), onde resolve-se separadamente para cada sítio não equivalente. Dizemos que duas esferas são equivalentes quando estas possuem os mesmos parâmetros de potencial, o que implica em terem mesmas ocupações, densidade de estados local, etc. Por outro lado, a parte geral do processo consiste em resolver o problema de autovalores do sistema como um todo, utilizando os parâmetros de potencial obtidos na parte atômica. Em seguida, descrevemos separadamente cada um desses procedimentos com mais detalhes.

#### Parte Geral

Para entender e descrever melhor o método utilizado é necessário fazer algumas observações iniciais com relação à escolha da base.

Andersen *et al.* [46] mostraram que o formalismo LMTO-ASA permite a utilização de diferentes bases  $\{\chi_i\}$ . Desta forma, pode-se escolher a base mais apropriada para tratar cada caso. Este formalismo foi desenvolvido primeiramente em uma base chamada canônica, no entanto, para os sistemas que vamos estudar existem duas outras bases que facilitam os cálculos. A primeira é a base na qual as funções são

ortogonais entre si, o que facilita resolver o problema de autovalores, a segunda é a base *tight-binding* (TB), necessária para termos as funções mais localizadas e a eficiência do método de recorrência. Tomando inicialmente a base canônica, as outras bases são descritas em termos de parâmetros de mistura, denotado por  $Q$  para a base ortogonal,  $\bar{Q}$  para a base TB e o zero sobrescrito denota a base canônica. A relação entre as bases ortogonais e TB é dada pela seguinte expressão:

$$\frac{\Delta^{1/2}}{\bar{\Delta}^{1/2}} = 1 - (\bar{Q} - Q) \frac{\bar{C} - E_\nu}{\bar{\Delta}} = \frac{C - E_\nu}{\bar{C} - E_\nu}. \quad (2.26)$$

Uma característica importante da base TB é que os valores de  $\bar{Q}$  são constantes e independentes do potencial. Assim, o problema pode ser dividido em duas partes. A primeira diz respeito somente à estrutura do material, e consiste em encontrar a matriz constante de estrutura  $\bar{S}$  da Hamiltoniana (eq. 2.23), que relaciona os vários sítios:

$$\bar{S} = S^0(\mathbf{1} - \bar{Q}S^0)^{-1}, \quad (2.27)$$

onde  $\mathbf{1}$  é a matriz identidade e  $S^0$  é a constante de estrutura para a base canônica, cujos valores são dados na literatura [46].

No método RS-LMTO-ASA, a estrutura permanece constante durante todo cálculo autoconsistente. Portanto,  $\bar{S}$  também permanecerá, sendo calculado uma única vez e de forma independente.

Construída a matriz de estrutura, o passo seguinte consiste em obter os parâmetros de potencial TB  $\bar{C}$  e  $\bar{\Delta}$ , que estão relacionados respectivamente ao centro e à largura da banda e que variam em cada iteração do processo. Portanto, partindo de valores estimados para  $\bar{C}$  e  $\bar{\Delta}$ , o qual são calculados na parte atômica, construímos a Hamiltoniana (eq. 2.23). De posse de  $H$ , podemos resolver o problema de autovalores (eq. 2.24) e calcular a densidade local de estados por spin (*LDOS*), para cada sítio não equivalente e para cada orbital  $L(L=l, m)$ , que denotamos por  $N_{RL}(E)$ . Para este fim utilizamos o Método de Recorrência no espaço real [47] e o terminador de Beer-Perttifer [48] (Apêndice B). Cabe ressaltar que este método será eficiente apenas se tivermos uma Hamiltoniana esparsa (com muitos zeros), razão pela qual escolhemos uma base TB.

Tendo calculado as  $N_{RL}(E)$ , obtemos os momentos de ordem “q” (q=0,1,2) da *LDOS*,  $m_{RI}^{(q)}$ , para uma dada energia  $E_\nu$ , utilizando a seguinte expressão:

$$m_{RI}^{(q)} = \int_{-\infty}^{E_F} (E - E_\nu)^q N_{RI}(E) dE. \quad (2.28)$$

Usualmente escolhe-se  $E_\nu$  como sendo o centro de gravidade da banda ocupada, de modo que nessa região  $m_{RI}^{(1)}$  seja nulo e o momento  $m_{RI}^{(0)}$  nos forneça a ocupação de cada orbital. Obtido os momentos  $m_{RI}^{(q)}$ , precisamos calcular os parâmetros de potencial  $P_l(l=0,1,2)$ , que fornecem as condições de contorno para cada esfera. Os  $P_l$  são definidos em termos da derivada logarítmica da solução da equação *tipo-Schrödinger*, conforme a relação seguinte:

$$P_l = 0.5 - \frac{1}{\pi} \arctg(D_l), \quad (2.29)$$

onde  $D_l$  é dado por:

$$D_l = 1 + (2l + 1) \left[ \frac{Q_l^{-1}}{2(2l + 1)} \frac{C_l - E_\nu}{C_l - E_\nu - \Delta Q_l^{-1}} - 1 \right] . \quad (2.30)$$

Conhecendo os momentos  $m_{Rl}^{(q)}$  e os  $P_l$ , podemos passar à parte atômica do processo. No processo atômico, utiliza-se a base ortogonal, denotada sem índices superiores. Esta escolha se deve ao fato de os programas de espaço-k originais terem sido escritos para esta base. Com isso encontramos os potenciais autoconsistentes em cada sítio não equivalente para determinar os novos  $C$ ,  $\Delta$  e  $Q$ .

Paralelamente à parte atômica calcula-se o potencial de Madelung ( $V_{mad}$ ), o qual nos dá a energia devida ao fato de os sítios estarem incrustados no sólido e de haver transferência de cargas entre eles, ou seja, é o potencial eletrostático devido aos elétrons de todo o sólido, onde o seu efeito é modificar os valores do centro da banda e de  $E_\nu$ :

Tendo então os novos  $C$ ,  $\Delta$ ,  $Q$  e  $V_{mad}$ , podemos utilizar a relação entre a base ortogonal e TB (eq. 2.26), para obter os novos  $\bar{C}$ ,  $\bar{\Delta}$  e  $\bar{Q}$ . Com eles uma nova Hamiltoniana, reiniciando o processo. Isto será feito até atingir a autoconsistência.

Na figura 2.1, apresentamos esquematicamente a parte geral do cálculo RS-LMTO-ASA de primeiros princípios.

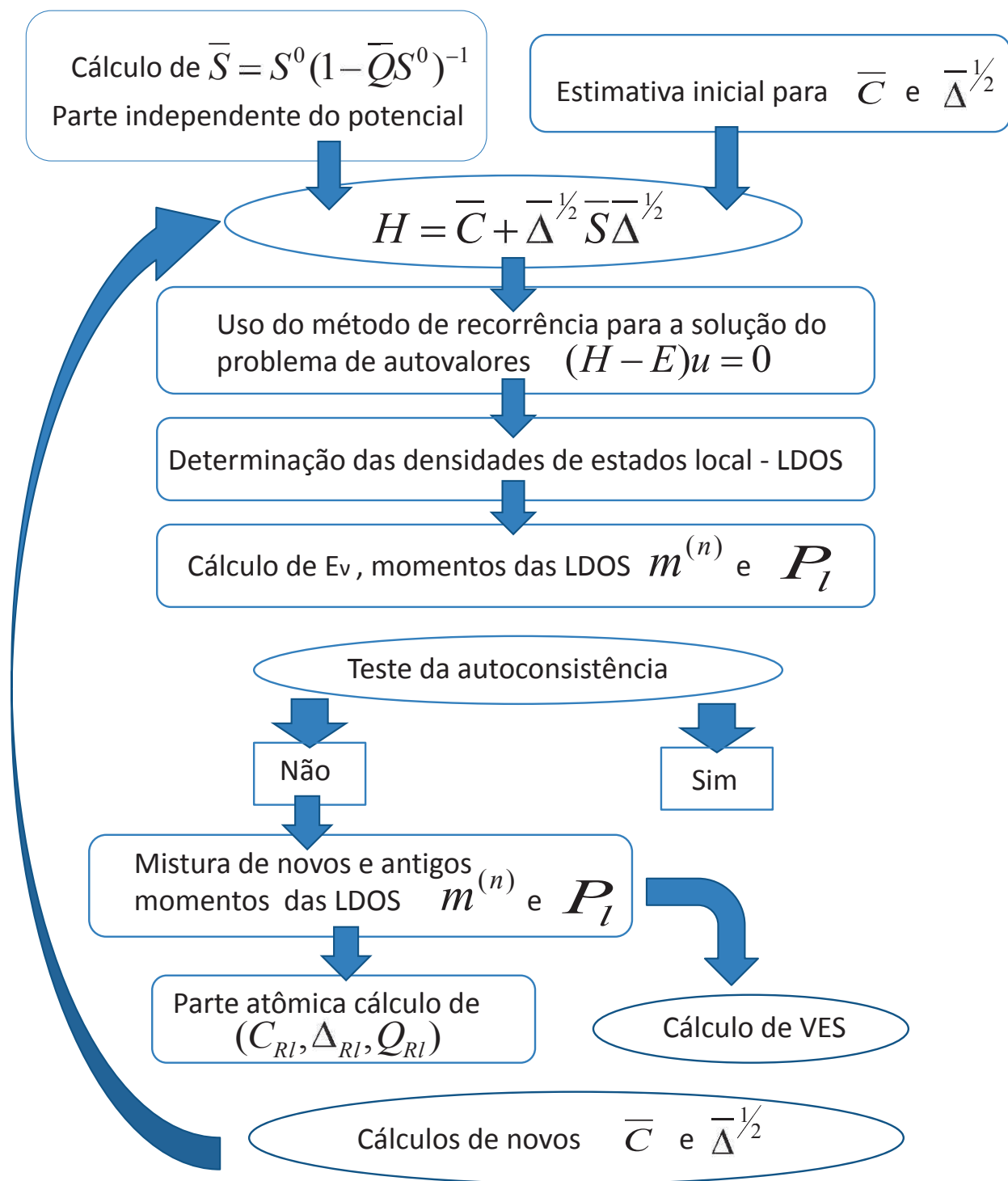


Figura 2.1: Esquema do processo autoconsistente no RS-LMTO-ASA - Parte Geral.

## Parte Atômica

Nesta parte do processo autoconsistente, o objetivo é encontrar o potencial e os parâmetros de potencial para cada esfera não equivalente do cristal, em acordo com as condições estabelecidas pelos valores das quantidades  $m_{RI}^{(q)}$  e  $P_l$ , definidas pelas equações 2.28 e 2.29, respectivamente. Para tanto, precisamos encontrar as soluções radiais  $\varphi_{RI}$  da equação *tipo-Schrödinger* dentro de cada esfera, da qual encontramos o potencial e os parâmetros de potencial definidos na base ortogonal.

Partindo de uma estimativa para  $\varphi_{RI}$ , fixando os valores dos momentos da densidade de estados ( $m_{RI}^{(0)}, m_{RI}^{(1)} = 0, m_{RI}^{(2)}$ ) e do parâmetro  $P_l$ , podemos obter a média esférica da densidade eletrônica,  $\eta_R(r)$ , dentro da esfera centrada em R, a partir da equação [46]:

$$\eta_{RI}(r_R) = \frac{1}{4\pi} \sum_l \left[ m_{RI}^{(0)} \varphi_{RI}^2 + m_{RI}^{(2)} (\dot{\varphi}_{RI}^2 + \varphi_{RI} \ddot{\varphi}_{RI}) \right], \quad (2.31)$$

onde  $\dot{\varphi}_{RI}$  e  $\ddot{\varphi}_{RI}$  são a primeira e a segunda derivada em relação à energia da solução radial da equação *tipo-Schrödinger*, dentro da esfera,  $\varphi_{RI}$ , sendo ambas calculadas para a energia  $E_\nu$ .

De posse das densidades eletrônicas, podemos encontrar o potencial eletrostático,  $V_E$ , através da resolução da equação de Poisson, a qual em unidades atômicas (Rydberg) é dada por:

$$\nabla^2 V_E(r) = -8\pi\eta_R(r). \quad (2.32)$$

Ao potencial eletrostático,  $V_E$ , soma-se o potencial de *exchange-correlation*,  $V_{xc}$ , que também é função da densidade eletrônica local, obtido pela aproximação LSDA (*Local Spin Density Approximation*) e o potencial nuclear,  $V_N$ , dado por:

$$V_N = -\frac{2Z}{r}. \quad (2.33)$$

Com a soma desses três potenciais, obtemos o potencial resultante  $V_R$ , dentro da esfera, dado pela equação a seguir:

$$V_R = V_E(\eta_R(r)) + V_{xc}(\eta_R(r)) + V_N. \quad (2.34)$$

De posse do potencial resultante e das condições de contorno expressas em termos de  $P_l$ , podemos obter as funções de onda,  $\varphi_{RI}(r)$ , resolvendo a equação *tipo-Schrödinger* dentro da esfera R para uma determinada energia  $E_{\nu,RI}$ :

$$(-\nabla^2 + V_R)\varphi_{RI}(r) = E_{\nu,RI}\varphi_{RI}(r). \quad (2.35)$$

Obtida a função de onda  $\varphi_{RI}(r)$  e suas derivadas em relação à energia,  $\dot{\varphi}_{RI}(r)$  e  $\ddot{\varphi}_{RI}(r)$ , bem como os momentos das densidades, podemos, por fim, calcular uma nova densidade eletrônica  $\eta_R(r)$ , através da equação 2.31. Nesta etapa testamos se o cálculo está convergido. Para isso, verificamos se a diferença entre o novo e o antigo valor da densidade eletrônica é menor que uma quantidade previamente estipulada. Se essa condição for satisfeita alcançamos a convergência, caso contrário, faz-se uma média



ponderada entre o novo e o antigo valor da densidade, através de um fator  $\beta$ :

$$\eta_R = \beta\eta_R^{Novo}(r) + (1 - \beta)\eta_R^{Antigo}, \quad (2.36)$$

onde  $\beta$  é um parâmetro que pode assumir valores  $0 < \beta \leq 1$ . Dessa forma, o resultado da equação 2.36 será utilizado como uma nova estimativa para a densidade eletrônica, o processo se repete até que a condição de convergência seja satisfeita.

Alcançado a convergência, ficam determinados  $\varphi_{Rl}(r)$  autoconsistentemente. Assim, com as funções  $\varphi_{Rl}(r)$ , suas derivadas  $\dot{\varphi}_{Rl}(r)$  e as condições de contorno  $P_l$ , podemos finalmente calcular os parâmetros de potencial C,  $\Delta$  e Q na base ortogonal. Obtemos os parâmetros de potencial para cada sítio não equivalente.

Como a esfera situada em R não está isolada, temos que fornecer as correções que devem ser inseridas, em cada esfera, devido a distribuição de cargas nos sítios vizinhos, bem como, a contribuição eletrônica da esfera situada no próprio sítio. Essa correção é dada pelo Potencial de Madelung ( $V_{mad}$ ) dado por:

$$V_{mad}^i = \sum_{j \neq i} \frac{2TDQ(j)}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} + \frac{2TDQ(i)}{R_{ws}}, \quad (2.37)$$

sendo  $|\vec{R}_i - \vec{R}_j|$  a distância entre os sítios i e j,  $R_{ws}$  raio de Wigner-Seitz e TDQ(i) a transferência de carga do sítio i. Conforme mencionado anteriormente, o potencial  $V_{mad}$  tem como principal efeito deslocar a escala de energia, alterando  $E_\nu$  para  $E_\nu + V_{mad}$  e o parâmetro C (relacionado ao centro da banda) para  $C + V_{mad}$ .

Na figura 2.2, está representado esquematicamente a parte atômica do método autoconsistente de espaço direto.

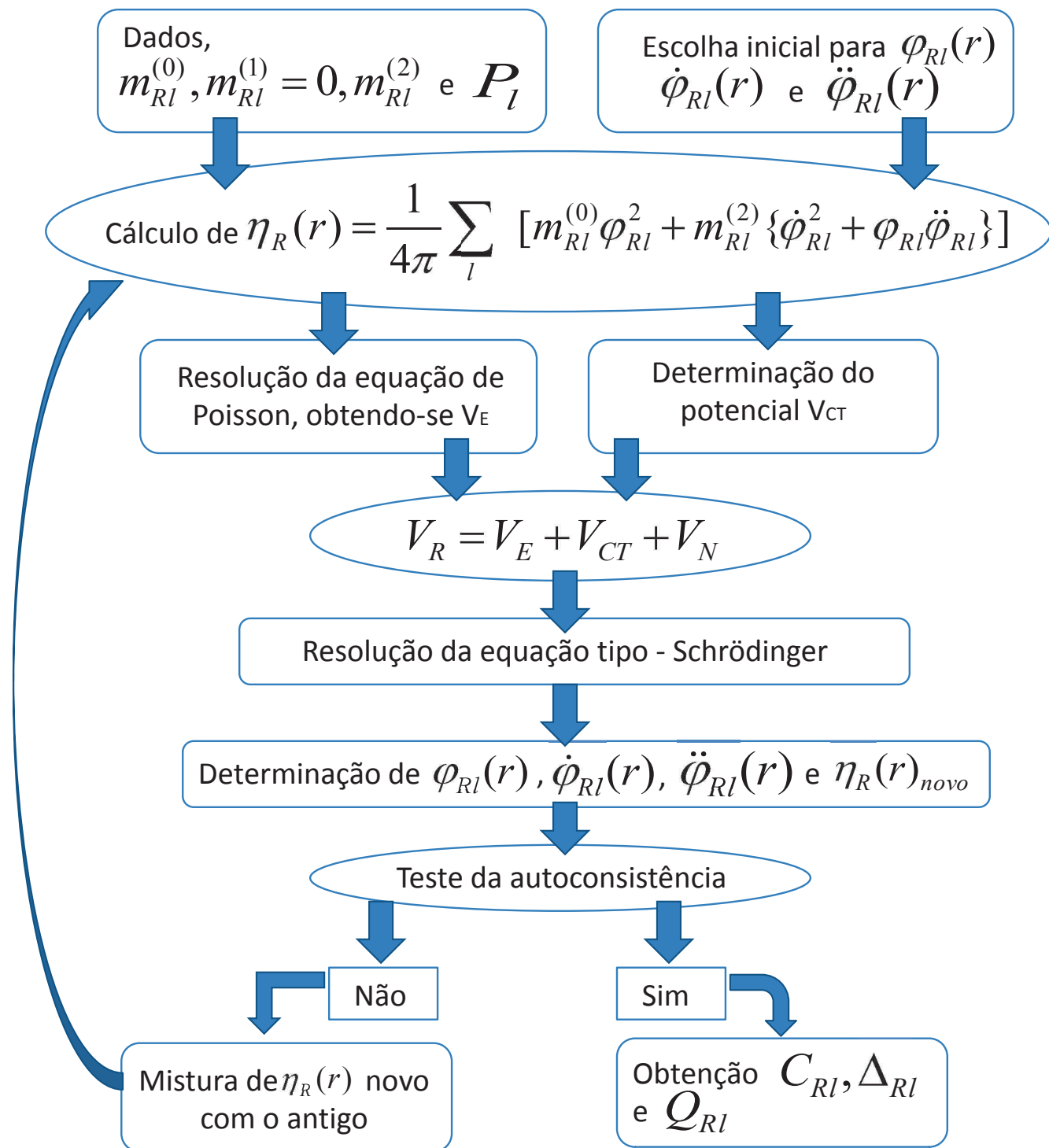


Figura 2.2: Esquema do processo autoconsistente - Parte Atômica.

### 2.3.3 Processo autoconsistente para superfícies metálicas

O processo autoconsistente do método RS-LMTO-ASA, descrito na seção anterior, pode ser aplicado ao cálculo da estrutura eletrônica de superfícies metálicas. O processo básico é o mesmo, no entanto, o potencial eletrostático ( $V_E$ ) e o nível de Fermi ( $E_F$ ) devem ser determinados de acordo com as particularidades do sistema em estudo. Portanto, descreveremos nesta seção como essas quantidades são obtidas para o caso de superfícies metálicas.

Para estudarmos sistemas metálicos bidimensionais utilizando o método RS-LMTO-ASA, a estrutura do sistema metálico semi-infinito é simulada por um *cluster* com alguns milhares de átomos, distribuídos em diversos planos atômicos paralelos ao plano cristalográfico que se deseja calcular (e.g. [001], [110] e [111]). Sabe-se que uma pequena quantidade de carga pode ser encontrada fora da região definidas pelas esferas de Wigner-Seitz dos átomos da superfície, logo, para uma boa descrição do sistema este fato deve ser considerado. Portanto, é usual incluir um ou dois planos de esferas vazias acima da superfície metálica para simularmos o vácuo. Desta forma, torna-se possível determinar de forma autoconsistente a distribuição de carga na vizinhança da superfície. Como alguns elétrons são encontrados nessas camadas de esferas vazias, essas ficam carregadas negativamente. Levando em conta a conservação da carga total, temos que a camada da superfície é carregada positivamente. Desta forma, a região superficial exibe um comportamento similar ao de um capacitor de placas paralelas, modificando o potencial eletrostático em sítios distantes da superfície e deslocando o nível de Fermi, o qual depende do valor de carga transferida em torno da superfície [49, 50].

Para evitarmos o deslocamento do nível de Fermi a cada iteração, redefinimos a escala de energia, de tal forma que o potencial sentido por sítios distantes da superfície seja nulo. Assim, para os casos de superfície, multicamadas entre outros sistemas bidimensionais, fixamos o nível de Fermi no valor encontrado no cálculo autoconsistente para o material *bulk*, associado com à parte semi-infinita do sistema estudado. Dessa forma, subtraímos  $V_{bulk}$  do potencial de todas as camadas do sistema.

Sabe-se que o nível de Fermi  $E_F$  do material *bulk* é calculado utilizando a seguinte equação:

$$\sum_{RL} \int^{E_F} N_{RL}(E) dE = Q_V, \quad (2.38)$$

onde  $Q_V$  é a carga de valência. Com a  $E_F$  fixa, podemos encontrar as densidades de estado locais (LDOS), bem como as transferências de carga em cada sítio, inclusive nas esferas vazias.

Para obtermos o potencial de Madelung de sistemas cristalinos, utilizamos a soma de Ewald [49, 50], onde consideram-se as contribuições de multipolos do potencial mais a carga em cada esfera. Para sistemas bidimensionais, esses cálculos são um pouco mais complicados, isto por que no caso cristalino, já é conhecido o número de átomos não equivalentes do material. Nos sistemas bidimensionais, temos apenas a simetria translacional ao longo dos planos paralelos a superfície, portanto, cada camada possui um potencial eletrostático diferente. Assim, usamos as transferências de carga na soma de Ewald bidi-

mensional de Skriver [49, 50], com o intuito de obtermos o potencial de Madelung e o valor do potencial eletrostático em cada sítio.

Devemos notar que, os parâmetros de potencial das camadas mais afastadas da superfície tendem a apresentar as mesmas características do material *bulk*. Portanto, apenas as camadas próximas a superfície são incluídas no cálculo autoconsistente, para as demais camadas, utilizamos os parâmetros de potencial  $\Delta^{1/2}$  e  $C$  do material *bulk* na construção da Hamiltoniana.

Assim, no cálculo autoconsistente, incluímos um certo número de camadas de esferas vazias (geralmente duas), as quais caracterizem bem a região de vácuo (Esf-2, Esf-1, ver figura 2.3). Inclui-se também um certo número  $n$  de camadas metálicas abaixo da superfície (Met(S-1), Met(S-2), etc, ver figura 2.3), logo após a  $n$ -ésima camada incluímos os planos com características do material *bulk*. O número  $n$  de planos abaixo da superfície deve ser composto por todas as camadas que apresentem características diferentes do *bulk*.

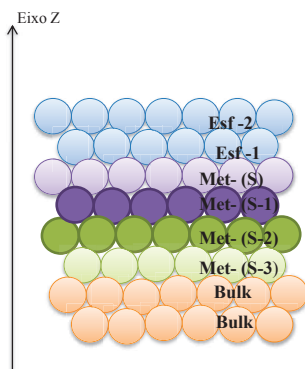


Figura 2.3: Representação esquemática das camadas de uma superfície genérica (sem inclusão de defeitos).

### 2.3.4 Processo autoconsistente para um defeito isolado em superfícies metálicas

Como já foi dito, quando realizamos os cálculos de estrutura eletrônica de um determinado material, são calculados os parâmetros de potencial de cada sítio não equivalente. Assim, basicamente o que diferencia o procedimento para cada tipo de problema é a determinação de quais átomos são equivalentes.

Para tratar defeitos isolados, tais como impurezas, adátomos, aglomerados entre outros, utilizando o RS-LMTO-ASA, primeiro realizamos o processo autoconsistente para a superfície sem defeitos, uma vez que o defeito será colocado neste sistema. Quando introduzimos o defeito no sistema, o nível de Fermi é fixado no valor encontrado para a superfície perfeita, isso é feito para que o  $E_F$  não varie com as iterações.

Uma outra questão importante é definir os potenciais eletrostáticos, cargas de transferência e os parâmetros de potencial nos sítios distantes do defeito, os quais não são afetados de forma significativa pela presença do defeito. Quando incluímos o defeito na superfície, temos que as transferências de carga  $\Delta Q$  e os potenciais  $V_{ES}$  na presença de um defeito são definidos como:

$$\Delta Q = \Delta Q_{sup} + \Delta Q_{local}, \quad (2.39)$$

$$V_{ES} = V_{ES_{sup}} + V_{ES_{local}}, \quad (2.40)$$

onde  $\Delta Q_{sup}$  e  $V_{sup}$  são as transferências de cargas e os potenciais eletrostáticos para a superfície perfeita, respectivamente, enquanto que  $\Delta Q_{local}$  e  $V_{ES_{local}}$  são, respectivamente, as transferências de cargas e os potenciais associados com a perturbação.

Desta forma, temos que a transferência de carga  $\Delta Q$  é escrita como a soma da transferência de carga  $\Delta Q_{sup}$  na superfície perfeita com a transferência de carga local  $\Delta Q_{local}$ . Sabendo que o potencial eletrostático obedece ao princípio da superposição, podemos escrever  $V_{ES}$ , associado com as transferências de carga  $\Delta Q$ , como a soma de  $V_{ES_{sup}}$  e  $V_{ES_{local}}$ .

Vamos exemplificar tomando o caso de um adátomo em uma superfície metálica, onde para esse tipo de sistema o nível de Fermi é fixado no valor do nível de Fermi do hospedeiro na ausência de perturbação. Essa aproximação é feita tendo em vista que o adátomo é uma perturbação local, logo, a contribuição do potencial eletrostático vai a zero para regiões longe dessa perturbação. Para simular esse sistema, inicialmente toma-se uma superfície sem defeito, composta por duas camadas de esferas vazias denotadas por ESF-1 e ESF-2 e por um conjunto de camadas metálicas identificadas como MET(S), MET(S-1), MET(S-2) e assim sucessivamente até chegarmos a região do material *bulk*. Concluída essa etapa, adiciona-se o adátomo na posição aproximadamente central da camada ESF-1. A Hamiltoniana é construída primeiramente tomando-se uma estimativa inicial para os parâmetros de potencial no sítio do

adátomo, enquanto que os parâmetros de potenciais dos outros átomos das diversas camadas mantêm-se com os parâmetros obtidos para a superfície sem defeito (ver figura 2.4). Denominamos esta etapa de *sítio único*. Em seguida, utiliza-se o método de recorrência para obter a LDOS e  $N_{RL}(E)$ . Integrando  $N_{RL}(E)$  até o nível de Fermi (ver eq. 2.38), encontra-se a transferência de carga  $\Delta Q$ . Desta forma, utilizando a equação 2.39 e  $\Delta Q_{sup}$ , a transferência de carga  $\Delta Q_{local}$  no sítio do adátomo pode ser facilmente determinada. Para obedecermos a conservação da carga do sistema, o excesso de carga é colocado na primeira vizinhança do adátomo. Assim, o potencial eletrostático  $V_{ES_{local}}$  no sítio do adátomo é determinado pela configuração da transferência de carga resultante. Encontrado  $V_{ES_{local}}$ , adicionamos  $V_{ES_{sup}}$  a este valor local do potencial e obtemos  $V_{ES}$  (ver eq. 2.40). Misturando os novos e os antigos valores dos parâmetros de potencial encontrados para o adátomo, o novo valor obtido é utilizado para construção da nova Hamiltoniana, com a qual calculamos novos valores para a LDOS no sítio do adátomo. O procedimento se repete até ser atingida a autoconsistência no sítio da perturbação. Atingida a convergência temos os momentos das LDOS para o adátomo, lembrando que os parâmetros de potenciais para os demais átomos foram mantidos fixos no valor encontrado para a superfície sem perturbação.

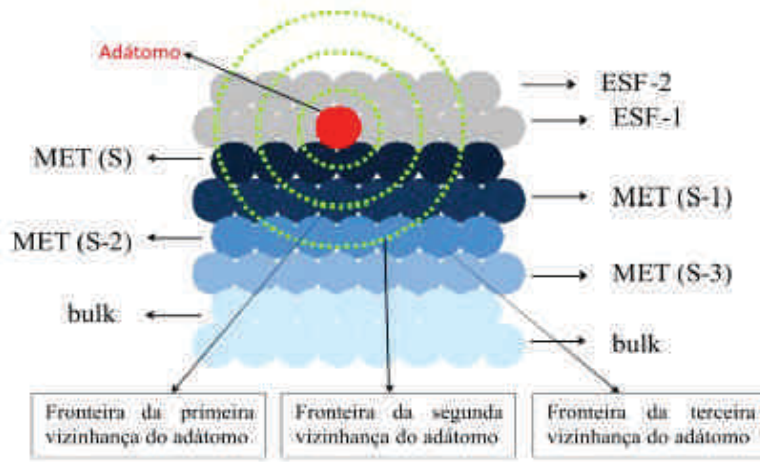


Figura 2.4: Representação esquemática da inclusão de um adátomo substitucional na camada de esferas vazias. Cálculo autoconsistente de *sítio único* no RS-LMTO-ASA.

Atingida a convergência do cálculo de *sítio único*, incluímos em nossos cálculos todos os primeiros vizinhos não equivalentes do adátomo. Utilizamos então os parâmetros de potencial encontrados no cálculo de *sítio único* como uma primeira estimativa para os parâmetros do adátomo, enquanto que, para os primeiros vizinhos utilizamos os parâmetros da superfície sem defeito. Com isso, realizamos o procedimento descrito antes, para encontrar a LDOS, os momentos da LDOS e as transferências de carga, tanto para o adátomo como para os primeiros vizinhos. Assume-se que a carga extra foi originada de átomos segundos vizinhos, assim, obtêm-se os novos  $V_{ES}$  para o adátomo e sua primeira vizinhança com esta distribuição de carga. Uma nova Hamiltoniana é construída para que o processo possa recomeçar. Novamente o processo se repete até atingirmos a convergência do adátomo e seus primeiros vizinhos (ver figura 2.5). As inclusões de novos vizinhos nos cálculos são realizadas até uma determinada vizinhança onde não há influência da perturbação.

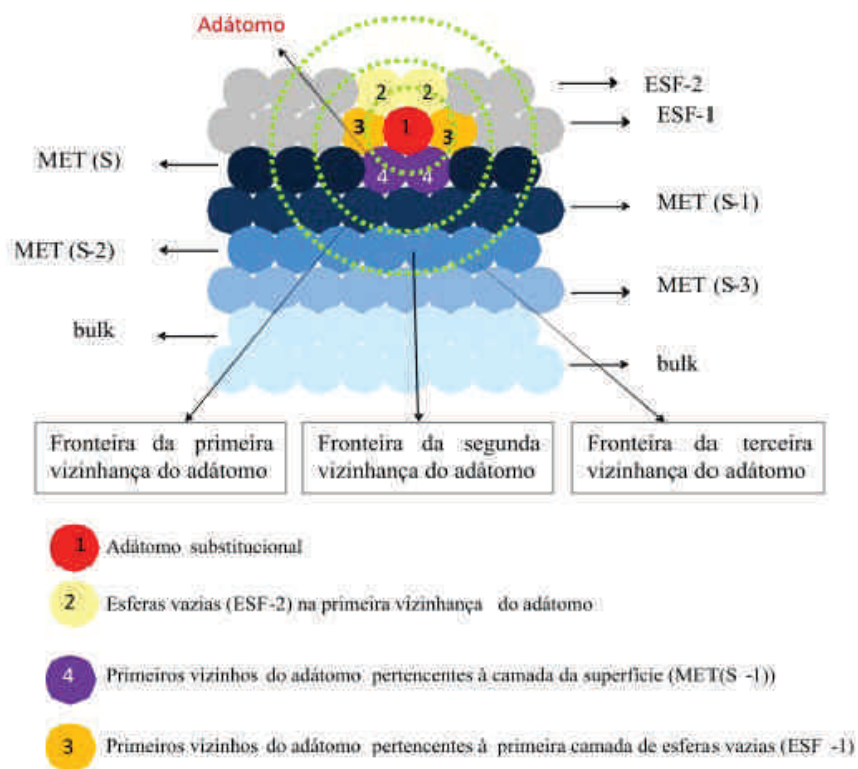


Figura 2.5: Representação esquemática da inclusão de um adátomo substitucional na camada de esferas vazias e seus primeiros vizinhos incluídos no cálculo autoconsistente no RS-LMTO-ASA.

### 2.3.5 Acoplamento de troca ( $J_{ij}$ ) via o método RS-LMTO-ASA

Para alguns sistemas magnéticos complexos o ordenamento magnético dos momentos nem sempre pode ser descrito pela suscetibilidade, tendo em vista que há outras interações que influenciam nesse ordenamento. Sob certas condições, a Hamiltoniana efetiva clássica do modelo de Heisenberg pode ser útil na descrição das flutuações de spin dos elétrons itinerantes, a qual pode ser expressa como:

$$H = - \sum_{i \neq j} J_{ij} \hat{s}_i \cdot \hat{s}_j, \quad (2.41)$$

onde  $\hat{s}_i$  é um vetor unitário que indica a direção do momento no sítio  $i$ ,  $J_{ij}$  é a interação de troca entre os momentos localizados  $\hat{s}_i$  e  $\hat{s}_j$ . O modelo de Heisenberg é adequado para sistemas com momentos magnéticos localizados. Assim, com os valores de  $J_{ij}$  do sistema, podemos estudar a configuração magnética do estado fundamental.

A interação de troca  $J_{ij}$ , eq. 2.41, pode ser encontrada no espaço real através da equação de Liechtenstein-Katsnelson [51], onde as mudanças de energia relacionadas as rotações infinitesimais dos momentos dos sítios  $i$  e  $j$  são calculadas utilizando o teorema da força (“*force theorem*”). Dentro do método RS-LMTO-ASA, o cálculo da interação de troca segue uma abordagem bem similar, no entanto, descrevemos  $J_{ij}$  em termos das funções de Green, as quais possuem dimensão de inverso de energia [52]. Utilizando a relação entre as funções de Green verdadeiras e auxiliares [53,54] na representação ortogonal do LMTO-ASA, onde a segunda derivada da função potencial é zero, obtêm-se:

$$J_{ij} = \frac{ImTr}{4\pi} \int_{-\infty}^{E_F} \left[ \delta_i(E) G_{ij}^{\uparrow\uparrow}(E) \delta_j(E) G_{ij}^{\downarrow\downarrow}(E) \right] dE, \quad (2.42)$$

onde o traço (Tr) é sobre os índices orbitais,  $G_{ij}^{\sigma\sigma}$  é o propagador utilizado para elétrons com spin  $\sigma$  entre os sítios  $i$  e  $j$  de uma configuração ferromagnética,  $\delta_i$  é uma matriz diagonal cujo os elementos são:

$$\delta_{li}(E) = \frac{C_{li}^{\downarrow} \Delta_{li}^{\uparrow} - C_{li}^{\uparrow} \Delta_{li}^{\downarrow} + (\Delta_{li}^{\downarrow} - \Delta_{li}^{\uparrow}) E}{(\Delta_{li}^{\uparrow} \Delta_{li}^{\downarrow})^{1/2}}, \quad (2.43)$$

onde  $l$  são os índices orbitais ( $l=0, 1$  e  $2$ ), associados com os elétrons das bandas s, p e d,  $C_{li}^{\sigma}$  e  $\Delta_{li}^{\sigma}$  são parâmetros de potencial do sítio  $i$  na representação ortogonal.

Analisando a equação 2.43 percebemos que se  $\Delta_{li}^{\uparrow} = \Delta_{li}^{\downarrow}$ ,  $\delta_i$  torna-se independente da energia, dependendo apenas da diferença entre os centros das bandas de spin-up e spin-down. Quando realizamos os cálculos das interações de troca no método RS-LMTO-ASA, a partir de uma determinada configuração magnética entre dois átomos (ferromagnética ou antiferromagnética), temos que esta configuração será estável contra rotações de spin se  $J_{ij} > 0$ , portanto, se  $J_{ij} < 0$  temos uma configuração instável.



### 2.3.6 Magnetismo Não-Colinear

Nesta seção, apresentamos de forma sucinta como o magnetismo não-colinear pode ser tratado através do método RS-LMTO-ASA [25, 26]. Vale ressaltar que existem diversos métodos capazes de tratar o magnetismo não-colinear de átomos livres e sistemas periódicos, no entanto, para sistemas com quebra de simetria, como aglomerados de átomos adsorvidos em superfícies metálicas, existem poucos métodos capazes de abordar o magnetismo não-colinear. Há diferentes abordagens para o magnetismo não-colinear, uma abordagem possível é permitir a não-colinearidade intra-atômica, outra permite apenas a magnetização não-colinear inter-atômica, onde cada átomo possui um único eixo de quantização de spin. No RS-LMTO-ASA utilizamos esta última aproximação.

Na Aproximação de densidade de spin local (LSDA - *Local Spin Density Approximation* - seção 2.2.1), mostramos que a densidade eletrônica pode ser expressa através de uma matriz densidade  $\rho$ , onde esta é dividida em termos da densidade de carga não-magnética  $n$  e da densidade de magnetização  $\mathbf{m}$  da seguinte forma:

$$\rho = (n\mathbf{1} + \mathbf{m} \cdot \boldsymbol{\sigma})/2, \quad (2.44)$$

onde  $\mathbf{1}$  é uma matriz identidade 2x2 e  $\boldsymbol{\sigma}=(\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$  são as matrizes de Pauli.

Com o método de recorrência (Apêndice B), a densidade de estados local (LDOS),  $N(E)$ , pode ser obtida a partir da seguinte equação:

$$N(E) = -\frac{1}{\pi} \Im Tr[G(E)], \quad (2.45)$$

onde  $G(E)$  é a função de Green local dada por:

$$G(E) = (E - H)^{-1}. \quad (2.46)$$

Analogamente ao processo para obter a LDOS, a densidade magnética colinear de estados pode ser calculada como:

$$m(E) = -\frac{1}{\pi} \Im Tr[\sigma_z G(E)], \quad (2.47)$$

onde devemos usar somente os elementos diagonais da função de Green (ver Apêndice B). Para encontrarmos uma densidade de magnetização não-colinear generalizada,

$$\mathbf{m}(E) = -\frac{1}{\pi} \Im Tr[\boldsymbol{\sigma} G(E)], \quad (2.48)$$

é necessário, a priori, calcular os termos não-diagonais da função de Green. Os elementos não-diagonais da função de Green podem ser obtidos por meio da execução de vários procedimentos de recorrência, a partir de combinações lineares dos orbitais *muffin-tin* cuidadosamente selecionados. Entretanto, devemos evitar trabalhar com os termos não-diagonais devido ao elevado custo computacional.

No RS-LMTO-ASA evitamos os cálculos destes termos fora da diagonal através de sucessivas aplicações de transformações unitárias  $U$  sobre a Hamiltoniana. Portanto, se efetuarmos rotações de  $\sigma$

para  $\sigma'$  de tal forma que  $\sigma'_x$  seja uma matriz diagonal, podemos encontrar  $m_x(E)$ . De forma similar, podemos realizar rotações e encontrar  $\sigma'_y$  diagonal, obtendo  $m_y(E)$ , o que nos possibilita determinar  $\mathbf{m}(E)$ . Quando realizamos rotações na Hamiltoniana do tipo transformação unitária,  $H' = UHU^\dagger$ , a função de Green é transformada da mesma forma,  $G' = UGU^\dagger$ . Assim, utilizando a propriedade das transformações unitárias,  $U^\dagger U = 1$ , e sabendo que o traço é um invariante sobre rotações, podemos escrever a densidade magnética generalizada de estados como:

$$\mathbf{m}(E) = -\frac{1}{\pi} \Im \text{Tr}[\sigma U^\dagger U G U^\dagger U] = -\frac{1}{\pi} \Im \text{Tr}[\sigma' G'] \quad (2.49)$$

onde  $\sigma'$  é a matriz de Pauli após a transformação unitária.

Para produzir uma representação diagonal e calcular  $m_x(E)$  e  $m_y(E)$ , as matrizes de transformação unitária são diferentes nas três direções, onde suas escolhas devem ser feitas de modo que,

$$\sigma'_x = U_1 \sigma_x U_1^\dagger = \sigma_z \quad e \quad (2.50)$$

$$\sigma'_y = U_2 \sigma_y U_2^\dagger = \sigma_z. \quad (2.51)$$

No caso trivial, temos que a transformação unitária  $U_3$  é justamente a matriz identidade, a qual torna  $\sigma'_z$  diagonal.

Decompondo a Hamiltoniana em duas partes (seção 2.2.2), temos uma parte spin-dependente  $\mathbf{b}$  e outra spin-independente  $H^0$ . Quando aplicamos a transformação unitária  $U$  na Hamiltoniana, apenas a parte spin-dependente é afetada. Dessa maneira a Hamiltoniana transformada é dada pela seguinte expressão:

$$H' = H^0 \mathbf{1} + \mathbf{b} \cdot U \sigma U^\dagger. \quad (2.52)$$

A partir de agora, os elementos da matriz Hamiltoniana podem ser construídos usando parâmetros do LMTO para a base *tight-binding* e na aproximação de primeira ordem. Em nossas notações,  $Q = RL$  representará os índices dos sítios e dos orbitais, enquanto que a parte independente do spin dos parâmetros de potencial será representado por 0 sobrescrito. Por outro lado, a parte dependente do spin será indexada por 1 sobrescrito. Portanto, os elementos de matriz da parte spin-independente da Hamiltoniana ( $H^0$ ) é dado por:

$$H_{QQ'}^0 = \bar{C}_Q^0 + \bar{\Delta}_Q^{0\frac{1}{2}} \bar{S}_{QQ'} \bar{\Delta}_{Q'}^{0\frac{1}{2}} + \bar{\Delta}_Q^{1\frac{1}{2}} \bar{S}_{QQ'} \bar{\Delta}_{Q'}^{1\frac{1}{2}} \mathbf{m}_Q \cdot \mathbf{m}_{Q'}, \quad (2.53)$$

e a parte spin-dependente pode ser escrita como:

$$\mathbf{B}_{QQ'} = \left( \bar{C}_Q^1 + \bar{\Delta}_Q^{1\frac{1}{2}} \bar{S}_{QQ'} \bar{\Delta}_{Q'}^{0\frac{1}{2}} \right) \mathbf{m}_Q + \bar{\Delta}_Q^{0\frac{1}{2}} \bar{S}_{QQ'} \bar{\Delta}_{Q'}^{1\frac{1}{2}} \mathbf{m}_{Q'} + \bar{\Delta}_Q^{1\frac{1}{2}} \bar{S}_{QQ'} \bar{\Delta}_{Q'}^{1\frac{1}{2}} \mathbf{m}_Q \times \mathbf{m}_{Q'}. \quad (2.54)$$

Com a Hamiltoniana da eq. 2.52, o método de recorrência pode agora ser usado três vezes consecutivas, para cada uma das transformações unitárias  $U_1$ ,  $U_2$  e  $U_3$  de tal forma que se obtenha  $m_x(E)$ ,  $m_y(E)$  e  $m_z(E)$ . Integrando as componentes das densidades de estado spin polarizado até o nível de Fermi, obtemos a direção do momento de spin local.

# Capítulo 3

## Resultados e Discussões

Neste capítulo, apresentamos nossos resultados referentes ao estudo das propriedades magnéticas de nanoestruturas adsorvidas em superfícies metálicas. Nas seções 3.1 a 3.7 tratamos os sistemas constituídos por aglomerados de Fe-Co e Fe-Pt sobre a Pt(111). Na seção 3.8 temos os sistemas compostos por *nanoclusters* de Mn sobre a Ag(111). Os trabalhos experimentais e teóricos que nos motivaram para realizar estes estudos são também citados.

### 3.1 Estrutura eletrônica da Pt *bulk* e da superfície de Pt(111)

Nesta seção, apresentamos os cálculos da estrutura eletrônica da Pt *bulk* (3.1.1) e da superfície de Pt(111) (3.1.2). Conforme exposto no Cap. 2, no método RS-LMTO-ASA esses cálculos são necessários, tendo em vista que tomamos as nanoestruturas adsorvidas como uma perturbação sobre a superfície de Pt(111) sem defeitos, e fixamos o nível de Fermi no valor obtido para a Pt *bulk*, sendo, portanto, necessário calcular seus respectivos parâmetros de potencial.

#### 3.1.1 Estrutura eletrônica da Pt *bulk*

Para calcular a estrutura eletrônica da Pt *bulk* utilizando o método RS-LMTO-ASA, simulamos uma rede cúbica de face centrada (fcc), com aproximadamente 7500 átomos, onde usamos o parâmetro de rede experimental da Pt de 3.92Å. A figura 3.1 representa esquematicamente o sistema com um átomo

central, seus 12 primeiros vizinhos e 6 segundos vizinhos em uma estrutura cristalina fcc.

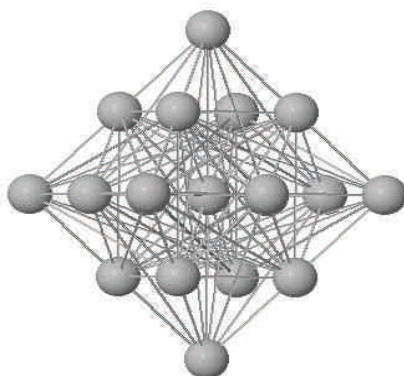


Figura 3.1: Representação esquemática de uma rede fcc.

Na figura 3.2 apresentamos a densidade de estados local (*Local Density of States* - LDOS) para *Pt bulk*. Como esperado a densidade de spins majoritários (*up*) é igual à densidade de spins minoritários (*down*), ou seja, a Pt é um material não magnético. Cabe lembrar que o momento de spin é dado por:  $m_{spin} = n_{\uparrow} - n_{\downarrow}$ , onde  $n_{\uparrow}$  e  $n_{\downarrow}$  são as ocupações das bandas com spins *up* e *down*, respectivamente, i.e; os  $m^{(0)}$  da densidade de estados (ver eq. (2.28)). Como a Pt apresenta uma alta LDOS no nível de Fermi, isso caracteriza uma elevada suscetibilidade magnética [44, 55].

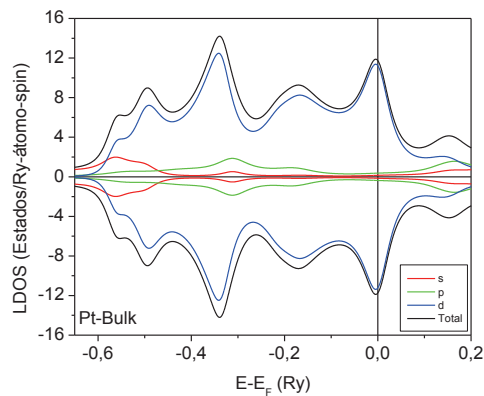


Figura 3.2: Densidade de estados local (LDOS) para *Pt bulk*.

### 3.1.2 Estrutura eletrônica da superfície de Pt(111)

Para calcularmos a estrutura eletrônica da superfície de Pt(111), fixamos o nível de Fermi no valor encontrado para a Pt *bulk*. Simulamos um sistema composto por duas camadas de esferas vazias (Vz-1 e Vz-2) e quatro camadas de Pt na direção (111) (Pt(111)-(S), Pt(111)-(S-1), Pt(111)-(S-2) e Pt(111)-(S-3)), onde seus parâmetros de potencial foram obtidos de forma autoconsistente. Os parâmetros de potencial usados na Hamiltoniana das camadas subseqüentes a camada Pt(S-3) foram mantidos fixos nos valores encontrados para a Pt *bulk*. Desta forma, nosso sistema é formado por seis camadas calculadas autoconsistentemente e os demais sítios simulam o *bulk*. Note-se que cada plano na direção (111) é definido por  $(x + y + z) = Ba$ , onde  $B$  é uma constante e  $a$  é o parâmetro de rede experimental da Pt. O plano adjacente a este é caracterizado por  $(x + y + z) = (B + 0.5)a$ . Vale lembrar que os átomos pertencentes a uma mesma camada são equivalentes. A figura 3.3 mostra de forma esquemática os planos da superfície de Pt(111).

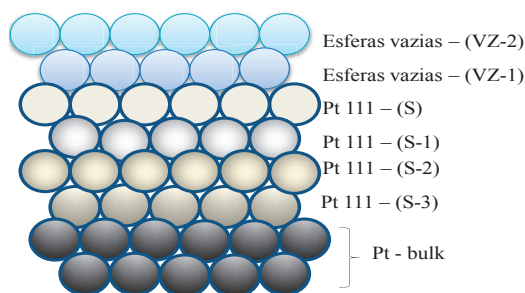


Figura 3.3: Representação esquemática da superfície de Pt(111).

Na figura 3.4 apresentamos as LDOS dos planos Pt(111)-(S), Pt(111)-(S-1), Pt(111)-(S-2) e Pt(111)-(S-3) para a superfície de Pt(111). A partir dessas LDOS, podemos verificar que todos os planos possuem uma alta densidade de estados no nível de Fermi, logo, segundo o critério de Stoner [55], esses planos possuem uma elevada suscetibilidade magnética. Analisando a LDOS do plano Pt(111)-(S), percebemos que este apresenta uma LDOS bem diferente da Pt *bulk* (ver fig. 3.4), onde essa diferença se deve aos efeitos de superfície incluindo um menor número de coordenação dos átomos da superfície.

Analisando as LDOS dos planos subseqüentes ao plano Pt(111)-(S) (ver fig. 3.4), percebemos que à medida que nos afastamos do plano superficial, como esperado, as LDOS dos planos vão alargando, tendendo a LDOS da Pt *bulk*. A densidade de estados da camada Pt(111)-(S-3) é aproximadamente igual à LDOS da Pt *bulk* (ver fig. 3.2), indicando que o número de camadas considerado é suficiente para simular de forma apropriada esta superfície.

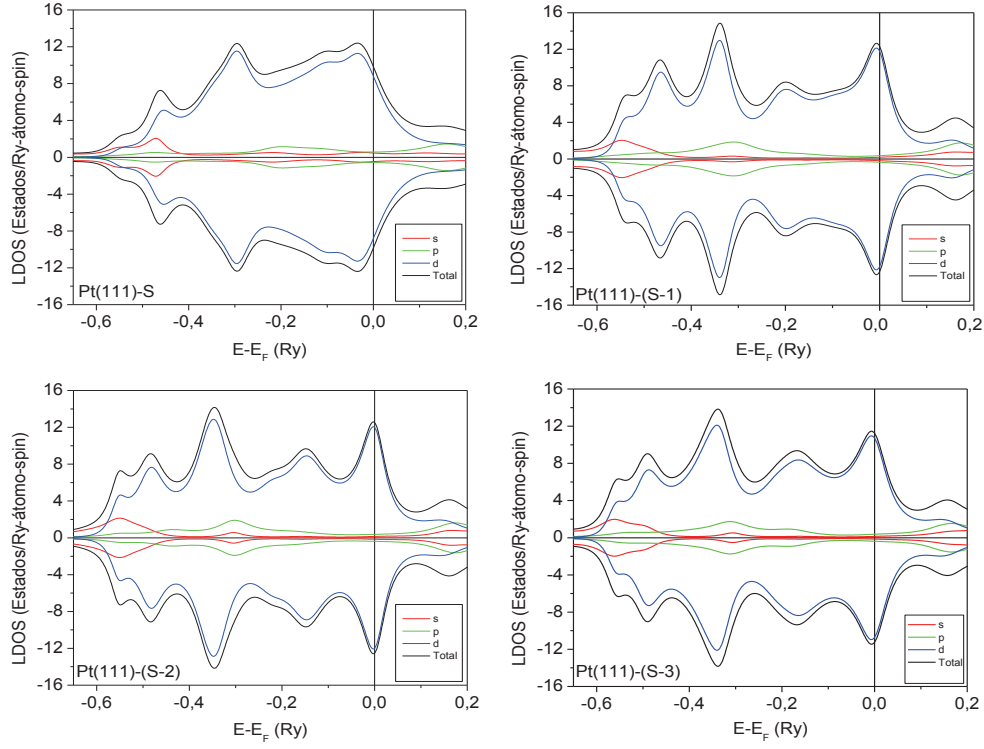


Figura 3.4: Densidade de estados local (LDOS) para Pt(111)-(S), Pt(111)-(S-1), Pt(111)-(S-2) e Pt(111)-(S-3).

## 3.2 Nanofios de Fe-Co adsorvidos sobre a Pt(111)

Nesta seção, apresentamos os resultados obtidos para nanofios compostos por dois átomos de Fe separados por átomos de Co sobre a superfície de Pt(111), onde variamos a quantidade de Co entre os átomos de Fe.

Tivemos por motivação um trabalho experimental e teórico [30], no qual foram realizadas medidas via XMCD e MOKE (*Magneto-Optical Kerr Effect*) e cálculos *ab initio* das propriedades magnéticas (momentos magnéticos, energia de anisotropia magnética, etc.) de filmes finos de  $Fe_xCo_{1-x}$  depositados sobre uma superfície de Pt(111). Tais estudos mostraram a relação entre as propriedades magnéticas destes sistemas e a estequiometria do filme fino, tendo-se que interessantes e inesperadas propriedades foram observadas. Por exemplo, observou-se que os momentos de spin do Fe e do Co são fracamente dependentes da estequiometria do filme e com valores  $\sim 3\mu_B/\text{átomo}$  e  $\sim 2\mu_B/\text{átomo}$ , respectivamente, exceto para monocamada pura de Fe. No entanto, o momento orbital e a energia de anisotropia mostram uma forte dependência com a composição da liga, com um valor máximo para  $x = 0.35$  tanto para o Co, quanto para o Fe. Cálculos de estrutura eletrônica, neste mesmo trabalho, mostraram que este comportamento, jamais observado em ligas Fe-Co *bulk*, é devido à redução de dimensionalidade dos filmes.

Desta forma, no presente trabalho investigamos teoricamente qual o comportamento magnético no caso de sistemas com dimensionalidade ainda menor, i.e; nanofios Fe-Co sobre a Pt(111). Para todos os sistemas aqui estudados a interação spin-órbita está incluída em nossos cálculos, tanto os apresentados nesta seção quanto os das seções seguintes.

Aqui simulamos nanofios com até quatro átomos de Co, denotados por  $Fe_2Co_n$ , onde  $n$  refere-se ao número de sítios de Co. Na figura 3.5 apresentamos a geometria dos diversos nanofios estudados  $Fe_2Co_n$  adsorvidos em Pt(111). Os átomos adsorvidos ocupam sítios fcc da rede cristalina.

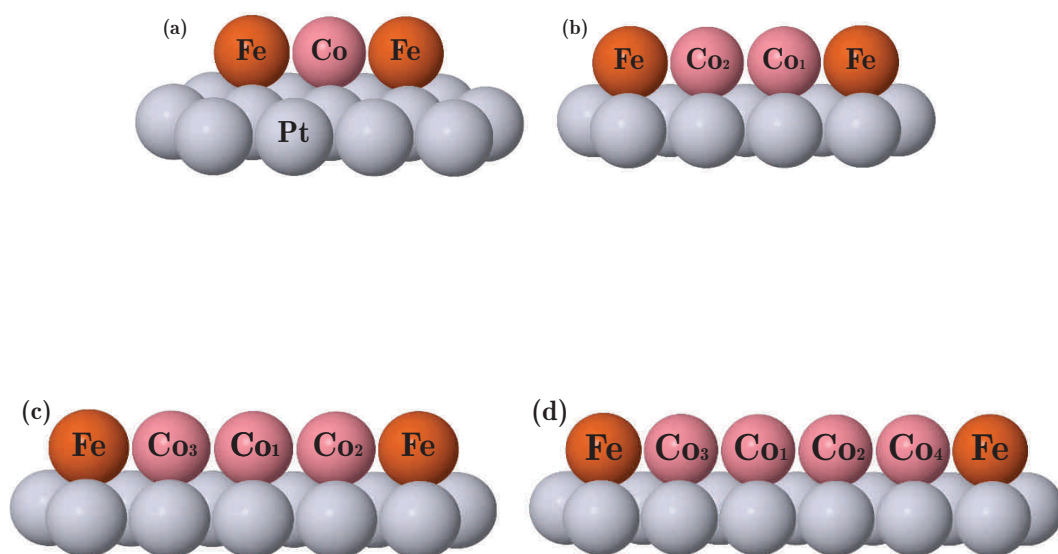


Figura 3.5: Representação esquemática dos nanofios  $Fe_2Co_n$  ( $n=1, 2, 3$  e  $4$ ) sobre a Pt(111).

Com relação à configuração magnética destes sistemas, verificamos que todos os nanofios Fe-Co sobre a Pt(111) mostram um ordenamento FM. Para analisar este resultado calculamos os parâmetros de troca  $J_{ij}$  [52] entre os diferentes sítios dos nanofios. No caso do sistema  $Fe_2Co_1$ , obtivemos que o valor de  $J_{ij}$  entre os átomos de Fe é de  $-0.3\text{mRy}/\text{átomo}$ , sugerindo um acoplamento antiferromagnético (AFM) entre eles. No entanto, a interação entre os momentos dos átomos Fe e Co é de  $3.3\text{mRy}/\text{átomo}$ . Desta forma, a configuração mais estável para o nanofio  $Fe_2Co_1$  é uma configuração ferromagnética (FM).

Referente aos sistemas com um maior número de sítios de Co entre os de Fe, na figura 3.6 apresentamos um gráfico do parâmetro de troca  $J_{ij}$  entre os átomos de Fe em função da distância. O valor de  $J_{ij}$  para o dímero de Fe (número de átomos de Co igual a zero) foi calculado em outro trabalho anterior do grupo [56]. Note-se que os valores  $J_{ij}$  entre os momentos dos átomos de Fe das extremidades são sempre negativos (excetuando o caso onde o número de átomos de Co é igual a zero) e quando

aumentamos o número de átomos de Co nos nanofios e, portanto, a distância entre os sítios de Fe, a magnitude de  $J_{ij}$  entre os Fe decai rapidamente. No entanto, há uma forte interação de troca positiva entre os momentos do Fe e Co ( $J_{ij} \sim 3.5 \text{ mRy}/\text{átomo}$ ), bem como entre os momentos dos átomos de Co ( $J_{ij} \sim 1.7 \text{ mRy}/\text{átomo}$ ), tendo-se que todos os sistemas apresentam uma configuração ferromagnética (FM) como estado mais estável.

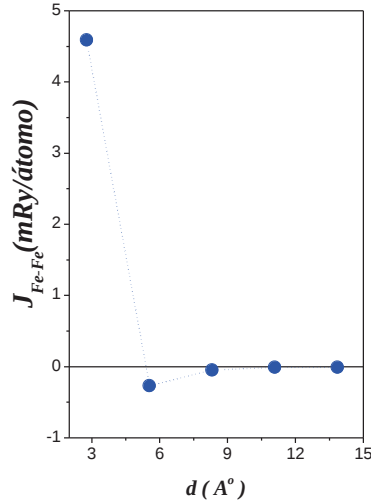


Figura 3.6: Parâmetro de troca entre os momentos dos átomos de Fe dos nanofios de Fe-Co sobre a Pt(111).

Com relação aos momentos magnéticos destes sistemas, vamos primeiramente analisar o nanofio com apenas um átomo de Co entre os átomos de Fe (fig. 3.5(a),  $\text{Fe}_2\text{Co}_1$ ). Para este sistema, calculamos que os momentos de spin nos átomos de Fe (os quais são equivalentes) são de  $3.61\mu_B/\text{átomo}$  e os momentos orbitais de  $0.18\mu_B/\text{átomo}$ . Já o momento magnético de spin do Co é de  $2.17\mu_B$ , enquanto o momento orbital é  $0.20\mu_B$ . Nossos resultados mostram também um elevado momento induzido nos átomos de Pt da superfície, variando entre  $0.12\mu_B/\text{átomo}$  e  $0.16\mu_B/\text{átomo}$ , dependendo de sua localização. Esses elevados valores dos momentos induzidos nos átomos de Pt da superfície, podem ser explicados por sua alta suscetibilidade, associada à elevada LDOS em  $E_F$  (ver fig. 3.4) e a relevante hibridização entre os estados  $3d$  e  $5d$ . Na figura 3.7 apresentamos as LDOS nos sítios de Fe e Co no nanofio  $\text{Fe}_2\text{Co}_1$ . Podemos perceber que tanto para o Fe quanto para o Co as bandas majoritárias apresentam um pico em torno de  $-0.25\text{Ry}$  e  $-0.15\text{Ry}$ , respectivamente. Para as bandas minoritárias, verificamos que o Co central, por ter um maior número de vizinhos, apresenta esta banda mais alargada, i.e, uma maior hibridização comparada a do Fe.



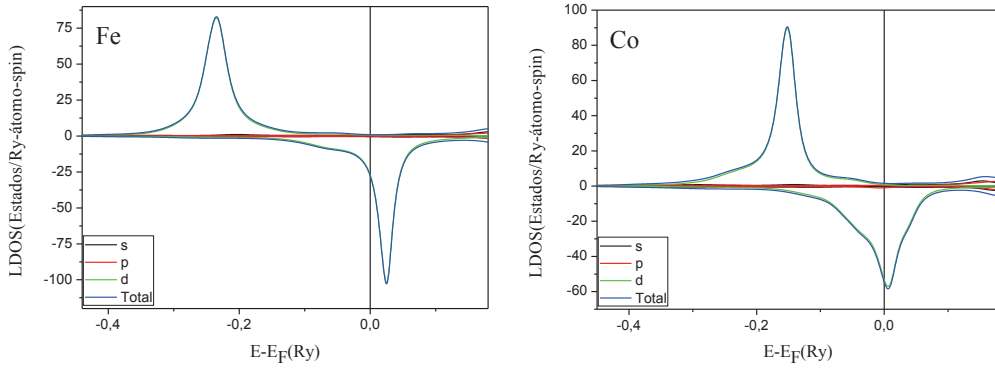


Figura 3.7: Densidade de estados local (LDOS) nos sítios de Fe e Co no Nanofio  $Fe_2Co_1$  sobre a Pt(111).

Referente aos demais nanofios  $Fe_2Co_n$  com um maior número de átomos de Co entre os sítios de Fe, verificamos que os momentos de spin dos átomos de Fe em todos os nanofios ficam sempre em torno de  $3.6\mu_B/\text{átomo}$  e  $\sim 2.3\mu_B/\text{átomo}$  para os sítios de Co.

Na figura 3.8 apresentamos as densidades de estados local (LDOS) nos sítios do nanofio composto por dois átomos de Fe e três átomos de Co entre eles ( $Fe_2Co_3$  - ver figura 3.5(c)). Lembrando que os dois átomos de Fe são equivalentes, bem como os dois átomos de Co próximos a extremidade, desta forma as densidades de estados também são equivalentes. Para a LDOS nos sítios de Fe, temos a banda majoritária completamente preenchida e a minoritária pouco preenchida, tendo-se que o momento está praticamente saturado, e, portanto, há uma pequena variação no seu valor para os diferentes sistemas. Analisando as LDOS nos sítios de Co deste nanofio ( $Fe_2Co_3$ ), temos as bandas majoritárias quase totalmente ocupadas, enquanto que as bandas minoritárias estão parcialmente preenchidas. Pode-se perceber que há um maior alargamento na parte minoritária da LDOS para o  $Co_2$ , localizado próximo ao Fe, devido à maior hibridização, em comparação a LDOS do Co central ( $Co_1$ ). Isto leva a pequenas variações no valor do momento de spin nos sítios de Co ( $\sim 0.1\mu_B/\text{átomo}$ ).

Na figura 3.9 temos os momentos de spin e orbitais médios em função da concentração ( $x$ ) nos nanofios  $Fe_{1-x}Co_x$  sobre a Pt(111). Os valores para as concentrações 100% ( $x = 1$  nanofio de Co puro e  $x = 0$  nanofios de Fe puro) foram retirados de um trabalho anterior do grupo [56]. Verificamos para os momentos de spin nos sítios de Fe e Co um comportamento análogo ao observado experimentalmente para monocadas de ligas Fe-Co sobre a Pt(111) [30], onde estes valores praticamente não variam, com a variação da concentração. No entanto, os valores para os nanofios são superiores aos obtidos para as monocamadas, devido à menor dimensionalidade dos nanofios. Referente aos momentos orbitais médios calculados verificamos que nos sítios de Co estes valores aumentam significativamente com o aumento da quantidade de átomos de Co nos nanofios. Porém, nos sítios de Fe obtivemos um valor máximo do momento orbital  $\sim 0.18\mu_B/\text{átomo}$  para concentração igual a 50%. Este comportamento é diferente do

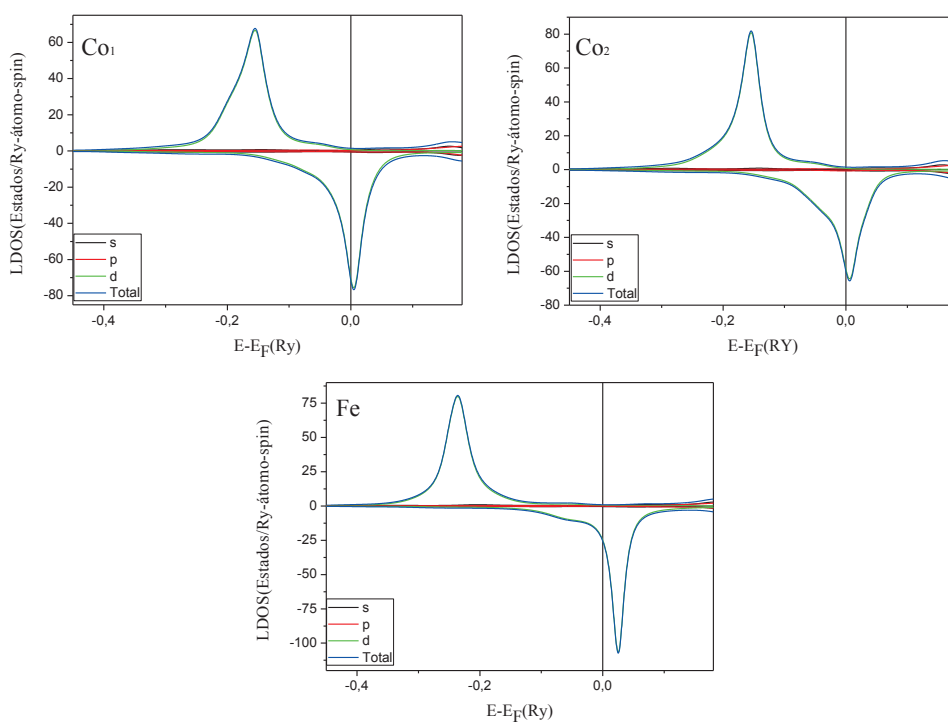


Figura 3.8: Densidade de estados local (LDOS) nos sítios de Fe e Co no Nanofio  $Fe_2Co_3$  sobre a Pt(111).

observado experimentalmente para monocamadas de ligas Fe-Co sobre a Pt(111). Notes-se que para concentrações diferentes de  $x = 0$  e  $x = 1$  a quantidade de átomos de Fe foi fixada em 2 (fig. 3.5). Desta forma, acreditamos ser interessante que em um trabalho futuro sejam realizados cálculos para nanofios de ligas Fe-Co ordenadas e desordenadas sobre a Pt(111), a fim de ter um completo entendimento da variação do momento com a concentração da liga.

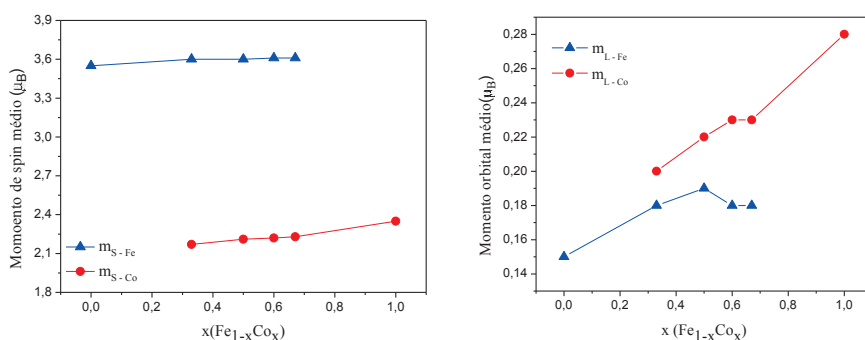


Figura 3.9: Momentos de spin e orbitais médios em função da concentração de Fe e Co, para os nanofios de Fe-Co em Pt(111).

### 3.3 Nanofios de Fe-Pt adsorvidos sobre a Pt(111)

Nesta seção, apresentamos nossos estudos para nanofios compostos por átomos de Fe e Pt sobre a superfície de Pt(111). Dentre os vários trabalhos da literatura que nos motivaram para a realização deste estudo, destacamos uma pesquisa experimental-teórica [31] que investigou o magnetismo de monocamadas de ligas Fe-Pt sobre a superfície de Pt, mostrando a complexa correlação de estrutura e magnetismo nestas superfícies. Via estudo usando STM, XMCD e teoria *ab initio*, os autores mostram que dependendo do número de coordenação atômica dos sítios de Fe tem-se configurações FM ou um complexo magnetismo não-colinear. Também são apresentadas no referido trabalho discussões referentes a influência das interações Dzyaloshinski-Moriya (DM) [57] no ordenamento magnético destes sistemas. As observações experimentais sugerem um acoplamento colinear e FM entre os momentos do Fe e Pt, um momento induzido da Pt de  $\sim 0.26\mu_B$  e uma forte correlação entre o valor da energia de anisotropia e a concentração das ligas, onde a maior anisotropia foi encontrada para ligas com coberturas aproximadamente equivalentes de Fe e Pt (50%-60% de Fe). Cabe também citar, como mencionado no Cap. 1, que há a possibilidade experimental de determinar a interação magnética entre dímeros magnéticos, ou entre adátomos e nanofios magnéticos adsorvidos em superfícies [3,4,14,16], tendo-se como exemplo a obtenção experimental do parâmetro de troca de  $16\pm 1$  meV/átomo para um dímero de Fe sobre a superfície de Pt(111) [16].

Na figura 3.10 mostramos as formas geométricas dos nanofios aqui estudados, onde nas extremidades dos nanofios temos átomos de Fe ligados por átomos de Pt entre eles denotados por  $Fe_2Pt_n$ , sendo  $n$  o número de sítios de Pt e simulamos sistemas com  $n=1,2,3,4$  e 5. Para estes sistemas não consideramos relaxação estrutural. Para justificar tal abordagem realizamos também cálculos com relaxação para o dímero de Fe e comparamos com os casos sem relaxação.

Vamos primeiramente analisar o nanofio formado por dois átomos de Fe e um de Pt ( $Fe_2Pt_1$ , fig. 3.10(a)). Para este nanofio, nossos cálculos indicam um momento de spin de  $3.63\mu_B$  e um momento orbital de  $0.18\mu_B$  nos átomos de Fe. Para o átomo de Pt, entre os Fe do nanofio, obtivemos um momento de spin induzido bastante elevado de  $0.37\mu_B$  e momento orbital de  $0.20\mu_B$ . Na figura 3.11 mostramos as LDOS nos sítios de Fe e Pt do nanofio  $Fe_2Pt_1$ , onde podemos observar que o elevado momento induzido na Pt deve-se a forte hibridização entre os estados  $3d$  do Fe e  $5d$  da Pt. Para o sítio de Fe, temos uma LDOS com a banda majoritária quase totalmente preenchida, com um pico localizado em torno de  $-0.25Ry$  e a banda minoritária pouco preenchida, com um pico acima de  $E_F$  em torno de  $+0.02Ry$ .

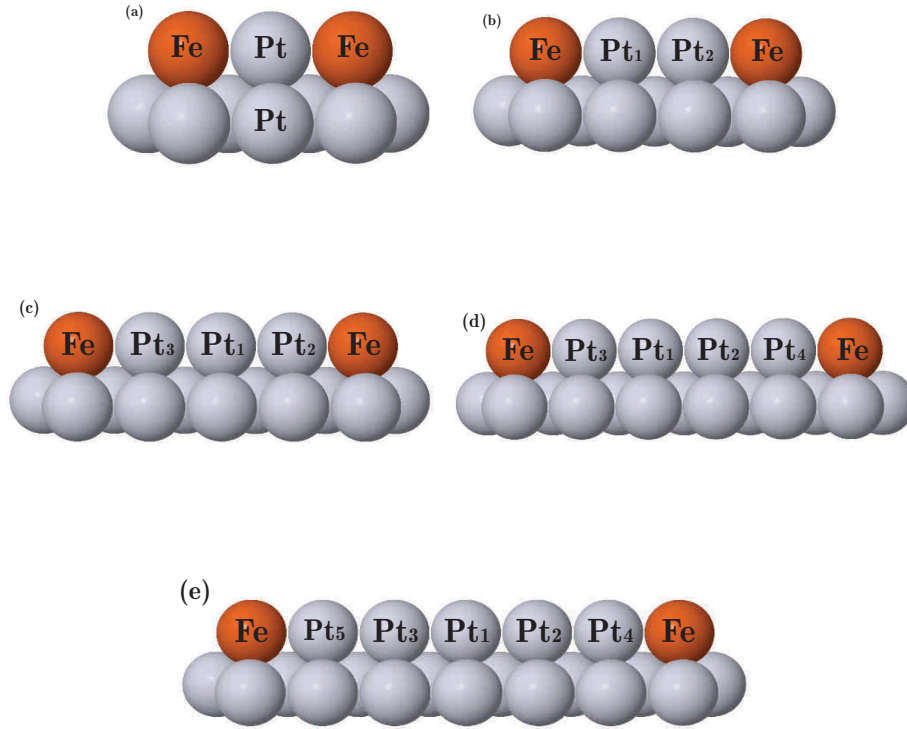


Figura 3.10: Representação esquemática dos nanofios de Fe-Pt sobre a Pt(111).

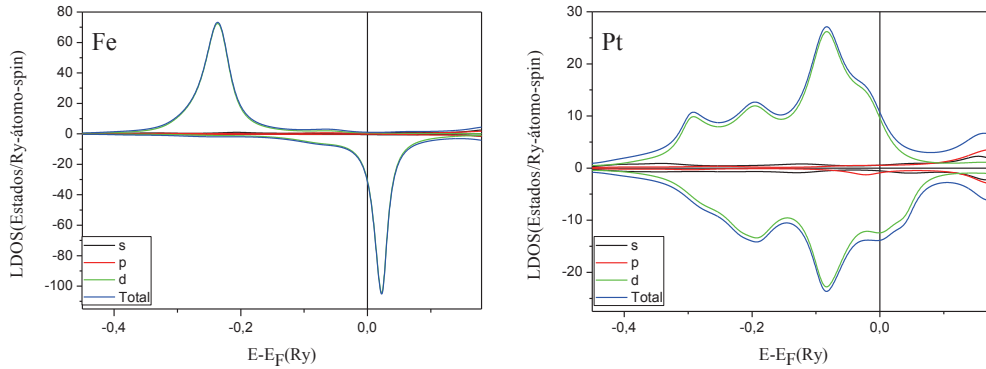


Figura 3.11: Densidade de estados local (LDOS) nos sítios de Fe e Pt do nanofio  $Fe_2Pt_1$  sobre a Pt(111).

Para o nanofio  $Fe_2Pt_2$  sobre Pt(111) (fig. 3.10(b)), os momentos de spin e orbital nos átomos de Fe são os mesmos valores obtidos para o sistema  $Fe_2Pt_1$ ,  $3.63\mu_B$  e  $0.18\mu_B$ , respectivamente. No entanto, os valores dos momentos magnéticos induzidos nos sítios de Pt ( $0.27\mu_B$ /átomo para o momento de spin e  $0.11\mu_B$ /átomo para o momento orbital) são menores comparados ao sistema com um átomo de Pt. Podemos explicar essa diminuição nos momentos dos átomos de Pt do nanofio  $Fe_2Pt_2$  pelo menor

número de primeiros vizinhos Fe que cada átomo de Pt do sistema possui.

À medida que aumentamos o tamanho dos nanofios ( $Fe_2Pt_3$ ,  $Fe_2Pt_4$  e  $Fe_2Pt_5$ ), ou seja, acrescentamos mais átomos de Pt ligando os átomos de Fe, percebemos que os momentos magnéticos de spin e orbital nos átomos de Fe praticamente não sofrem variações, ficando em torno de  $3.63\mu_B$  e  $0.18\mu_B$ , respectivamente. Por outro lado, os momentos magnéticos induzidos nos átomos de Pt, variam de acordo com o tamanho do nanofio e a posição do átomo. Esses valores variam entre  $0.37\mu_B$  à  $-0.02\mu_B$  para o momento de spin e  $0.19\mu_B$  à  $-0.02\mu_B$  para o momento orbital. Os valores dos momentos da Pt diminuem à medida que nos afastamos das extremidades do nanofio, devido a menor influência dos átomos magnéticos de Fe.

Na figura 3.12 apresentamos as densidades de estados nos sítios do nanofio  $Fe_2Pt_5$  sobre a Pt(111). Note-se que o sítio  $Pt_4$ , primeiro vizinho do átomo de Fe, apresenta uma banda mais alargada, comparada as bandas dos sítios  $Pt_1$ , devido a maior hibridização.

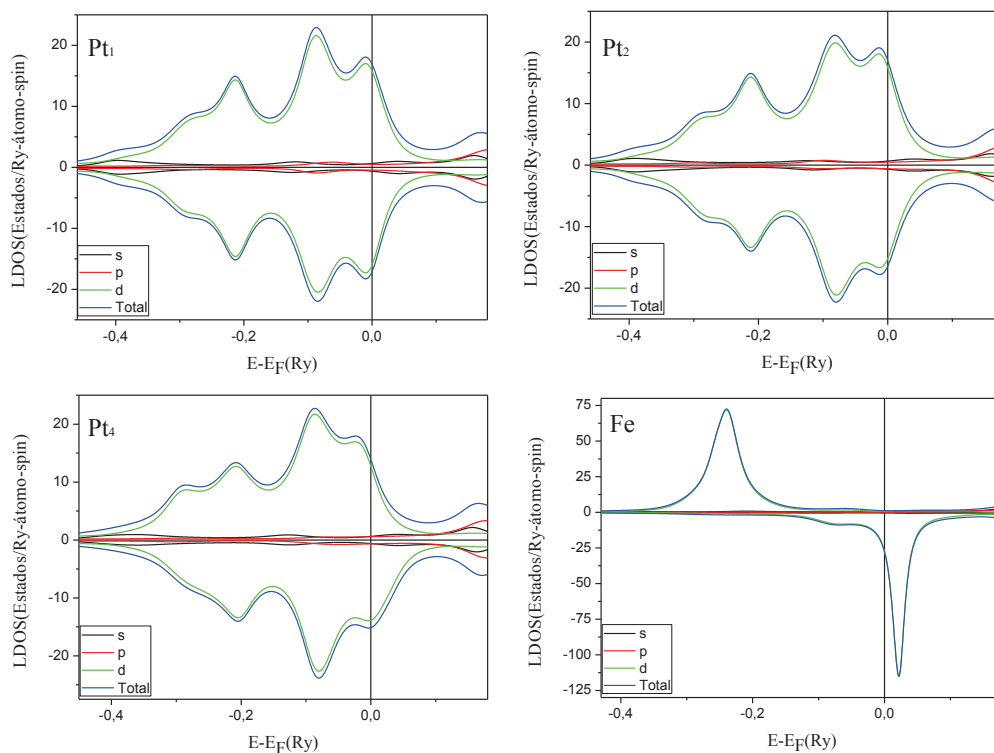


Figura 3.12: Densidade de estados local (LDOS) nos sítios de Fe e Pt do nanofio  $Fe_2Pt_5$  sobre a Pt(111).

Cabe ressaltar que nossos resultados estão em boa concordância com resultados experimentais para monocamadas de ligas compostas de Fe-Pt sobre a Pt(111) [31], indicando elevados momentos induzidos nos sítios de Pt. No entanto, como esperado, os valores destes momentos são superiores para os nanofios, comparados as monocamadas, dado o menor número de coordenação nos sistemas

unidimensionais. Sabe-se que a energia de anisotropia magnética (MAE) está diretamente relacionada ao momento orbital [19], onde sistemas com elevada MAE apresentam elevados valores de momentos orbitais. Assim, apesar de não termos calculado a MAE desses sistemas, podemos inferir que os nanofios com maior momento orbital médio deverão apresentar uma maior MAE. Desta forma, temos que os nanofios com uma quantidade equivalente de átomos de Fe e Pt apresentam um maior momento orbital médio (e maior MAE), pois há um maior momento induzido na Pt, em concordância com os resultados experimentais para monocamadas Fe-Pt sobre a Pt(111) [31].

Referente à configuração magnética mais estável destes sistemas, é de interesse analisar o parâmetro de troca  $J_{ij}$ . Apesar da interação de troca entre dímeros de Fe (sem átomos entre eles) sobre a Pt(111) a uma distância de  $5.54\text{\AA}$  ser de  $0.08\text{mRy}/\text{átomo}$  [56](fig. 3.13(a)), quando colocamos um átomo de Pt ligando esses átomos magnéticos (nanofio  $Fe_2Pt_1$ , fig. 3.13(b)), temos que a interação é negativa com um valor de  $-0.13\text{mRy}/\text{átomo}$ , sugerindo uma configuração colinear AFM entre os sítios Fe. No entanto, temos que o valor de  $J_{ij}$  entre os átomos de Fe e a Pt central é de  $0.42\text{mRy}/\text{átomo}$ , tendo-se uma competição entre as interações (ver fig. 3.13) Fe-Fe e Fe-Pt, podendo levar a uma configuração não-colinear.

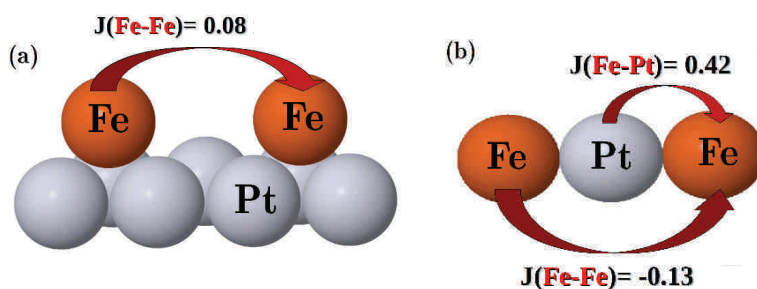


Figura 3.13: Representação esquemática do parâmetro de troca (mRy/átomo) para o dímero de Fe com distância de  $5.54\text{\AA}$  e do nanofio  $Fe_2Pt_1$  sobre a superfície de Pt(111).

Portanto, realizamos novos cálculos com uma Hamiltoniana que dá liberdade aos momentos magnéticos de configurações não-colineares e assim definimos a configuração de menor energia. Desta forma, nossos cálculos mostram que a configuração mais estável é não-colinear, onde os momentos nos átomos de Fe ficam com um ângulo de  $170^\circ$  entre si e aproximadamente  $85^\circ$  com o momento induzido na Pt (ver fig. 3.14).

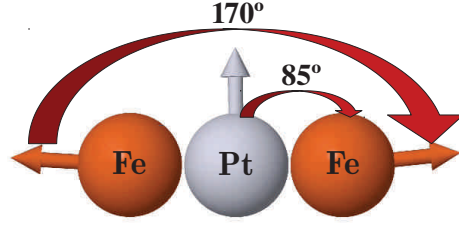


Figura 3.14: Configuração magnética mais estável para o nanofio  $Fe_2Pt_1$  sobre a superfície de Pt(111).

Para o sistema  $Fe_2Pt_2$  (fig. 3.10(b)) o valor de  $J_{ij}$  entre os momentos nos átomos de Fe é de  $-1.29\text{mRy}/\text{átomo}$ , sendo este acoplamento mais elevado que o obtido entre os sítios de Fe no nanofio  $Fe_2Pt_1$ , apesar da distância entre os átomos de Fe ser maior. Ainda para o sistema  $Fe_2Pt_2$  obtivemos que a interação entre os momentos do átomo de Fe e do átomo de Pt primeiro vizinho pertencente ao nanofio é de  $0.44\text{mRy}/\text{átomo}$ , enquanto que o valor de  $J_{ij}$  entre os momentos induzidos nos átomos de Pt centrais é de  $0.02\text{mRy}/\text{átomo}$ .

Objetivando determinar a configuração magnética de menor energia para este sistema  $Fe_2Pt_2$ , realizamos cálculos para as possíveis configurações colineares e também cálculos não-colineares e determinamos que o estado AFM apresentado na fig. 3.15 é o mais estável.

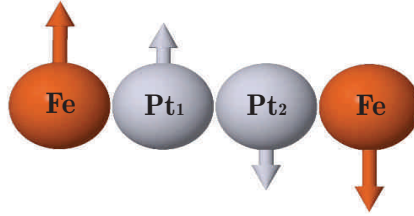


Figura 3.15: Configuração magnética mais estável para o nanofio  $Fe_2Pt_2$  sobre a superfície de Pt(111).

A partir dos nossos resultados para os diversos nanofios de  $Fe_2Pt_n$  ( $Fe_2Pt_1$ ,  $Fe_2Pt_2$ ,  $Fe_2Pt_3$ ,  $Fe_2Pt_4$  e  $Fe_2Pt_5$ ), verificamos que os parâmetros de troca entre os momentos dos átomos de Fe obedecem uma interação do tipo RKKY (*Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida*) [4, 58–60], ou seja, essas interações oscilam entre valores positivos e negativos em função da distância, e portanto, do número de átomos de Pt entre eles, conforme mostra a figura 3.16(a). Essas interações entre os momentos de spin são indiretas e intermediadas pelos elétrons de condução da Pt. Na tabela 3.1 apresentamos os resultados dos valores de  $J_{ij}$  entre os momentos dos átomos de Fe e de Pt primeiros vizinhos para os diversos sistemas estudados

aqui. Note-se que este acoplamento é sempre positivo e igual a 0.4mRy/átomo para sistemas com 1 ou dois átomos de Pt entre os Fe, estabilizando-se no valor de 0.3mRy/átomo para sistemas maiores. Com exceção do sistema com apenas um átomo de Pt entre os sítios de Fe, nossos resultados estão em concordância com resultados experimentais para monocamadas Fe-Pt sobre a Pt(111), onde tais medidas também sugerem um alinhamento colinear FM dos momentos do Fe e da Pt [31].

Tabela 3.1: Parâmetros de troca ( $J_{ij}$ )(mRy/átomo) entre os momentos dos átomos de Fe e Pt primeiro vizinho pertencente ao nanofio, para os Nanofios de  $Fe_2Pt_n$  sobre a Pt(111).

Nanofios	$J_{ij}$
$Fe_2Pt_1$	0.4
$Fe_2Pt_2$	0.4
$Fe_2Pt_3$	0.3
$Fe_2Pt_4$	0.3
$Fe_2Pt_5$	0.3

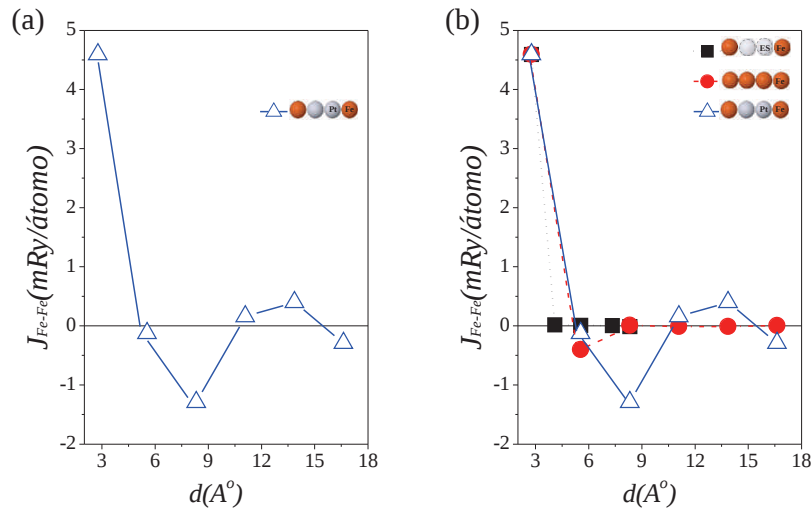


Figura 3.16: (a) Parâmetro de troca entre os momentos dos átomos de Fe dos nanofios de Fe-Pt sobre a Pt(111), (b) Parâmetro de troca entre os dímeros de Fe sem átomos de Pt entre eles (quadrado), nanofios de Fe (círculo) e nanofios de Fe-Pt (triângulo) sobre a superfície de Pt(111).



Para efeito de comparação na figura 3.16(b) temos o gráfico dos valores de  $J_{ij}$  entre os momentos nos átomos de Fe das extremidades dos nanofios de  $Fe_2Pt_n$ , bem como para nanofios de Fe com até 7 átomos (Fig. 3.17) e dímeros de Fe (sem átomos entre eles e com diferentes distâncias, Fig. 3.18) obtidos em um trabalho anterior do grupo [56]. Por este gráfico podemos notar que a interação entre os sítios de Fe decresce muito mais rapidamente quando não há átomos de Pt ou Fe entre eles. Analisando os casos com átomos de Fe, ou Co, ou Pt entre os sítios de Fe (ver Fig. 3.6 e Fig. 3.16(b)) vemos que os sistemas  $Fe_2Pt_n$  levam a valores  $J_{ij}$  maiores em módulo. Portanto, podemos controlar o acoplamento (ferromagnético, antiferromagnético e não-colinear) entre os átomos de Fe, manipulando a distância e o material entre os átomos de Fe das extremidades dos nanofios.

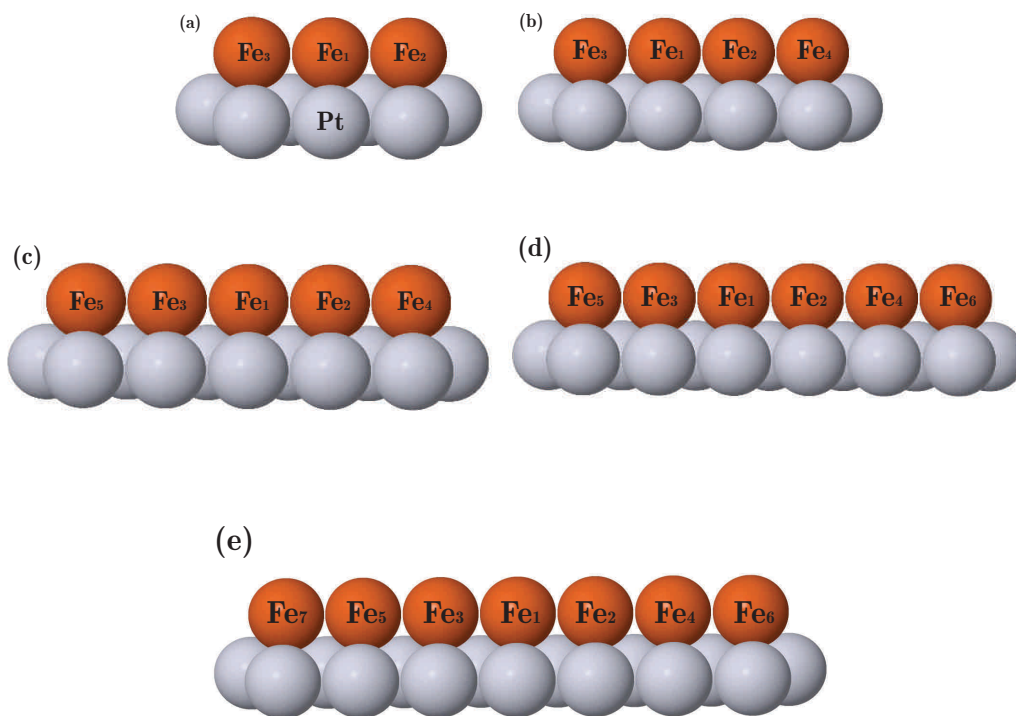


Figura 3.17: Representação esquemática dos nanofios de Fe sobre a Pt(111).

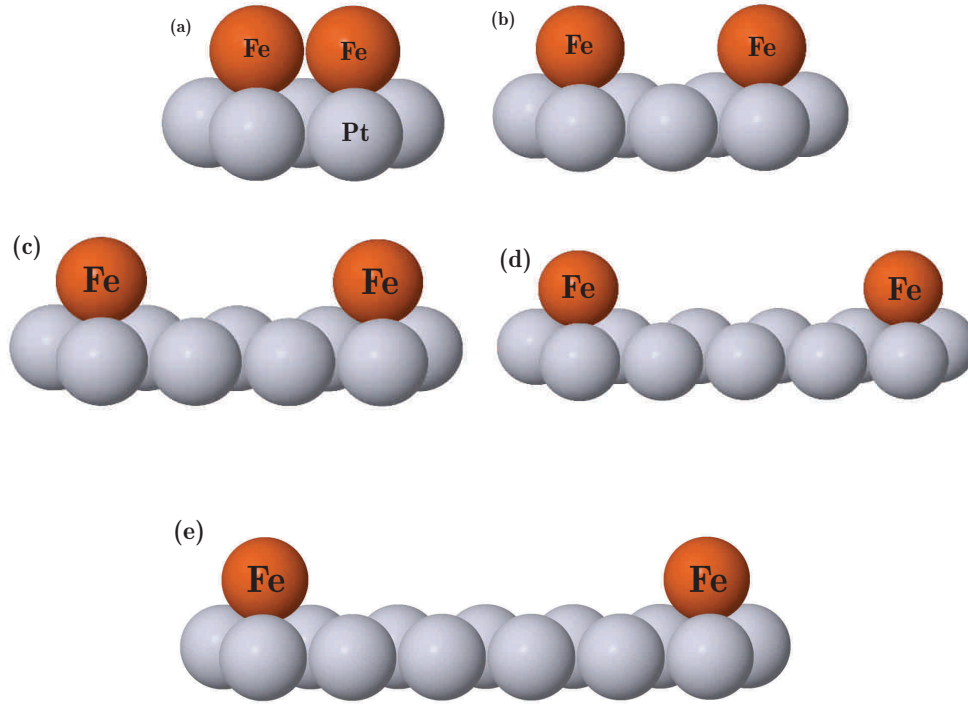


Figura 3.18: Representação esquemática de dímeros de Fe com diferentes distâncias sobre a Pt(111).

A partir dos valores de  $J_{ij}$  entre os momentos nos átomos de Fe dos diversos nanofios de Fe-Pt sobre a Pt(111), podemos concluir que as configurações magnéticas mais estáveis para esses nanofios variam, dependendo da quantidade de átomos de Pt que separam os átomos de Fe. Na figura 3.19 temos as configurações magnéticas de menor energia dos nanofios  $Fe_2Pt_3$ ,  $Fe_2Pt_4$  e  $Fe_2Pt_5$ .

Para investigarmos a influência da relaxação estrutural no comportamento magnético, calculamos a estrutura eletrônica, momentos e acoplamento magnético para um dímero de Fe com uma relaxação de 10% na distância entre o dímero e a superfície de Pt(111), a qual deve ser a relaxação mais relevante para este tipo de dímero criado artificialmente, e a distância entre os átomos de Fe é mantida em  $2.77\text{\AA}$ . Neste caso, verificamos uma diminuição nos valores dos momentos de spin dos átomos de Fe da ordem de 0.05%, enquanto que, os momentos orbitais permanecem praticamente constantes. Referente ao parâmetro de troca  $J_{ij}$  entre os momentos dos átomos de Fe, calculamos um valor de  $2.9\text{mRy}/\text{átomo}$  para o caso com relaxação, o qual é inferior ao valor obtido para um cálculo sem relaxação ( $4.5\text{mRy}/\text{átomo}$ ) [56]. Para comparar estes valores com os resultados experimentais ( $J^*$ ), ressaltamos que em nossos cálculos estes valores apresentados referem-se a  $J^*S^2$ , sendo  $S = m/2$ , onde  $m$  é o momento de spin. Assim, nossos cálculos

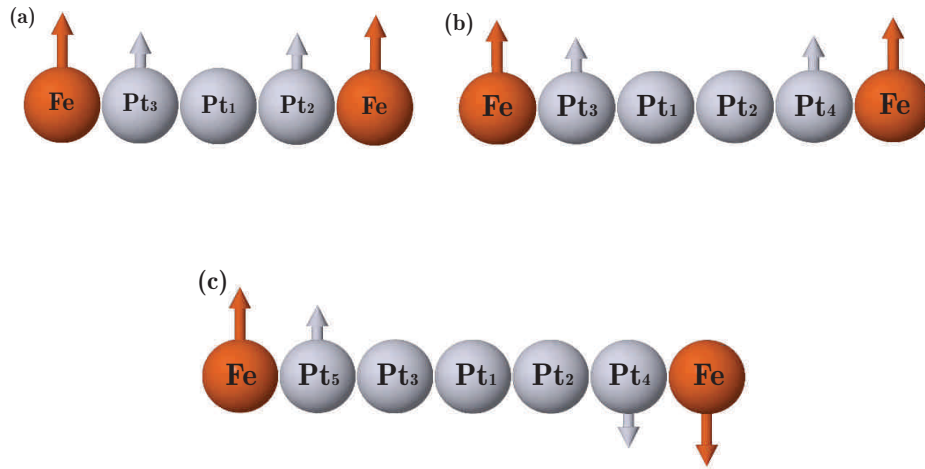


Figura 3.19: Configuração magnética de menor energia dos nanofios de (a)  $Fe_2Pt_3$ , (b)  $Fe_2Pt_4$  e (c)  $Fe_2Pt_5$  sobre a superfície de Pt(111).

indicam valores de  $J^*=18.9\text{meV}/\text{átomo}$  sem relaxação e  $J^*=12.6\text{meV}/\text{átomo}$  com 10% de relaxação. Note-se que estes valores estão próximos do valor obtido experimentalmente ( $J^*=16\pm 1\text{meV}/\text{átomo}$ ) [16].

## 3.4 Nanoestruturas $Fe_4Pt_n$ adsorvidas em Pt(111)

Nesta seção, vamos estudar as propriedades magnéticas de nanoestruturas formadas por 2 dímeros de Fe separados por átomos de Pt (denotados por  $Fe_4Pt_n$ ) sobre a superfície de Pt(111). Estamos particularmente interessados em comparar as configurações magnéticas destas nanoestruturas com as obtidas para sistemas constituídos por dois átomos de Fe separados por sítios de Pt ( $Fe_2Pt_n$ ) sobre a Pt(111) (ver sec. 3.3).

### 3.4.1 Nanoestrutura $Fe_4Pt_2$ adsorvida em Pt(111)

Inicialmente realizamos cálculos do magnetismo colinear para o sistema apresentado na figura 3.20 e denotado por  $Fe_4Pt_2$ . Nossos resultados mostram que os momentos magnéticos nos átomos de Fe variam em função do número de primeiros vizinhos Pt, sendo maiores para sítios com um menor número de primeiros vizinhos. Os átomos  $Fe_3$  e  $Fe_5$  da figura 3.20 possuem momentos de spin de  $3.62\mu_B$  e momento orbital de  $0.08\mu_B$ , no entanto, os átomos  $Fe_4$  e  $Fe_6$  possuem momentos de spin de  $3.50\mu_B$  e momento orbital de  $0.05\mu_B$ . Os momentos magnéticos induzidos nos átomos de Pt apresentam valores elevados, ficando em torno de  $0.5\mu_B$  para o momento de spin e  $0.2\mu_B$  para o momento orbital. Estes valores são superiores aos obtidos para o sistema  $Fe_2Pt_2$  (Fig. 3.10(a)), dado o maior número de átomos de Fe.

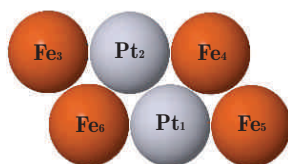


Figura 3.20: Representação esquemática da nanoestrutura  $Fe_4Pt_2$  adsorvida sobre a Pt(111).

Na tabela 3.2 apresentamos os valores calculados para os parâmetros de troca ( $J_{ij}$ ) para o sistema  $Fe_4Pt_2$ . Verificamos que: (i) o acoplamento entre sítios de Fe primeiros vizinhos ( $Fe_3 - Fe_6$  e  $Fe_4 - Fe_5$ ) é forte e FM, (ii) os valores de  $J_{ij}$  entre os momentos dos átomos de Fe não primeiros vizinhos ( $Fe_3 - Fe_4$ ,  $Fe_5 - Fe_6$ ,  $Fe_3 - Fe_5$  e  $Fe_4 - Fe_6$ ) são tanto negativos quanto positivo, dependendo da distância entre os sítios, ressaltando que a interação entre os átomos  $Fe_3 - Fe_5$  é desprezível, (iii) os valores de  $J_{ij}$  entre o momento do Fe e o momento induzido no átomo de Pt são sempre positivos ( $Fe_6 - Pt_1$ ,  $Fe_5 - Pt_1$ ).

Realizamos para este sistema cálculos não-colineares para determinar qual a configuração magnética mais estável.

Tabela 3.2: Parâmetros de troca ( $J_{ij}$ ) entre os momentos dos átomos da nanoestrutura  $Fe_4Pt_2$  sobre a Pt(111).

Átomos	$J_{ij}$ (mRy/átomo)
$Fe_3 - Fe_4 = Fe_5 - Fe_6$	-0.1
$Fe_3 - Fe_5$	$\sim 0.0$
$Fe_4 - Fe_6$	0.65
$Fe_3 - Fe_6 = Fe_4 - Fe_5$	4.09
$Fe_3 - Pt_2 = Fe_5 - Pt_1$	0.45
$Fe_4 - Pt_2 = Fe_6 - Pt_1$	0.36

Nossos resultados indicam que a configuração de menor energia é a FM. Tal comportamento é diferente do obtido para o nanofio  $Fe_2Pt_1$ , que possui uma configuração não-colinear. Isto pode ser explicado pelo maior valor de  $J_{ij}$  entre os sítios de Fe e Pt comparado com os valores negativos de  $J_{ij}$  entre os átomos mais distantes  $Fe_3 - Fe_4$  e  $Fe_5 - Fe_6$  e também o acoplamento FM entre os momentos dos sítios  $Fe_4 - Fe_6$ . Desta forma, na competição entre as interações vence a interação positiva, fazendo com que o sistema seja FM.

### 3.4.2 Nanoestrutura $Fe_4Pt_4$ adsorvida em Pt(111)

Nesta seção, apresentamos um estudo das propriedades magnéticas do sistema composto por dois dímero Fe separados por 4 átomos de Pt sobre a Pt(111), denotado por  $Fe_4Pt_4$  e esquematizado na figura 3.22.

Analisando primeiramente os valores encontrados para os momentos magnéticos, temos que nos sítios  $Fe_5$  e  $Fe_7$  (Fig. 3.22) os valores dos momentos de spin são de  $3.52\mu_B$  e os momentos orbitais ficam em torno de  $0.06\mu_B$ . Enquanto que, os momentos magnéticos nos sítios  $Fe_6$  e  $Fe_8$  assumem valores de  $3.63\mu_B$  para os momentos de spin e  $0.08\mu_B$  para os momentos orbitais. Este comportamento é análogo ao obtido para o sistema  $Fe_4Pt_2$ , onde sítios com um menor número de vizinhos ( $Fe_6$  e  $Fe_8$ ) apresentam uma menor hibridização e, portanto, maiores momentos. Na figura 3.21 apresentamos a LDOS para os sítios  $Fe_8$  e  $Fe_5$  do sistema  $Fe_4Pt_4$ . Comparando estas LDOS, nota-se um maior estreitamento da banda majoritária do sítio  $Fe_8$ , comparado ao  $Fe_5$ , tendo-se neste último uma maior hibridização, devido ao maior número de primeiros vizinhos (ver fig. 3.22).

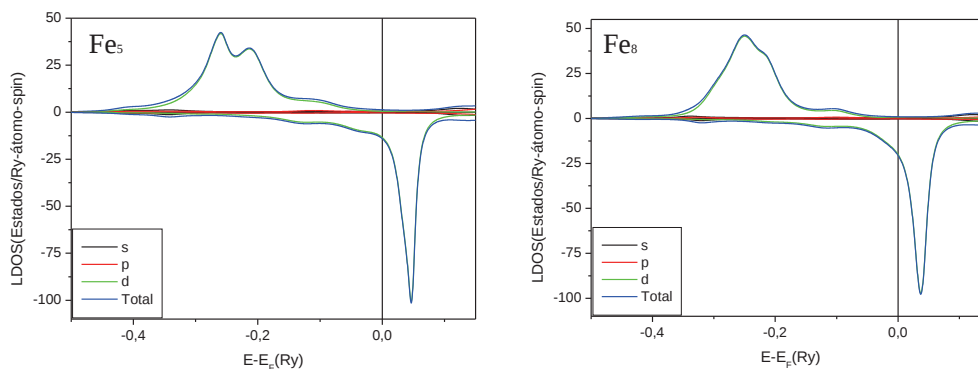


Figura 3.21: Densidade de estados local (LDOS) nos sítios  $Fe_5$  e  $Fe_8$  do sistema  $Fe_4Pt_4$  sobre a Pt(111).

Referente aos momentos magnéticos induzidos nos átomos de Pt, temos que estes variam de acordo com sua vizinhança, no plano onde se localiza a nanoestrutura: (i) os sítios  $Pt_1$  e  $Pt_3$  possuem 3 primeiros vizinhos Pt e 1 Fe, apresentando momentos de spin e orbital de  $0.36\mu_B$  e  $0.14\mu_B$ , respectivamente; (ii) os sítios de  $Pt_2$  e  $Pt_4$  têm dois primeiros vizinhos Fe e 1 Pt, levando a maiores momentos induzidos,  $0.46\mu_B$  para o momentos de spin e  $0.20\mu_B$  para o momentos orbital.

Na tabela 3.3 apresentamos os valores de  $J_{ij}$  calculados para o sistema  $Fe_4Pt_4$ . Verificamos que: (i) o acoplamento entre os momentos dos sítios de Fe primeiros vizinhos ( $Fe_6 - Fe_7$  e  $Fe_5 - Fe_8$ ) é forte e FM; (ii) os valores  $J_{ij}$  entre os momentos dos átomos de Fe não primeiros vizinhos variam em função da distância, onde os acoplamentos entre os momentos dos sítios  $Fe_5 - Fe_6$ ,  $Fe_7 - Fe_8$  e

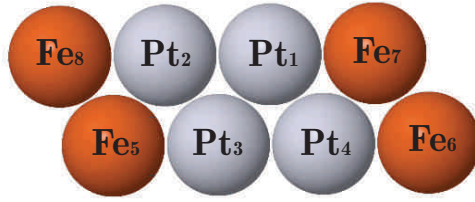


Figura 3.22: Representação esquemática da nanoestrutura  $Fe_4Pt_4$  sobre a Pt(111).

$Fe_6 - Fe_8$  são AFM, enquanto que, o acoplamento entre os momentos dos sítios  $Fe_5 - Fe_7$  é FM; (iii) os acoplamentos entre os momentos dos sítios de Fe e Pt ( $Fe_5 - Pt_3$  e  $Fe_6 - Pt_4$ ), bem como entre os sítios de Pt ( $Pt_1 - Pt_2$  e  $Pt_2 - Pt_3$ ), são sempre FM. Teremos então uma competição entre os parâmetros de troca para determinar a configuração magnética de menor energia. A fim de determinar a configuração magnética fundamental, realizamos cálculos não-colineares para o sistema  $Fe_4Pt_4$ .

Nossos resultados mostram que a configuração de menor energia é a AFM. Tal comportamento é semelhante ao encontrado para o nanofio  $Fe_2Pt_2$ . Na figura 3.23 apresentamos a configurações magnéticas de menor energia da nanoestrutura  $Fe_4Pt_4$  adsorvida na superfície de Pt(111). Nota-se que os momentos dos sítios de Fe primeiros vizinhos alinham-se paralelamente devido ao forte acoplamento FM, enquanto que, os momentos dos nos átomos de Fe não primeiros vizinhos acoplam-se AFM. Os momentos induzidos nos átomos de Pt seguem a orientação dos momentos nos átomos de Fe primeiros vizinhos.

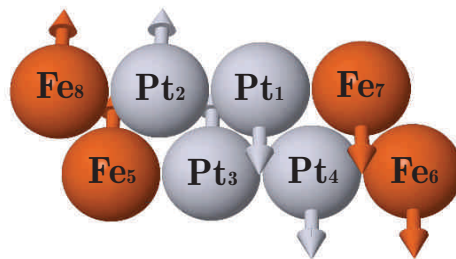


Figura 3.23: Configuração magnética de menor energia da nanoestrutura  $Fe_4Pt_4$  sobre a Pt(111).

Tabela 3.3: Parâmetros de troca ( $J_{ij}$ )(mRy/átomo) entre os momentos dos átomos da nanoestrutura  $Fe_4Pt_4$  sobre a Pt(111).

Átomos	$J_{ij}$
$Fe_5 - Fe_6 = Fe_7 - Fe_8$	-0.51
$Fe_5 - Fe_7$	0.07
$Fe_6 - Fe_8$	-0.05
$Fe_5 - Fe_8 = Fe_6 - Fe_7$	4.04
$Fe_5 - Pt_3 = Fe_7 - Pt_1$	0.35
$Fe_6 - Pt_4 = Fe_8 - Pt_2$	0.47
$Pt_1 - Pt_2 = Pt_3 - Pt_4$	0.03
$Pt_2 - Pt_3 = Pt_1 - Pt_4$	0.04

Vimos que para os nanofios  $Fe_2Pt_n$  (ver sec.3.3) os parâmetros de troca entre os momentos dos sítios de Fe seguem uma oscilação do tipo RKKY, ou seja, há uma interação indireta entre os momentos de spin nos átomos de Fe intermediada pelos elétrons de condução da Pt. A partir dos valores de  $J_{ij}$  para as nanoestruturas  $Fe_4Pt_n$ , verificamos que dímeros de Fe separados por átomos de Pt possuem características semelhantes as encontradas para adátomos de Fe separados por átomos de Pt ( $Fe_2Pt_n$ ).



### 3.5 Nanofios de Fe adsorvidos em Pt(111)

Nesta seção, apresentamos nossos resultados das propriedades magnéticas de nanofios de Fe adsorvidos sobre a superfície de Pt(111). Tratamos sistemas compostos por dois nanofios, onde cada um possui três átomos de Fe, conforme mostra a figura 3.24. O objetivo principal é investigar como as propriedades magnéticas, em particular os parâmetros de troca ( $J_{ij}$ ), são modificados quando variamos a distância entre os nanofios.

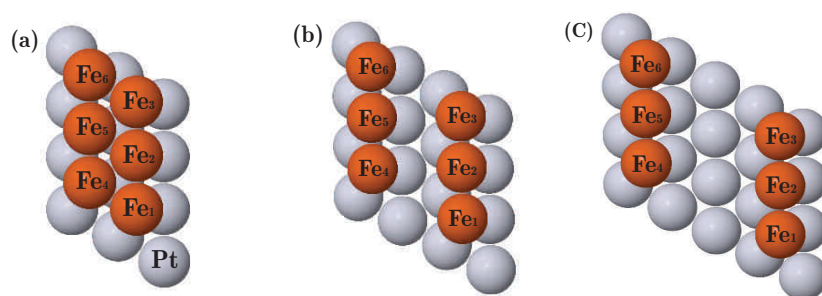


Figura 3.24: Representação esquemática dos sistemas com dois nanofios de Fe com três átomos sobre a Pt(111).

Realizamos cálculos para três distâncias diferentes entre os nanofios, a saber:  $d_1=2.77\text{\AA}$  (primeiros vizinhos),  $d_2=5.54\text{\AA}$  e  $d_3=8.32\text{\AA}$ . Apresentamos nas tabelas 3.4 e 3.5 os valores calculados para os momentos magnéticos e para os parâmetros de troca nos nanofios de Fe, respectivamente, para as diferentes distâncias.

Referente aos resultados para os momentos magnéticos, podemos perceber que os valores dos momentos orbitais nos átomos de Fe são sempre em torno de  $0.1\mu_B$ . Para os momentos de spin temos que os sítios das extremidades possuem momentos mais elevados que os centrais. Verificamos que à medida que aumentamos a distância entre os nanofios há um acréscimo nos valores dos momentos nos átomos de Fe, ocorrendo devido a menor hibridização entre sítios vizinhos. Desta forma, à medida que afastamos os nanofios, os momentos magnéticos tendem aos momentos do nanofio isolado sobre a Pt(111) [56].

Tabela 3.4: Momentos magnéticos ( $\mu_B$ ) nos nanofios de Fe adsorvidos em Pt(111), onde  $d_n$  indica a distância entre os nanofios e  $\bar{m}_{spin}$   $\bar{m}_{orb}$  o momento médio para cada sistema.

Momentos de spin			
átomo	$d_1=2.77\text{\AA}$	$d_2=5.54\text{\AA}$	$d_3=8.32\text{\AA}$
$Fe_1$	3.57	3.70	3.71
$Fe_2$	3.23	3.42	3.46
$Fe_3$	3.39	3.64	3.70
$Fe_4$	3.40	3.65	3.70
$Fe_5$	3.23	3.42	3.46
$Fe_6$	3.57	3.70	3.71
$\bar{m}_{spin}$	3.40	3.59	3.62

Momentos orbitais			
átomo	$d_1=2.77\text{\AA}$	$d_2=5.54\text{\AA}$	$d_3=8.32\text{\AA}$
$Fe_1$	0.11	0.11	0.11
$Fe_2$	0.06	0.09	0.09
$Fe_3$	0.08	0.15	0.14
$Fe_4$	0.10	0.11	0.10
$Fe_5$	0.06	0.08	0.08
$Fe_6$	0.12	0.11	0.11
$\bar{m}_{orb}$	0.09	0.11	0.11

Na tabela 3.5 apresentamos os valores de  $J_{ij}$  entre os diferentes sítios dos nanofios. Obtivemos que os valores de  $J_{ij}$  entre os sítios de Fe primeiros vizinhos são sempre fortes e em torno de  $3.3\text{mRy}/\text{átomo}$ .

Tabela 3.5: Parâmetros de troca ( $J_{ij}$ ) (mRy/átomo) entre os momentos de sítios de Fe nos nanofios de Fe adsorvidos em Pt(111), onde  $d_n$  é a distância entre os nanofios.

átomos	$d_1=2.77\text{\AA}$	$d_2=5.54\text{\AA}$	$d_3=8.32\text{\AA}$
$Fe_1 - Fe_4$	3.54	0.04	-0.01
$Fe_1 - Fe_5$	0.01	$\sim 0.00$	$\sim 0.00$
$Fe_1 - Fe_6$	-0.01	-0.01	$\sim 0.00$
$Fe_2 - Fe_4$	3.17	$\sim 0.00$	0.01
$Fe_2 - Fe_5$	2.98	$\sim 0.00$	-0.02
$Fe_2 - Fe_6$	-0.03	0.01	$\sim 0.00$
$Fe_3 - Fe_4$	0.07	0.05	$\sim 0.00$
$Fe_3 - Fe_5$	3.13	0.02	0.01
$Fe_3 - Fe_6$	3.69	0.06	-0.02

Verificamos também que os parâmetros de troca diminuem drasticamente com o aumento da distância, semelhante ao encontrado para o dímeros de Fe [56]. A Figura 3.25 mostra o comportamento da interação de troca entre os nanofios de Fe ( $J_{Fios}$ ) em função da distância, onde  $J_{Fios} = (J_{14} + J_{15} + J_{16} + J_{24} + J_{25} + J_{26} + J_{34} + J_{35} + J_{36})/9$ . Nota-se que a interação entre os nanofios vai drasticamente a zero com a distância.

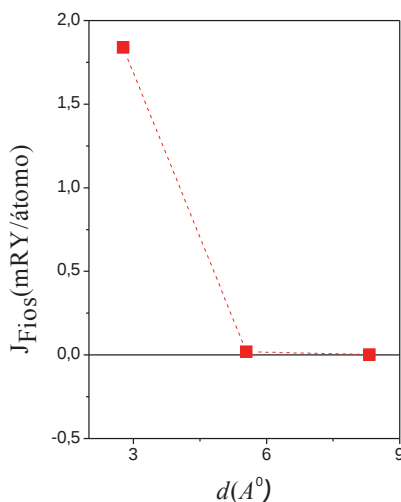


Figura 3.25: Interação de troca entre os nanofios de Fe ( $J_{Fios}$ ) adsorvidos sobre a Pt(111) em função da distância entre os nanofios.

### 3.6 Nanofios de Fe ligados por nanofios de Pt adsorvidos em Pt(111)

Sabe-se da literatura [32,61,62] que o acoplamento magnético entre camadas magnéticas separadas por camadas metálicas não-magnéticas varia de forma oscilante em função da espessura da camada não-magnética, ou seja, oscila entre acoplamento FM e AFM. Já vimos na seção 3.3 que os valores de  $J_{ij}$  entre os momentos dos átomos de Fe separados por átomos de Pt oscilam em função do número de átomos de Pt entre os átomos de Fe. Nesta seção, vamos verificar se os parâmetros de troca entre nanofios de Fe ligados por nanofios de Pt possuem o mesmo comportamento. Vimos na seção anterior algumas propriedades magnéticas de nanofios de Fe sobre a Pt(111). Vamos agora analisar as propriedades magnéticas desses nanofios separados por quantidades diferentes de nanofios de Pt, como mostra a figura 3.26, onde as distâncias entre os nanofios de Fe variam de  $2.77\text{Å}$  à  $11.09\text{Å}$ . Estes sistemas são denotados por  $Fe_6Pt_n$ , sendo  $n$  o número de átomos de Pt entre os nanofios de Fe.

Para uma distância de  $2.77\text{Å}$  ( $Fe_6Pt_0$  - número de nanofios Pt igual à zero), figura 3.26(a), os valores dos momentos magnéticos já foram analisados na seção anterior. Para os demais sistemas (Fig. 3.26(b) - (d)) apresentamos os momentos magnéticos na tabela 3.6.

Verificamos que nos átomos de Fe para os sistemas  $Fe_6Pt_3$ ,  $Fe_6Pt_6$  e  $Fe_6Pt_9$  os valores dos momentos de spin são menores, comparados com o sistema sem nanofios de Pt. Essa diminuição nos valores dos momentos de spin nos átomos de Fe, deve-se ao maior número de vizinhos Pt, conseqüentemente uma maior hibridização entre os mesmos. Enquanto que, os momentos orbitais variam entre  $0.02\mu_B$  à  $0.10\mu_B$ ,

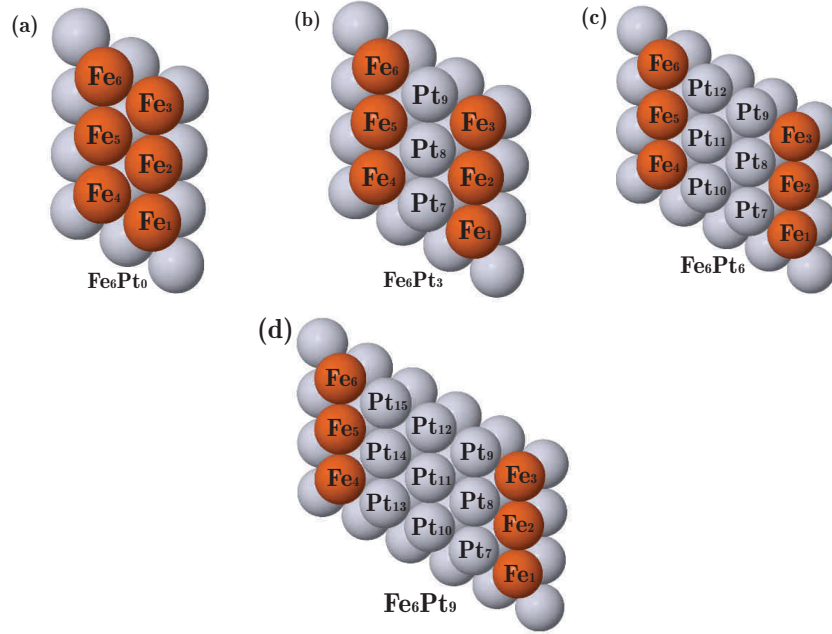


Figura 3.26: Representação esquemática dos nanofios de Fe com três átomos ligados por nanofios de Pt sobre a superfície de Pt(111).

dependendo de sua localização.

Com relação aos momentos magnéticos induzidos nos átomos de Pt, nossos cálculos mostram que os momentos de spin variam entre  $0.08\mu_B$  à  $0.50\mu_B$ , dependendo do número de vizinhos Fe, ou seja, à medida que nos afastamos das extremidades das nanoestruturas, o momento induzido decai. Desta forma, podemos inferir que para sistemas maiores os átomos centrais de Pt tendem a ser não-magnéticos.

Para analisarmos as configurações magnéticas de menor energia destes sistemas, novamente usamos os valores dos parâmetros  $J_{ij}$ . Os nanofios de Fe a uma distância de primeiros vizinhos (Fig. 3.26(a)) apresentam configuração FM devido ao elevado valor positivo de  $J_{ij}$  entre primeiros vizinhos de Fe, da ordem de  $3mRy/\text{átomo}$ .

Para o sistema  $Fe_6Pt_3$  (Fig. 3.26(b)), nossos cálculos realizados com uma Hamiltoniana que permite o cálculo não-colinear indicam uma configuração FM como a mais estável. Para analisar este resultado, os valores dos parâmetros de troca são apresentados na tabela 3.7. Nota-se que a interação entre os momentos de átomos de Fe primeiros vizinhos e localizados no mesmo nanofio é sempre forte e FM ( $\sim 3mRy/\text{átomo}$ ) (e.g.  $J_{Fe_1-Fe_2}$ ,  $J_{Fe_2-Fe_3}$ ,  $J_{Fe_4-Fe_5}$  e  $J_{Fe_5-Fe_6}$ ). Os valores de  $J_{ij}$  entre os momentos dos átomos de Fe mais distantes (e.g.  $Fe_1 - Fe_4$ ,  $Fe_2 - Fe_5$ ,  $Fe_2 - Fe_4$ ,  $Fe_3 - Fe_5$  entre outros) variam entre valores positivos e negativos. No entanto, a interação entre os nanofios de Fe é  $J_{Fios} = 0.08mRy$ , onde  $J_{Fios} = (J_{14} + J_{15} + J_{16} + J_{24} + J_{25} + J_{26} + J_{34} + J_{35} + J_{36})/9$ . Enquanto que os parâmetros de troca entre os átomos de Fe e Pt são positivos. Ressalta-se que essa configuração é diferente da encontrada para o nanofio  $Fe_2Pt_1$  que possui uma configuração magnética não-colinear (ver fig. 3.14). Nossos resultados

Tabela 3.6: Momentos magnéticos ( $\mu_B$ ) nos átomos de Fe dos sistemas  $Fe_6Pt_n$  adsorvidos em Pt(111).

Momentos de spin						
Sistema/átomo	$Fe_1$	$Fe_2$	$Fe_3$	$Fe_4$	$Fe_5$	$Fe_6$
$Fe_6Pt_3$	3.64	3.38	3.55	3.54	3.37	3.65
$Fe_6Pt_6$	3.66	3.38	3.56	3.57	3.40	3.66
$Fe_6Pt_9$	3.66	3.39	3.58	3.55	3.38	3.66

Momentos orbitais						
Sistema/átomo	$Fe_1$	$Fe_2$	$Fe_3$	$Fe_4$	$Fe_5$	$Fe_6$
$Fe_6Pt_3$	0.10	0.02	0.10	0.08	0.06	0.10
$Fe_6Pt_6$	0.10	0.06	0.07	0.10	0.03	0.07
$Fe_6Pt_9$	0.08	0.02	0.07	0.07	0.05	0.09

estão em boa concordância com resultados da literatura [31], onde átomos de Fe pertencentes a mesma cadeia apresentam um forte acoplamento FM, enquanto que, o acoplamento entre cadeias de Fe adjacentes são fracas.

Tabela 3.7: Parâmetros de troca ( $J_{ij}$ ) (mRy/átomo) entre os momentos dos átomos do sistema  $Fe_6Pt_3$  sobre a Pt(111), onde os índices “ $n$ ” e “ $m$ ” para  $Fe_n$  e  $Pt_m$  estão de acordo com a Fig. 3.26.

Átomos	$Fe_4$	$Fe_5$	$Fe_6$
$Fe_1$	-0.07	-0.02	-0.03
$Fe_2$	0.60	-0.20	-0.04
$Fe_3$	-0.13	0.56	0.06

Átomos	$J_{ij}$
$Fe_4 - Pt_7$	0.28
$Fe_5 - Pt_8$	0.25
$Fe_6 - Pt_9$	0.40
$Pt_7 - Pt_8$	0.07

Na tabela 3.8 mostramos os valores de  $J_{ij}$  para os sistemas  $Fe_6Pt_6$  e  $Fe_6Pt_9$ . Para o sistema  $Fe_6Pt_6$ , análogo ao sistema  $Fe_6Pt_3$ , os valores de  $J_{ij}$  entre os átomos de Fe primeiros vizinhos são fortes e positivos, o mesmo ocorrendo entre os átomos de Fe e de Pt. No entanto, verificamos que a magnitude da interação de troca entre os fios de Fe ( $J_{Fios}$ ) com distância de 8.31Å (ver fig. 3.26(c)) aumenta, comparado com o sistema com apenas um nanofio de Pt ( $Fe_6Pt_3$ ) (ver Fig. 3.26(b)). Este valor é de  $J_{Fios} = -0.17\text{mRy}/\text{átomo}$ .

Para o sistema  $Fe_6Pt_9$ , obtivemos valores de  $J_{ij}$  positivos entre os momentos dos átomos de Fe e Pt, enquanto que entre os momentos dos átomos de Fe mais distantes, os valores de  $J_{ij}$  são inferiores, onde a interação entre os nanofios de Fe é de  $J_{Fios} = -0.03\text{mRy}/\text{átomo}$ .

Tabela 3.8: Parâmetros de troca ( $J_{ij}$ ) (mRy/átomo) entre os momentos dos átomos de Fe e átomos de Fe e Pt nos sistemas  $Fe_6Pt_6$  e  $Fe_6Pt_9$  sobre a Pt(111).

Parâmetros de troca		
Átomos	$Fe_6Pt_6$	$Fe_6Pt_9$
$Fe_1 - Fe_4$	-0.56	-0.05
$Fe_1 - Fe_5$	-0.04	$\sim 0.00$
$Fe_1 - Fe_6$	-0.01	$\sim 0.00$
$Fe_2 - Fe_4$	0.09	-0.12
$Fe_2 - Fe_5$	-0.34	0.05
$Fe_2 - Fe_6$	-0.05	0.01
$Fe_3 - Fe_4$	-0.13	0.01
$Fe_3 - Fe_5$	0.05	-0.13
$Fe_3 - Fe_6$	-0.58	0.01
$Fe_2 - Fe_3 = Fe_4 - Fe_5$	2.78	2.30
$Fe_1 - Fe_2 = Fe_5 - Fe_6$	2.48	2.48
$Fe_3 - Pt_9$	0.21	0.23
$d$	8.31	11.09

Na figura 3.27 apresentamos o gráfico de  $J_{Fios}$  em função da distância, onde  $J_{Fios}$  refere-se a interação entre os nanofios de Fe localizados a uma distância “ $d$ ” (ver tabelas 3.7 e 3.8). Analisando a figura 3.27 podemos perceber novamente uma interação do tipo RKKY devido aos elétrons de condução

da Pt.

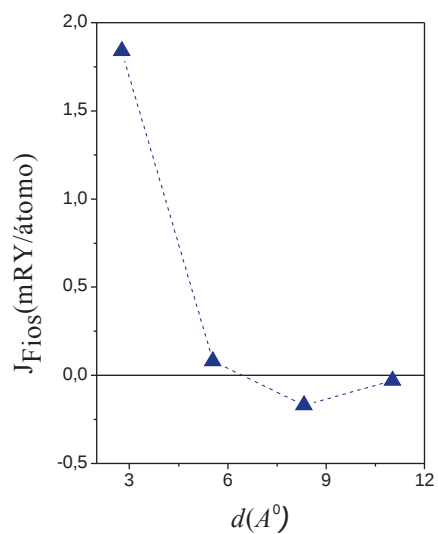


Figura 3.27: Interação de troca entre os nanofios de Fe ( $J_{Fios}$ ) com três átomos de Fe ligados por nanofios de Pt sobre a Pt(111) em função da distância.

Na figura 3.28 apresentamos as configurações magnéticas de menor energia dos sistemas  $Fe_6Pt_6$  e  $Fe_6Pt_9$ .

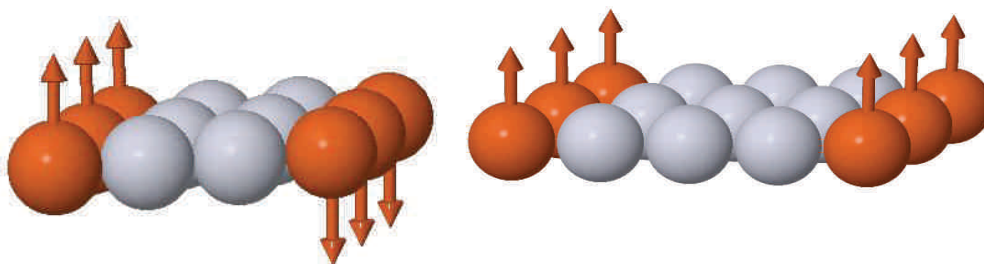


Figura 3.28: Configuração magnética de menor energia dos sistemas  $Fe_6Pt_6$  e  $Fe_6Pt_9$  sobre a Pt(111).



### 3.7 Sistema triangular Fe-Pt adsorvido em Pt(111)

Analisando os resultados obtidos para os nanofios de Fe-Pt adsorvidos na superfície de Pt(111) (ver sec. 3.3), nos deparamos com um forte acoplamento antiferromagnético entre os momentos dos átomos de Fe do sistema com dois átomos de Pt (ver Fig. 3.15). Desta forma, nos questionamos se haveria frustração geométrica em um sistema triangular, onde esse sistema é formado por três átomos de Fe, um em cada vértice de um triângulo equilátero, e seis átomos de Pt, de tal forma que dois átomos de Fe são separados por dois átomos de Pt. Este sistema está esquematizado na figura 3.29.

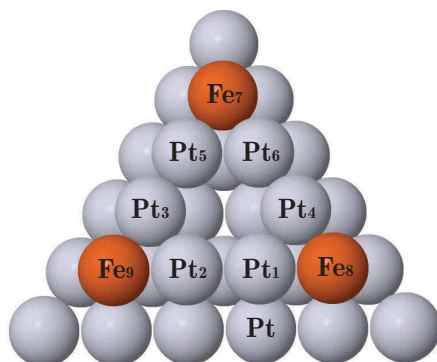


Figura 3.29: Representação esquemática do sistema triangular de Fe-Pt sobre a Pt(111).

Primeiramente, calculamos o sistema triangular para uma configuração colinear ferromagnética. Desta forma, calculamos os parâmetros de troca ( $J_{ij}$ ) e analisamos a configuração magnética mais estável do sistema. Para este sistema os momentos magnéticos de spin e orbital nos átomos de Fe são da ordem de  $3.7\mu_B$  e  $0.1\mu_B$ , respectivamente. Enquanto que, os momentos induzidos nos átomos de Pt ficam próximos de  $0.3\mu_B$  para os momentos de spin e  $0.1\mu_B$  para os momentos orbitais.

Referente aos parâmetros de troca calculamos que: as interações entre os átomos de Pt são fracas; o acoplamento entre sítios de Fe e Pt primeiros vizinhos é sempre FM e obtivemos uma forte interação AFM entre os momentos dos átomos de Fe (ver tabela 3.9). No entanto, para este sistema triangular não é possível satisfazer ao mesmo tempo estas interações AFM devido a frustração geométrica.

Realizamos, portanto, cálculos do magnetismo não-colinear deste sistema e a configuração magnética de menor energia é apresentada na figura 3.30, ressaltando-se que esta é não planar. Os ângulos entre os momentos são apresentados na tabela 3.10. Para este sistema podemos perceber que as orientações dos momentos magnéticos dos átomos de Pt acompanham as orientações dos seus primeiros vizinhos Fe. Isto ocorre devido ao valor de  $J_{ij}$  entre os momentos dos átomos de Fe e Pt ser maior que a interação entre os momentos induzidos nos sítios de Pt. Destes resultados podemos inferir que o ordenamento não-colinear obtido deve-se a frustração geométrica. No entanto, uma vez que a interação spin-órbita foi consider-

Tabela 3.9: Parâmetro de troca ( $J_{ij}$ ) (mRy/átomo) entre os momentos dos átomos do sistema triangular Fe-Pt sobre a Pt(111), calculados para uma configuração FM. Os índices “ $n$ ” e “ $m$ ” para os sítios  $Fe_n$  e  $Pt_m$  estão de acordo a Fig. 3.29.

Sítios(i-j)/Átomos	$J_{ij}$
$Fe_7 - Fe_8 = Fe_7 - Fe_9 = Fe_8 - Fe_9$	-0.94
$Fe_7 - Pt_5(\text{ou } Pt_6) = Fe_8 - Pt_1(\text{ou } Pt_4) = Fe_9 - Pt_3(\text{ou } Pt_2)$	0.32
$Pt_2 - Pt_1 = Pt_3 - Pt_5 = Pt_4 - Pt_6$	0.02

ada em nossos cálculos, apesar de não termos calculado explicitamente o termo de Dzyaloshinski-Moriya (DM), devemos no futuro investigar o papel desta interação DM no ordenamento magnético obtido.

Tabela 3.10: Ângulos  $\theta_{ij}$  entre os momentos de spin dos átomos de Fe e Pt do sistema triangular Fe-Pt sobre a Pt(111). Os índices  $ij$  denotam as posições dos sítios segundo a Fig. 3.30.

Sistema triangular Fe-Pt sobre a Pt(111)									
$i/j$	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	0	96°	102°	9°	119°	120°	122°	8°	102°
2	96°	0	6°	104°	97°	98°	102°	102°	11°
3	102°	6°	0	110°	92°	93°	96°	107°	12°
4	9°	104°	110°	0	121°	121°	123°	11°	109°
5	119°	97°	92°	121°	0	1°	6°	112°	102°
6	120°	98°	93°	121°	1°	0	5°	112°	103°
7	122°	102°	96°	123°	6°	5°	0	114°	106°
8	8°	102°	107°	11°	112°	112°	114°	0	109°
9	102°	11°	12°	109°	102°	103°	106°	109°	0

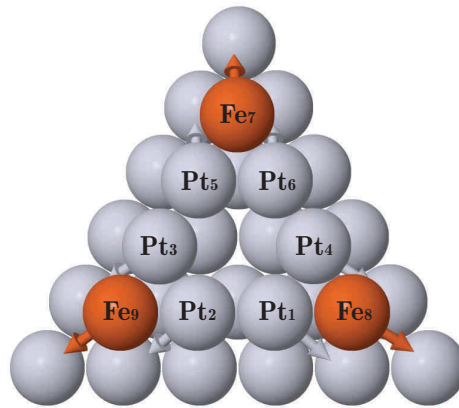


Figura 3.30: Configuração magnética de menor energia para o sistema triangular de Fe-Pt sobre a superfície de Pt(111).

Note-se que até onde sabemos, pela primeira vez há uma indicação de magnetismo não-colinear em momentos induzidos, mostramos também que é possível “sintonizar” o tipo de interação desejada entre átomos ou nanofios de Fe sobre a Pt(111) (FM, AFM ou não-colinear) pela escolha do número de átomos de Pt entre eles e sua estrutura geométrica.

## 3.8 Nanoestruturas de Mn adsorvidas sobre a superfície de Ag(111)

Nessa seção, vamos estudar as propriedades magnéticas de nanoestruturas de Mn adsorvidas sobre a superfície de Ag(111). Atualmente grande atenção vem sendo dada ao estudo de nanoestruturas de Mn em superfícies de Ag, tanto experimentalmente [10], quanto teoricamente [39]. O interesse nesses estudos deve-se ao potencial desses materiais em aplicações tecnológicas, principalmente na área de mídias magnéticas. Conforme citado no capítulo 1, esse trabalho experimental mostra que os momentos magnéticos dos átomos de Mn pertencentes a uma monocamada adsorvida na superfície de Ag(111) apresentam uma estrutura magnética de Néel antiferromagnética de  $120^\circ$ . No entanto, o estudo de aglomerados em superfícies é um problema mais complexo, uma vez que há quebra de simetria de translação em duas dimensões. Desta forma, com estes nossos estudos pretendemos colaborar com a compreensão de algumas propriedades magnéticas desses materiais.

### 3.8.1 Estrutura eletrônica da Ag *bulk* e da superfície de Ag(111)

Para estudarmos a estrutura eletrônica das nanoestruturas de Mn sobre a superfície de Ag(111), foi necessário primeiramente calcular a estrutura eletrônica da Ag *bulk*. Para isso, simulamos uma rede fcc com aproximadamente 5000 átomos, onde utilizamos o parâmetro de rede experimental da Ag de  $4.09\text{\AA}$ . Na figura 3.31 apresentamos a LDOS para a Ag *bulk*. Nota-se que a LDOS para a Ag apresenta uma baixa densidade de estados no nível de Fermi caracterizando uma baixa suscetibilidade magnética [55].

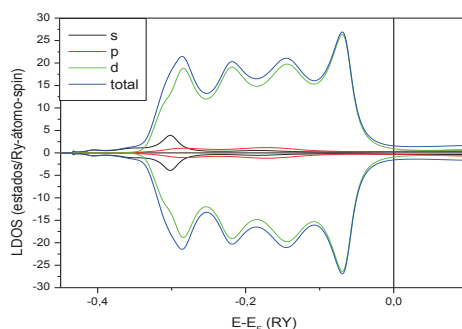


Figura 3.31: Densidade de estados local (LDOS) para a Ag “*bulk*”.

Feita a análise da Ag *bulk*, partimos para os cálculos da estrutura eletrônica da superfície de Ag(111), onde fixamos o nível de Fermi no valor encontrado para a Ag *bulk*. Simulamos um sistema

composto por uma camada de esferas vazias (Vz-1) e 4 camadas de Ag na direção (111) (Ag(111)-(S), Ag(111)-(S-1), Ag(111)-(S-2) e Ag(111)-(S-3)), onde os parâmetros de potencial foram obtidos autoconsistentemente. Na figura 3.32 apresentamos as densidades de estados de algumas camadas da superfície de Ag(111). Verificamos que a LDOS para a camada Ag(111)-(S-2) é aproximadamente igual a LDOS para o material *bulk*.

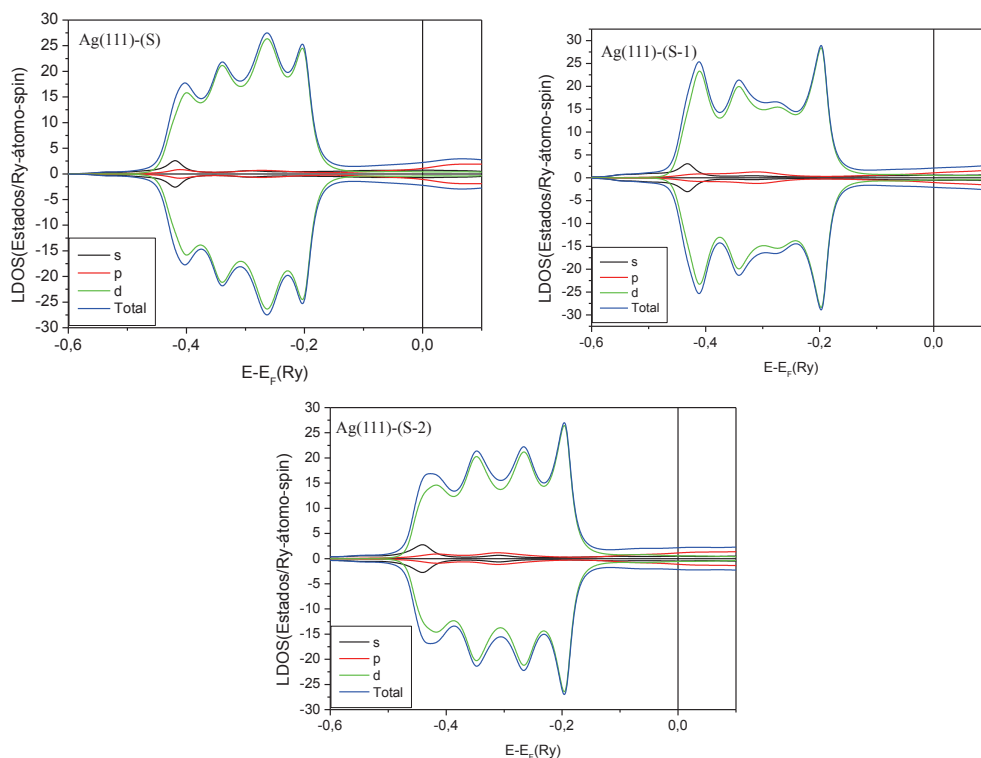


Figura 3.32: Densidade de estados local (LDOS) para Ag(111)-(S), Ag(111)-(S-1) e Ag(111)-(S-2).

### 3.8.2 Trímeros (linear e triangular) de Mn adsorvidos sobre a Ag(111)

Inicialmente realizamos estudos das propriedades magnéticas dos sistemas compostos por três átomos de Mn sobre a Ag(111). Visando analisar o papel da geometria local na estrutura eletrônica desses sistemas, consideramos duas configurações geométricas diferentes dadas pela figura 3.33.

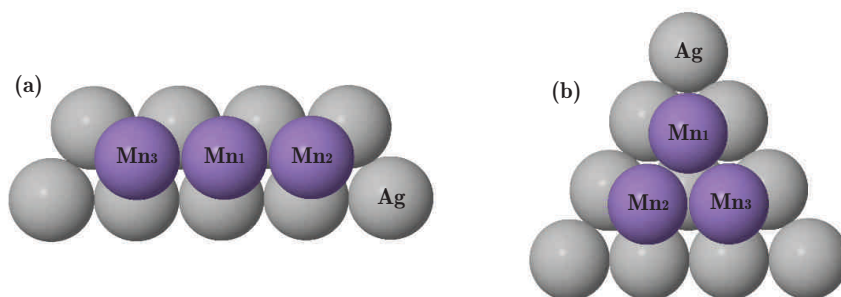


Figura 3.33: Representação geométrica do trímero linear (a) e triangular (b) de Mn sobre a superfície de Ag(111).

Para o trímero linear (Fig. 3.33(a)), denotado por 3Mn-linear, realizamos inicialmente cálculos com a Hamiltoniana que permite apenas configurações colineares, onde levamos em consideração o acoplamento spin-órbita. Para uma configuração FM encontramos que o momento de spin no sítio  $Mn_1$  (Fig. 3.33(a)) é de  $4.35\mu_B$  e o momento orbital  $0.02\mu_B$ . No entanto, para os átomos de Mn das extremidades ( $Mn_2$  e  $Mn_3$ , Fig. 3.33(a)) os momentos magnéticos possuem valores maiores devido ao menor número de vizinhos Mn, sendo iguais a  $4.57\mu_B$  para o momento de spin e  $0.02\mu_B$  para o momento orbital. Os momentos magnéticos induzidos na Ag são aproximadamente iguais a zero, onde esses baixos valores devem-se a baixa suscetibilidade magnética da Ag. Na figura 3.34 apresentamos as LDOS para os átomos de Mn deste sistema, tendo-se que os átomos  $Mn_2$  e  $Mn_3$  são equivalentes.

Na tabela 3.11 apresentamos os valores calculados para os parâmetros de troca ( $J_{ij}$ ) do sistema 3Mn-linear, obtidos a partir da configuração FM. Calculamos um acoplamento desprezível entre os momentos dos átomos de Mn e Ag primeiros vizinhos. Os valores de  $J_{ij}$  entre os momentos dos átomos  $Mn_1$  e um sítio de Mn da extremidade ( $Mn_2$  ou  $Mn_3$ ) são positivos, indicando um acoplamento FM. No entanto, o valor de  $J_{ij}$  entre os sítios  $Mn_2$  e  $Mn_3$  é negativo e da mesma ordem de grandeza do acoplamento FM entre os sítios de Mn central e das extremidades. Assim, percebe-se que há uma competição entre estes acoplamentos FM e AFM, indicando a possibilidade de existir um estado magnético não-colinear.

Desta forma, realizamos cálculos para tratar o magnetismo não-colinear, onde encontramos vários

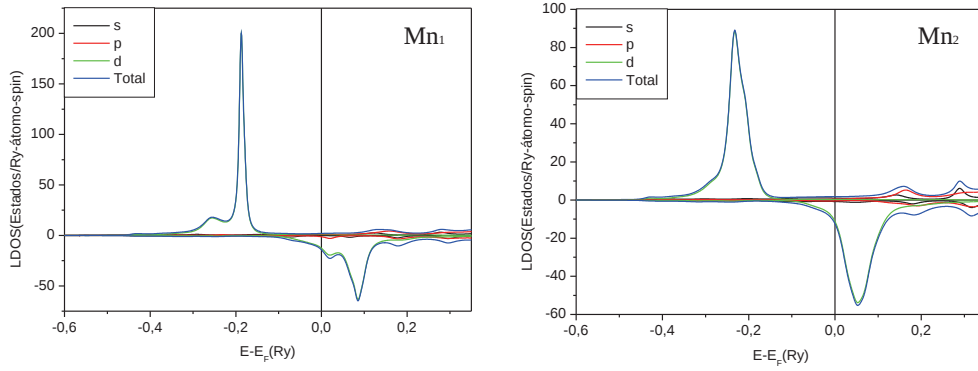


Figura 3.34: Densidade de estados local (LDOS) para o trímero linear de Mn sobre a superfície de Ag(111).

Tabela 3.11: Parâmetro de troca ( $J_{ij}$ ) (mRy/átomo) entre os momentos dos átomos do sistema 3Mn-linear sobre a Ag(111), calculados para uma configuração FM, os índices “ $n$ ” para os sítios  $Mn_n$  estão de acordo a Fig. 3.33(a).

Sítios(i-j)/Átomos	$J_{ij}$
$Mn_1 - Mn_2 = Mn_1 - Mn_3$	0.80
$Mn_2 - Mn_3$	-0.71
Mn-Ag(primeiro vizinho)	0.01

mínimos locais em energia, os quais são estáveis, ou metaestáveis, e as diferenças em energia entre estas estruturas magnéticas são da ordem de poucos meV/átomo. Na figura 3.35 apresentamos estas configurações magnéticas e na tabela 3.12 temos os ângulos entre os momentos de spin dos átomos de Mn. Para a configuração magnética mostrada na figura 3.35(a), os momentos dos átomos de Mn são aproximadamente paralelos. Na estrutura magnética apresentada na figura 3.35(b) o momento do átomo central ( $Mn_1$ ) é aproximadamente perpendicular aos momentos dos sítios da extremidade do trímero e o ângulo entre os momentos magnéticos de cada Mn das bordas é  $\sim 130^\circ$ . A configuração magnética da figura 3.35(c), análoga a da figura 3.35(b), é não planar, onde o momento magnético do sítio central é quase perpendicular aos sítios  $Mn_2$  e  $Mn_3$ , e estes últimos são aproximadamente antiparalelos.

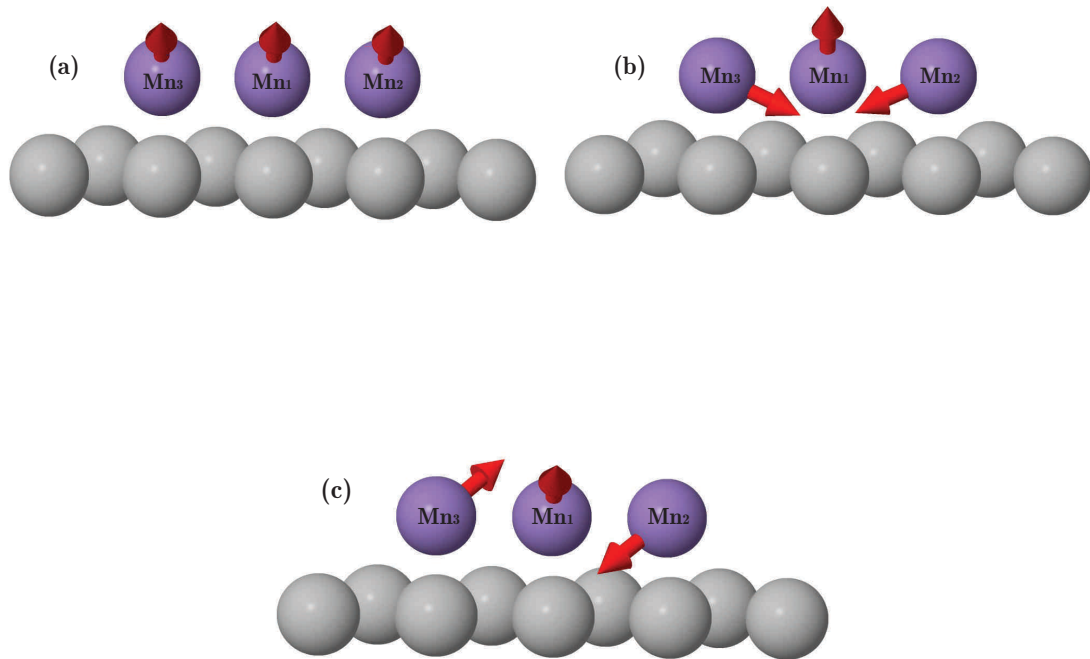


Figura 3.35: Configurações magnéticas de menor energia para os sistema 3Mn-linear sobre a Ag(111).

Referente ao sistema triangular de Mn sobre a Ag(111) (Fig. 3.33(b)), denotado por 3Mn-triangular, para uma configuração FM obtivemos valores de  $4.37\mu_B$  para o momento de spin e  $0.01\mu_B$  para o momento orbital. Na figura 3.36 apresentamos a densidade de estados local (LDOS) para um átomo de Mn neste sistema triangular.



Tabela 3.12: Ângulos  $\hat{\theta}_{ij}$  entre os momentos de spin dos átomos de Mn do sistema 3Mn-linear sobre a Ag(111). Os índices  $ij$  denotam as posições dos sítios segundo a Fig. 3.35.

Ângulos da Fig. 3.35(a)				Ângulos da Fig. 3.35(b)			
$i/j$	1	2	3	$i/j$	1	2	3
1	0	2°	3°	1	0	98°	101°
2	2°	0	3°	2	98°	0	134°
3	3°	3°	0	3	101°	134°	0

Ângulos da Fig. 3.35(c)			
$i/j$	1	2	3
1	0	92°	87°
2	92°	0	178°
3	87°	178°	0

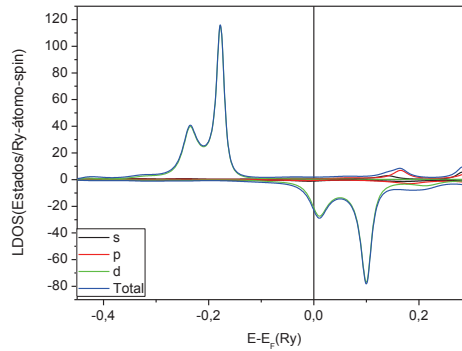


Figura 3.36: Densidade de estados local (LDOS) para um sítio de Mn do sistema 3Mn-triangular sobre a Ag(111).

Referente aos parâmetros de troca  $J_{ij}$  obtidos para a configuração FM do sistema 3Mn-triangular, calculamos um fraco acoplamento entre os momentos dos átomos de Mn e Ag primeiros vizinhos da ordem de 0.01mRy/átomo. Já para interação entre os momentos dos átomos de Mn, encontramos que os valores de  $J_{ij}$  são de -0.17mRy/átomo, indicando um acoplamento AFM. Desta forma, não é possível satisfazer ao mesmo tempo estas interações AFM, devido a geometria do sistema, ocorrendo, portanto, uma frustração

geométrica.

É importante ressaltar que os valores de  $J_{ij}$  entre os momentos dos átomos de Mn primeiros vizinhos do sistema 3Mn-triangular ( $-0.17\text{mRy}/\text{átomo}$ ) são bastante diferentes aos obtidos para o sistema 3Mn-linear ( $0.8\text{mRy}/\text{átomo}$ ). Desta forma, pode-se concluir que os acoplamentos entre os átomos de Mn nestes sistemas não dependem somente da distância entre os sítios, mas também do número de vizinhos Mn.

Realizando cálculos para o magnetismo não-colinear do sistema 3Mn-triangular, encontramos três estados magnéticos degenerados como configurações estáveis. Na figura 3.37 apresentamos estas configurações magnéticas para o sistema 3Mn-triangular e na tabela 3.13 mostramos os ângulos entre os momentos dos sítios de Mn para as diferentes configurações. Note-se que todas estas configurações magnéticas são não planares e que os ângulos entre os momentos dos sítios de Mn são  $\sim 120^\circ$ , semelhante a estrutura Néel antiferromagnética observada experimentalmente [10]. Note-se que as diferentes configurações magnéticas devem estar relacionadas à energia de anisotropia magnética, mas o valor desta é menor do que nossa precisão numérica.

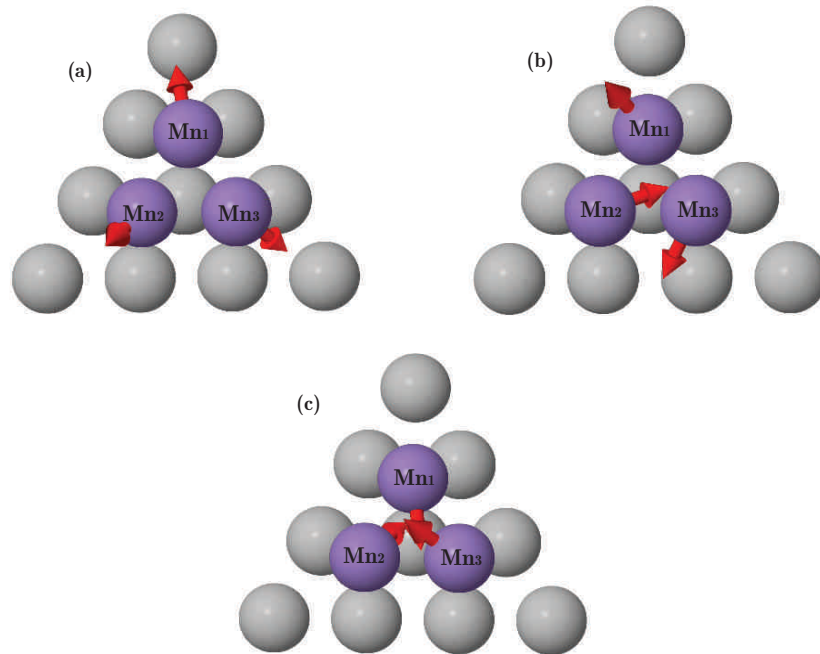


Figura 3.37: Configurações magnéticas degeneradas do sistema 3Mn-triangular sobre a superfície de Ag(111).

Tabela 3.13: Ângulos  $\theta_{ij}$  entre os momentos de spin dos átomos de Mn do sistema 3Mn-triangular sobre a Ag(111). Os índices  $ij$  denotam as posições dos sítios segundo a Fig. 3.37.

Ângulos da Fig. 3.37(a)				Ângulos da Fig. 3.37(b)			
$i/j$	1	2	3	$i/j$	1	2	3
1	0	127°	115°	1	0	120°	116°
2	127°	0	118°	2	120°	0	124°
3	115°	118°	0	3	116°	124°	0

Ângulos da Fig. 3.37(c)			
$i/j$	1	2	3
1	0	126°	115°
2	126°	0	119°
3	115°	119°	0

### 3.8.3 Disco hexagonal de Mn (com 7 átomos) adsorvido sobre a Ag(111)

Nesta seção, vamos analisar as propriedades magnéticas do sistema composto por 7 átomos de Mn, denotado por 7Mn, na forma de um disco hexagonal, conforme geometria apresentada na figura 3.38. Objetivamos compreender como as interações de troca entre os momentos dos átomos de Mn variam com a configuração geométrica local.

Referente aos momentos magnéticos para uma configuração FM do sistema 7Mn, temos que: (i) o valor do momento de spin do átomo central  $Mn_1$  (Fig. 3.38) é inferior aos demais momentos dos átomos de Mn do sistema, tendo em vista seu maior número de vizinhos e, conseqüentemente, uma maior hibridização, onde seu valor é  $3.67\mu_B$ ; (ii) os momentos de spin nos demais átomos de Mn ( $Mn_2, Mn_3, Mn_4, Mn_5, Mn_6$  e  $Mn_7$ ) são iguais, e com valor de  $4.26\mu_B$ ; (iii) os valores dos momentos orbitais para todos os átomos de Mn ficam em torno de  $0.01\mu_B$ ; (iv) os momentos induzidos nos átomos de Ag são desprezíveis.

Na figura 3.39 apresentamos os valores calculados dos parâmetros de troca para o sistema 7Mn sobre a Ag(111). Verificamos que os valores de  $J_{ij}$  entre o Mn central e os demais átomos da borda da nanoestrutura (Fig. 3.39(a)) são sempre positivos. No entanto, as interações entre os momentos dos

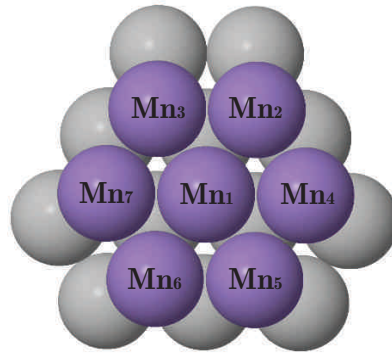


Figura 3.38: Representação geométrica do sistema 7Mn sobre a superfície de Pt(111).

átomos de Mn da borda com seus primeiros vizinhos (e.g.  $Mn_2 - Mn_3$  e  $Mn_2 - Mn_4$ ) (Fig. 3.39(a)) são diferentes tanto em magnitude quanto em sinal. Esta diferença deve-se a vizinhança de Ag, tendo em vista que os átomos de Ag vizinhos aos átomos  $Mn_2 - Mn_3$  não são equivalentes aos átomos de Ag vizinhos aos átomos  $Mn_2 - Mn_4$ . Os valores de  $J_{ij}$  entre os momentos de spin dos átomos de Mn segundos (e.g.  $Mn_2 - Mn_7$ ) e terceiros (e.g.  $Mn_2 - Mn_6$ ) vizinhos (Fig. 3.39(b)) são sempre negativos e mais elevados que os de primeiros vizinhos, nos casos em que os sítios localizam-se na extremidade do disco.

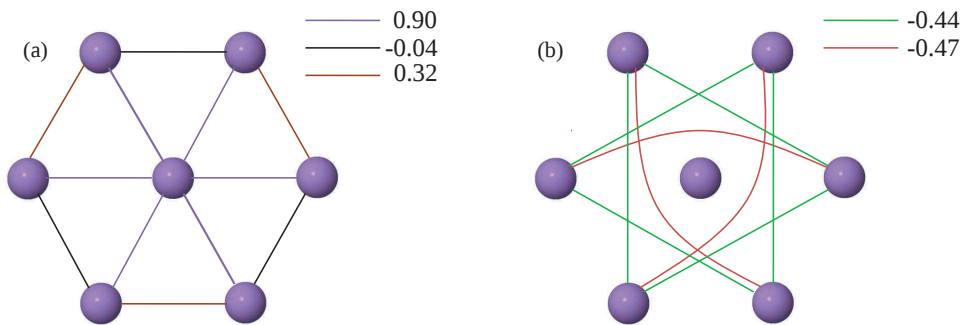


Figura 3.39: Representação esquemática dos parâmetro de troca  $J_{ij}$  (mRy/átomo) entre os sítios de Mn do disco hexagonal sobre a Ag(111); (a) primeiros vizinhos; (b) segundos e terceiros vizinhos.

Para encontrarmos a configuração magnética mais estável, realizamos cálculos para o magnetismo não-colinear. Nossos resultados indicam duas configurações como mínimos locais em energia, onde uma configuração é aproximadamente AFM entre fios que compõem o disco, enquanto que, a outra configuração apresenta um acoplamento aproximadamente AFM entre os momentos dos sítios localizados no anel exterior do disco e cada um destes momentos formando um ângulo de aproximadamente  $90^\circ$  com o átomo central, conforme esquematizado na figura 3.40. A diferença em energia entre os dois estados magnéticos é de poucos meV/átomo. Note-se que estas configurações devem-se a competição entre as interações de curto e longo alcance existentes no sistema.

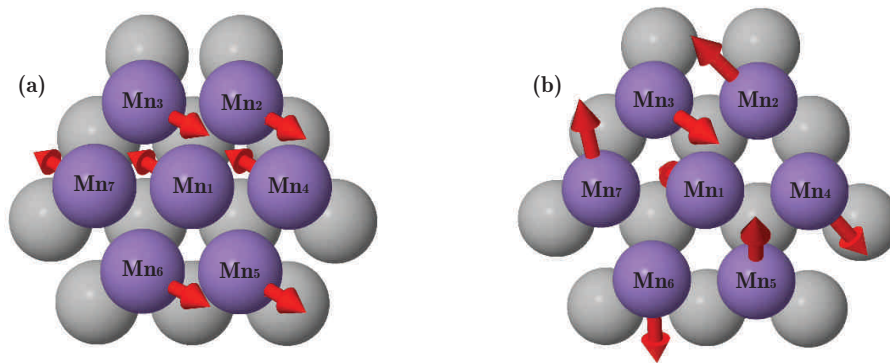


Figura 3.40: Configurações magnéticas de menor energia do sistema 7Mn sobre a Ag(111).

### 3.8.4 Nanoestrutura na forma de cruz (com 6 átomos de Mn) adsorvida sobre a Ag(111)

Estudamos também as propriedades magnéticas de uma nanoestrutura formada por 6 átomos de Mn na forma de cruz, denotado por 6Mn, conforme geometria esquematizada na figura 3.41.

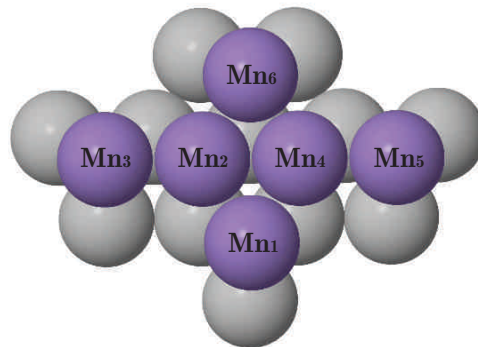


Figura 3.41: Representação geométrica do sistema 6Mn sobre a superfície de Ag(111).

Na tabela 3.14 temos os valores para os momentos magnéticos de spin e orbital nos diversos sítios de Mn desta nanoestrutura 6Mn. Análogo ao verificado anteriormente estes resultados mostram que sítios que possuem um maior número de primeiros vizinhos Mn apresentam menores valores de momentos de spin. Nota-se que apesar dos sítios  $Mn_1$  e  $Mn_6$  possuírem dois átomos de Mn como primeiros vizinhos seus momentos de spin são diferentes. Esta diferença deve-se aos primeiros vizinhos Ag, tendo-se que os átomos de Ag vizinhos ao sítio  $Mn_1$  não são equivalentes aos átomos de Ag vizinhos ao sítio  $Mn_6$ .

Na figura 3.42 condensamos todos os resultados obtidos para as diferentes nanoestruturas de Mn sobre a Ag(111), referentes aos momentos magnéticos de spin. Verificamos que os valores dos momentos nos sítios de Mn decrescem de forma aproximadamente linear com o aumento do número de primeiros vizinhos Mn.

Referente aos parâmetros de troca ( $J_{ij}$ ) conforme mostrado na figura 3.43 verificamos que: (i) as interações entre os sítios de Mn primeiros vizinhos podem ser tanto AFM quanto FM dependendo de sua vizinhança, (ii) os valores de  $J_{ij}$  entre os momentos de spin nos átomos de Mn não primeiros vizinhos com mesma distância possuem sinais iguais; (iii) os sítios  $Mn_1$  e  $Mn_6$  possuem vizinhos de Mn equivalentes, no entanto, os valores de  $J_{ij}$  deles com os demais sítios são diferentes devido aos seus vizinhos Ag não serem equivalentes. Temos então uma competição entre os  $J_{ij}$  para determinar a configuração magnética mais estável, sugerindo uma configuração não-colinear.

Tabela 3.14: Momentos magnéticos de spin e orbital ( $\mu_B$ ) nos sítios de Mn do sistema 6Mn sobre a Ag(111), calculados para uma configuração FM, os índices “ $n$ ” para os sítios  $Mn_n$  estão de acordo a Fig. 3.41.

Sítios	Momento de spin	Momento orbital
$Mn_1$	4.38	0.01
$Mn_2$	3.99	0.01
$Mn_3$	4.57	0.02
$Mn_4$	3.99	0.01
$Mn_5$	4.57	0.02
$Mn_6$	4.41	0.02

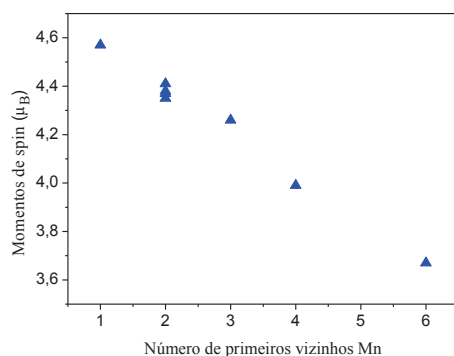


Figura 3.42: Momentos de spin ( $\mu_B$ ) nos sítios de Mn em função do número de primeiros vizinhos Mn, obtidos para as diferentes nanoestruturas de Mn sobre a Ag(111).

Realizando cálculos do magnetismo não-colinear desta nanoestrutura 6Mn, encontramos como configuração magnética de menor energia a apresentada na figura 3.44. Esta configuração magnética mostra-se como um núcleo com interação FM (sítios  $Mn_2$  e  $Mn_4$ ) rodeado por acoplamentos aproximadamente antiparalelos.

Analisando os parâmetros de troca calculados entre os sítios de Mn em todos os sistemas estudados aqui (3Mn-linear, 3Mn-triangular, 7Mn e 6Mn), verificamos que os valores de  $J_{ij}$ , bem como seus sinais, dependem tanto da distância entre os sítios quanto de suas vizinhanças. Percebemos que os acoplamentos entre sítios de Mn primeiros vizinhos podem ser tanto AFM quanto FM.

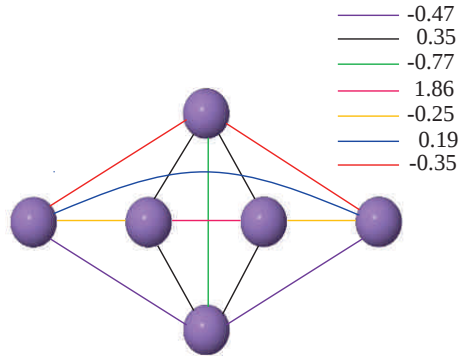


Figura 3.43: Representação esquemática dos parâmetros de troca  $J_{ij}$  (mRy/átomo) entre os sítios de Mn do sistema 6Mn sobre a superfície de Ag(111).

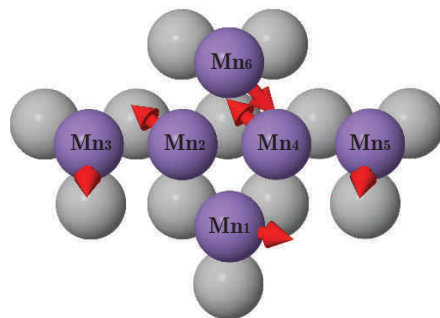


Figura 3.44: Configuração magnética de menor energia para o sistema 6Mn sobre a superfície de Ag(111).



# Capítulo 4

## Conclusões

Neste trabalho, tivemos como objetivo principal investigar o complexo magnetismo de aglomerados adsorvidos em superfícies metálicas. Para alcançar este objetivo apresentamos um estudo das propriedades magnéticas de nanoestruturas de Fe, Fe-Co e Fe-Pt adsorvidas em superfícies de Pt(111) e aglomerados de Mn sobre Ag(111), utilizando o método de primeiros princípios RS-LMTO-ASA, o qual é um método bastante apropriado para o tratamento do magnetismo não-colinear em sistemas com quebra de simetria.

Referente aos momentos magnéticos, verificamos que em todos os sistemas aqui estudados, como esperado, os valores dos momentos magnéticos variam em função do número de primeiros vizinhos. Verificamos também um valor elevado nos momentos induzidos nos átomos de Pt primeiros vizinhos aos átomos magnéticos, enquanto que os momentos nos sítios de Ag são desprezíveis.

Para os nanofios de  $Fe_2Co_n$  adsorvidos na superfície de Pt(111), concluímos que aos parâmetros de troca entre os momentos dos átomos primeiros vizinhos tanto Fe-Co quanto Co-Co são sempre fortes e FM, enquanto que, as interações entre os os momentos dos átomos de Fe são fracas e sempre AFM, onde esses valores diminuem drasticamente com o aumento da distância. Referente aos momentos magnéticos desses nanofios, verificamos que os valores dos momentos de spin praticamente não variam com a concentração de átomos de Co, comportamento semelhante ao encontrado experimentalmente para monocamadas de Fe-Co sobre a Pt(111) [30]. No entanto, os momentos orbitais nos átomos de Co aumentam com o aumento da concentração de átomos de Co no sistema, enquanto que, os valores dos momentos orbitais nos átomos de Fe possuem um maior valor para uma concentração de 50%.

Para os sistemas compostos por nanofios de  $Fe_2Pt_n$  adsorvidos em Pt(111), nossos resultados mostram que é possível “sintonizar” as interações de troca entre os adátomos magnéticos Fe através da introdução de um diferente número de átomos Pt para ligá-los. Por exemplo, a interação de troca entre os adátomos de Fe pode ser consideravelmente aumentada pela introdução de cadeias de Pt que os conectem. Além disto, obtivemos que tanto configurações FM quanto AFM entre os adátomos magnéticos

(Fe) podem ser estabilizadas, dependendo da espessura do espaçador Pt. E mais ainda, mesmo um ordenamento magnético não-colinear entre os átomos de Fe pode ser obtido, sintonizado pelos átomos de Pt que os mediam. Aqui, até onde sabemos, pela primeira vez foi verificado um ordenamento magnético não-colinear advindo da competição de interações entre momentos dos átomos magnéticos (Fe) e momentos induzidos (Pt). Encontramos que o valor calculado para o parâmetro de troca entre dímeros de Fe, o valor do momento induzido nos sítios de Pt e o acoplamento entre os momentos do Fe e Pt estão em boa concordância com o observado experimentalmente [16, 31]. Um comportamento análogo, mas menos pronunciado foi verificado para dímeros e nanofios maiores de Fe ligados por átomos de Pt. Para o sistema triangular de Fe-Pt sobre a Pt(111), verificamos uma configuração magnética não-colinear devido a frustração geométrica, onde os ângulos entre os momentos dos átomos de Fe ficam próximos à  $120^\circ$ . Assim, podemos encontrar magnetismo não-colinear nos sistemas compostos por Fe-Pt devido tanto a competição entre os  $J_{ij}$  ( $Fe_2Pt_1$ ) quanto devido a frustração geométrica. Estudos posteriores devem ser realizados para investigar o papel da interação Dzyaloshinski-Moriya na configuração magnética destes sistemas.

Referente as nanoestruturas de Mn adsorvidos sobre a superfície de Ag(111), verificamos que estes aglomerados apresentam estados multiestáveis, onde a diferença em energia entre estes estados são de poucos meV/átomo. Para o trímero triangular de Mn, encontramos diferentes configurações metaestáveis, onde os ângulos entre os momentos magnéticos são de  $\sim 120^\circ$ , em boa concordância com o observado experimentalmente [10]. Nossos resultados mostram que os valores dos parâmetros de troca  $J_{ij}$  entre os momentos dos átomos de Mn são fortemente dependentes tanto da distância entre sítios quanto do número de primeiros vizinhos Mn e Ag. Desta forma, verificamos um magnetismo não-colinear nestas nanoestruturas causadas tanto por frustração geométrica, quanto pela competição de interações de curto e longo alcance.

Esperamos que este trabalho motive o estudo de novos materiais magnéticos tanto experimentalmente quanto teoricamente.

# Apêndice A

## Formalismo LMTO-ASA

### A.1 Introdução

Uma das formas mais comuns de se resolver a equação de Kohn-Sham é o chamado método linear, o qual utiliza funções de bases independentes da energia, obtidas a partir de ondas parciais. Um exemplo de método linear é o LMTO-ASA (“Linear Muffin Tin Orbital - Atomic Sphere Approximation”). Neste método as funções de base  $\{\chi_i\}$  estão relacionadas ao orbital e ao sítio R. O método LMTO foi primeiramente desenvolvido em uma base canônica. No entanto, O.K. Andersen [41] mostrou que este formalismo pode ser descrito em termos de várias outras bases. Desta forma, temos a liberdade de escolher a base mais apropriada para tratar cada caso. Para os sistemas o qual temos interesse, existem duas bases que facilitam nossos cálculos. A base ortogonal, onde as funções de onda são ortogonais entre si, e a base mais localizada (*tight-binding* (TB)). A base TB é de fundamental interesse, tendo em vista que esta base permite obter as interações entre os sítios vizinhos com o menor alcance possível.

Neste apêndice, apresentamos diferentes bases usadas no LMTO-ASA, onde focamos nossa atenção no que está relacionado às especificidades das bases ortogonal e *tight-binding*. As bases canônica e genérica também são apresentadas, porém os detalhes relativos às mudanças para uma base genérica e a formulação detalhada da base canônica, não são tratados aqui, podendo ser encontrados na literatura [46, 63].

### A.2 O problema de autovalores

Dentro do formalismo LMTO-ASA, a resolução da equação *tipo-Schrödinger* para um cristal (ou equação de Kohn-Scham), consiste em escrever a função de onda  $\psi_j$  como uma expansão em termos de

um conjunto de funções de base  $|\chi_i\rangle$ , as quais independem da energia:

$$\psi_j = \sum_i \chi_i u_{i,j}, \quad (\text{A.1})$$

onde nesta equação,  $u_{i,j}$  são os coeficientes da expansão. Desta maneira, lembrando que a teoria do funcional da densidade possibilita-nos reduzir o problema de muitos elétrons interagentes a um problema de um elétron submetido a um potencial efetivo, e substituindo a eq. A.1 na eq. *tipo-Schrödinger*, obtemos o seguinte problema de autovalores:

$$(\hat{H} - EO)u = 0, \quad (\text{A.2})$$

onde  $\hat{H}$  é a matriz Hamiltoniana, e  $O$  é a matriz de sobreposição, ou de *overlap*, tendo-se que ambas são independentes da energia e dadas por:

$$\hat{H}_{ji} = \langle \chi_j | (-\nabla^2 + V) | \chi_i \rangle \quad e \quad (\text{A.3})$$

$$O_{ji} = \langle \chi_j | \chi_i \rangle. \quad (\text{A.4})$$

Com o objetivo de simplificar o cálculo de estrutura eletrônica, algumas aproximações são utilizadas. Dentre elas, a ASA (*Atomic Sphere Approximation*) estabelece o preenchimento integral do cristal por esferas centradas em cada sítio atômico ( $R$ ) do material a ser estudado, desprezando as regiões intersticiais (entre as esferas) e as regiões onde ocorrem sobreposição (*overlaps*) das esferas. Nesta aproximação, o raio de cada esfera ( $s$ ) é dado por um valor apropriado, de modo que a soma dos volumes de todas as esferas  $s$  tenha como resultado o volume ocupado por todos os átomos do material. Outra aproximação usada diz respeito à forma do potencial, onde se adota um potencial esfericamente simétrico  $V_R$  em cada esfera centrada nos sítios  $R$  do cristal. Dessa forma, o potencial na aproximação ASA é dado por:

$$V = \sum_R V_R. \quad (\text{A.5})$$

Na Fig. A.1 mostramos um potencial real (a) e um potencial *muffin-tin* (b).

Tendo feito a apresentação das aproximações a serem utilizadas no desenvolvimento do LMTO-ASA, determinaremos o conjunto de funções de base, nas bases canônicas, genérica, *tight-binding* e ortogonal.

## A.3 Desenvolvimento do Formalismo LMTO-ASA na Base Canônica

No formalismo LMTO-ASA escolhemos as funções de base “ $\chi_i$ ”, de forma que as matrizes Hamiltoniana “ $\hat{H}_{ji}$ ” e sobreposição “ $O$ ”, eqs. A.3 e A.4, respectivamente, com um conjunto mínimo de funções de base, que possa descrever satisfatoriamente o sistema. Especificamente para metais de transição, os

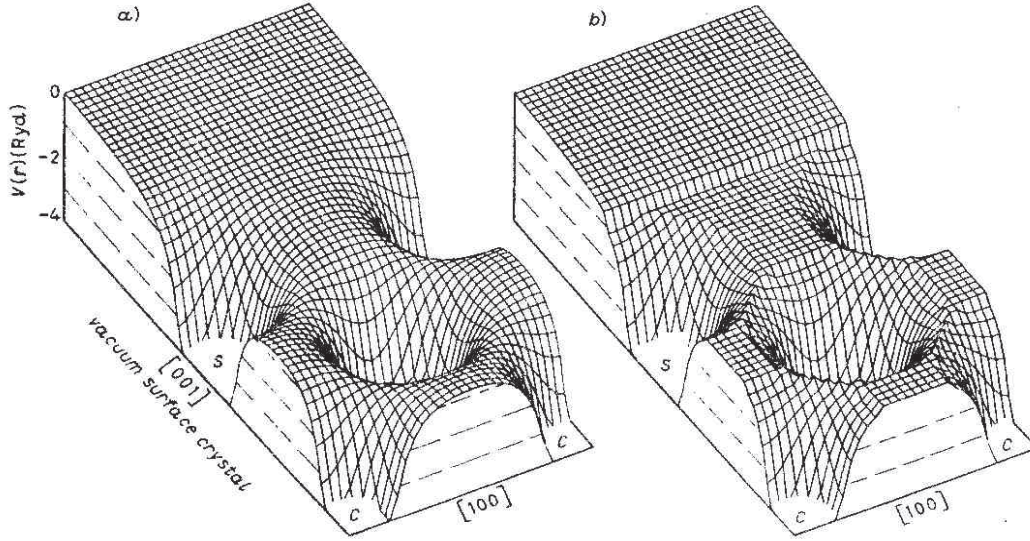


Figura A.1: Representação dos potenciais real e *muffin-tin*. [46]

quais são o objeto de nosso estudo, teremos nove orbitais por sítio, sendo um “*s*”, três “*p*” e cinco “*d*”. Na construção de uma base com estas características, devemos considerar inicialmente uma esfera isolada cujo raio é “*s*”, estando a mesma centrada no sítio atômico *R*. Conforme exposto anteriormente, tomamos um potencial esfericamente simétrico no interior dessa esfera e constante fora dela (potencial *muffin-tin*).

Dentro da esfera de raio *R*, onde está presente o potencial esfericamente simétrico, a solução da equação de *tipo-Schrödinger* tem dependência com a solução fora da esfera onde temos a presença de um potencial constante, uma vez que os requisitos de continuidade da função de base e de sua derivada na fronteira ( $r=s$ ) devem ser obedecidos. Além disso, assumimos por conveniência matemática, que fora de cada esfera *R*, na região intersticial, o termo relacionado à energia cinética tem valor nulo, o que é razoável na aproximação ASA, uma vez que esta região não é considerada nesta aproximação. Portanto, na região externa à esfera, onde o potencial é nulo, a equação *tipo-Schrödinger* reduz-se à equação de *Laplace*, a qual apresenta como solução regular no infinito o seguinte resultado:

$$K_{RL}^{\infty}(r_R) = \left| \frac{\vec{r}_R}{a} \right|^{-l-1} Y_L(\hat{r}_R), \quad (\text{A.6})$$

sendo  $\vec{r}_R = \vec{r} - R$  e  $Y_L$  são os harmônicos esféricos, para  $L=l, m$ , “*a*” é um fator de escala o qual é escolhido segundo nossa conveniência. Geralmente, este fator é tomado como sendo o raio de *Wigner-Seitz* do material e os valores relativos a “*l*” estão relacionado aos orbitais *s*, *p* e *d*, sendo respectivamente iguais a  $l=0, 1$  e  $2$ .

Como já foi falado anteriormente, a aproximação ASA trata um cristal como se fosse um aglomerado de esferas justapostas centradas em cada sítio atômico do material e um potencial esfericamente simétrico no interior delas. O processo para a construção das funções de base capaz de descrever adequadamente um sistema como este consiste em tomarmos uma função  $K_{RL}$ , a qual está relacionada

ao sítio centrado em  $R$  e que já foi descrito anteriormente no caso do potencial do tipo *muffin-tin* isolado, substituindo uma parte daquela função que entra nas esferas e cujos centros estão localizados nos sítios  $R \neq R'$ , por funções que são soluções da equação *tipo-Schrödinger* na parte interna das esferas  $R'$ , de tal forma que as derivadas logarítmicas no contorno das esferas sejam contínuas.

Neste momento, é interessante descrevermos um conjunto de funções denominado *envelope*. Ao solucionarmos a equação *tipo-Schrödinger* no interior das esferas centradas em  $R'$ , deveremos utilizar um conjunto de funções que tenha como objetivo estabelecer quais as condições de contorno que devem ser obedecidas. A este conjunto de funções dá-se o nome de *envelope*. Em particular, no que se refere à base canônica, o conjunto de funções *envelope* definido anteriormente descrito pela função  $K_{RL}(r_R)$  (ver eq. A.6) pode ser substituído pela seguinte forma:

$$K_{RL}(\vec{r}_R) = k_{RL}(r_R)Y_L(\hat{r}_R). \quad (\text{A.7})$$

Nesta equação, a parte radial dada pelo termo  $k_{RL}(r_R)$ , é escrita como:

$$k_{RL}(r_R) = \left( \frac{r_R}{a} \right)^{-l-1}. \quad (\text{A.8})$$

Tendo em vista que esta função tem como objetivo estabelecer o comportamento das funções de base canônica  $\chi_{RL}^0$  no contorno das esferas, é irrelevante o fato da mesma divergir na origem (o índice “0” representa a base canônica). No processo de obtenção das funções de base canônica, “ $\chi_{RL}^0$ ”, deveremos fazer a substituição de uma porção da função envelope (eq. A.7) que entra nas esferas  $R'$  por funções que estão relacionadas à solução da equação *tipo-Schrödinger* no interior destas esferas, para um potencial esfericamente simétrico, o qual é obtido de maneira autoconsistente. Estas funções são ortogonais aos níveis de caroço, na região do sítio  $R'$ , sendo uma aproximação muito boa na solução do problema nesta região.

Como já foi citado anteriormente, neste processo de substituição deveremos considerar as condições de continuidade e diferenciabilidade no contorno esférico. Esse procedimento, conhecido na literatura por *augment*, é realizado mediante auxílio da função envelope. Para realizarmos tal procedimento, devemos primeiro expandir a função envelope em torno de todos os sítios  $R'$ , já que a equação *tipo-Schrödinger* tem suas soluções na parte interna da esfera definidas em torno de  $R'$ . Para tanto, deveremos tomar a parte de  $K_{RL}$  que se estende nas esferas centralizadas em  $R' \neq R$  (denotada por  $K_{RL}^0$ ) e escrever como uma expansão em torno das soluções da equação de Laplace regulares na origem e com centro em  $R'L'$ , como segue:

$$K_{RL}^0 = - \sum_{R'L'} J_{R'L'}^0(r_{R'}) S_{R'L',RL}^0, \quad r > s, \quad (\text{A.9})$$

com as funções  $J_{R'L'}^0(r_{R'})$  sendo nulas fora das esferas  $R'$  e no interior destas esferas são dadas por:

$$J_{R'L'}^0(r_{R'}) = \left| \frac{r_{R'}}{a} \right|^{l'} \frac{1}{2(2l'+1)} Y_L'(r_{R'}). \quad (\text{A.10})$$

Na expressão (A.9), os coeficientes  $S_{R'L',RL}^0$  dependem apenas da distância entre os sítios  $\vec{R}$  e  $\vec{R}'$ , e se anulam para  $R' = R$ .  $S^0$  é denominada matriz de estrutura canônica. Os elementos desta matriz são os coeficientes da expansão da função  $K_{RL}$  em torno de  $R'$ , os quais são dados por:

$$S_{R'L',RL}^0 = \frac{1}{(4\pi)^{1/2}} G_{l'm',lm} \left| \frac{\vec{R} - \vec{R}'}{a} \right|^{-l'-l-1} Y_{l'+1,m'-m}^{*(R-R')}, \quad (\text{A.11})$$

onde o termo  $G_{l'm',lm}$  é dado por:

$$G_{l'm',lm} = (-1)^{l+m+1} \left[ \frac{(2l'+1)(2l+1)(l+l'+m'-m)!(l+l'-m'+m)!}{(2l'+2l+1)(l'-m')!(l'-m')!(l+m)!(l-m)!} \right]^{1/2}. \quad (\text{A.12})$$

Desta forma, escrevemos a função envelope associada ao sítio  $R$  em todo o espaço, denotada por  $K_{RL}^\infty$ , em termos da expansão nas demais esferas e de  $K_{RL}$  centrada em  $R$ .

$$K_{RL}^\infty = k_{RL}^{(r_R)} Y_L^{(\hat{r}_R)} - \sum_{R'L'} j_{R'l'}^0(r_{R'}) Y_{L'}^{(\hat{r}_{R'})} S_{R'L',RL}^0, \quad (\text{A.13})$$

onde

$$k_{RL}(r_R) = \left| \frac{r_R}{a} \right|^{-l-1}, \quad (\text{A.14})$$

e

$$j_{R'l'}^0(r_{R'}) = \left| \frac{r_{R'}}{a} \right|^{l'} \frac{1}{2(2l'+1)}. \quad (\text{A.15})$$

Nota-se que  $k_{RL}$  e  $j_{R'l'}^0$  são funções definidas como sendo nulas fora das esferas nas quais estão centradas.

Na notação vetorial de *Dirac* a função envelope é dada por:

$$|K\rangle^\infty = |K\rangle - |J^0\rangle S^0, \quad (\text{A.16})$$

onde  $|K\rangle$ ,  $|K\rangle^\infty$  e  $|J^0\rangle$  são vetores linha com componentes  $|K_{RL}\rangle$ ,  $|K_{RL}\rangle^\infty$  e  $|J_{R'L'}^0\rangle$  respectivamente.

Após obtermos a função envelope,  $K_{RL}^\infty$ , damos continuidade ao processo de “*augment*” efetuando a segunda parte que consiste em substituir a parte da função envelope no interior das esferas, por funções relacionadas as soluções da equação *tipo-Schrödinger* para um potencial esfericamente simétrico na parte interna delas, tendo o cuidado de preservar as condições de contorno impostas pela função envelope. Com este objetivo, devemos resolver a equação *tipo-Schrödinger* radial para o potencial esfericamente simétrico no interior de cada esfera  $R$  não equivalente do material, de maneira a obtermos soluções normalizadas  $\varphi_{RL}(r, E)$ . Tomando os valores de  $\varphi_{RL}(r, E)$  e de sua derivada com respeito a energia para  $E = E_{\nu, RL}$  fixa, porém escolhido de maneira arbitrária. Além disso, deveremos definir duas quantidades, a saber:

$$\varphi_{RL}(r) = \varphi_{RL}(r, E_\nu) \quad (\text{A.17})$$

e

$$\dot{\varphi}_{RL} = \frac{\partial}{\partial E} \varphi_{RL}(r, E) \quad (\text{A.18})$$

fazendo  $E = E_\nu$ .

Assim, podemos escrever a base independente da energia. Para isso, deveremos tomar a função de base  $\chi_{RL}^{0\infty}$ , no espaço inteiro escrevendo-a como uma combinação linear de  $\varphi_{RL}(r)$  e  $\dot{\varphi}_{RL}(r)$ , de modo que:

$$\chi_{RL}^{0\infty}(\vec{r}_R) = \varphi_{RL}(r_R)Y_L(\hat{r}_R) + \sum_{R'L'} \dot{\varphi}_{R'L'}^0(r_{R'})Y_{L'}(\hat{r}_{R'})h_{R'L',RL}^0, \quad (\text{A.19})$$

sendo que

$$\dot{\varphi}_{R'L'}^0(r_{R'}) = \dot{\varphi}_{R'L'}^0(r_R) + \varphi_{R'L'}o_{R'L'}^0 \quad (\text{A.20})$$

A substituição da eq. A.20 dentro da eq. A.19 resulta em:

$$\chi_{RL}^{0\infty}(\vec{r}_R) = \varphi_{RL}(r_R)Y_L(\hat{r}_R) + \sum_{R'L'} [\dot{\varphi}_{R'L'}^0(r_R) + \varphi_{R'L'}o_{R'L'}^0] Y_{L'}(\hat{r}_{R'})h_{R'L',RL}^0. \quad (\text{A.21})$$

É importante notar que as funções  $\varphi_{RL}$  e  $\dot{\varphi}_{RL}$  estão relacionadas à esfera centrada em  $R$  e o índice “ $\infty$ ” significa que a função se estende em todo o espaço.

As eqs.(A.19), (A.20) e (A.21) na notação de *Dirac* fica:

$$|\chi^0\rangle^\infty = |\varphi\rangle + |\dot{\varphi}^0\rangle h^0, \quad (\text{A.22})$$

com

$$|\dot{\varphi}^0\rangle^\infty = |\dot{\varphi}\rangle + |\varphi^0\rangle o^0 \quad (\text{A.23})$$

ou

$$|\chi^0\rangle^\infty = |\varphi\rangle (1 + o^0 h^0) + |\dot{\varphi}\rangle h^0, \quad (\text{A.24})$$

onde  $|\varphi\rangle$ ,  $|\dot{\varphi}^0\rangle$ ,  $|\chi^0\rangle^\infty$ , etc. são os vetores linha com componentes  $|\varphi_{RL}\rangle$ , etc. e  $h^0$  e  $o^0$  são matrizes.

As partes angulares na notação vetorial estão incluídas através dos harmônicos esféricos expandidos em torno do sítio  $R$  estando normalizadas à unidade.

As matrizes  $h^0$  e  $o^0$  são determinadas através da conexão das partes radiais da função envelope  $k_{RL}(r)$  e  $j_{RL}^0(r)$  com uma combinação linear de  $\varphi_{RL}(r)$  e  $\dot{\varphi}_{RL}(r)$  de maneira que caíam uma sobre a outra no contorno esférico em  $r = s$  [63].

Para os valores de  $h^0$  e  $o^0$ , obtém-se os seguintes valores:

$$h^0 = \left[ \frac{-W(k, \varphi)}{W(k, \varphi^0)} + \left(\frac{2}{a}\right)^{1/2} W(j^0, \varphi) S^0 W(j^0, \varphi) \left(\frac{2}{a}\right)^{1/2} \right] \quad (\text{A.25})$$

e

$$o^0 = -\frac{W(j^0, \dot{\varphi})}{W(j^0, \varphi)}. \quad (\text{A.26})$$

Nestas equações  $W(a, b)$  são as matrizes diagonais chamadas de “Wronskiano” de  $a$  e  $b$  e dadas por:

$$W(a, b) = s^2[a(s)b'(s) - a'(s)b(s)], \quad (\text{A.27})$$

onde  $f(s)$  é a função  $f(r)$  em  $r = s$  e  $f'(s)$  a sua derivada em relação a  $r$  em  $r = s$ .



Os índices  $RL$  foram omitidos nestas expressões. Além disso,  $o^0$  é uma matriz diagonal com elementos  $o_{RL}^0$  e  $h^0$  é uma matriz com elementos  $h_{RL,R'L'}^0$ . Tendo os coeficientes  $o_{RL}^0$  e  $h^0$ , a base canônica está determinada (eq. A.24).

É oportuno salientar que no LMTO-ASA escrevemos comumente o coeficiente  $h^0$  da função de base em separado, sendo escrito em termos dependentes e independentes do potencial. Dessa forma, a introdução dos parâmetros  $C^0$  e  $\Delta^0$  na equação para  $h^0$  (A.25), faz com que possamos reescrevê-la como:

$$h_{RL,R'L'}^0 = (C_{Rl}^0 - E_{\nu Rl})\delta_{R,R'}\delta_{L,L'} + \Delta_{Rl}^{0\frac{1}{2}}S_{RL,R'L'}^0\Delta_{R'l'}^{0\frac{1}{2}}, \quad (\text{A.28})$$

sendo

$$C_{Rl}^0 = E_{\nu Rl} \frac{-W(k_{Rl}, \varphi_{Rl})}{W(k_{Rl}, \dot{\varphi}_{Rl})} \quad (\text{A.29})$$

e

$$\Delta_{Rl}^{0\frac{1}{2}} = \left(\frac{2}{a}\right)^{1/2} W(j_{Rl}^0, \varphi_{Rl}). \quad (\text{A.30})$$

A partir das funções de base, as matrizes Hamiltoniana ( $H^0$ ) e “*overlap*” ( $O^0$ ) podem ser obtidas na base canônica, sendo dadas por:

$$H^0 = {}^\infty \langle \chi^0 | -\nabla^2 + V | \chi^0 \rangle^\infty, \quad (\text{A.31})$$

e para a matriz “*overlap*”

$$O^0 = {}^\infty \langle \chi^0 | \chi^0 \rangle^\infty. \quad (\text{A.32})$$

Para obtermos  $H^0$  e  $O^0$  em termos de  $h^0$  e  $o^0$ , devemos proceder a substituição de  $|\chi^0\rangle^\infty$  dentro das eqs. A.31 e A.32 e usar as propriedades das funções  $|\varphi\rangle$  e  $|\dot{\varphi}\rangle$  [46], obtendo:

$$H^0 = h^0 + (o^0 h^0)^+ h^0 + E_\nu O^0, \quad (\text{A.33})$$

$$O^0 = 1 + o^0 h^0 + (o^0 h^0)^+ + (o^0 h^0)^+ o^0 h^0. \quad (\text{A.34})$$

É importante observar que nesta equação os termos da ordem de  $(h^0 + ph^0)$ , com  $p_{RL} = |\dot{\varphi}_{RL}^2\rangle$ , foram desprezados. Dessa forma, utilizando as equações para  $H^0$  e  $O^0$ , escrevemos a equação secular do LMTO, dada por:

$$(H^0 - E_j O^0) u_j^0 = 0. \quad (\text{A.35})$$

Tendo encontrado esta equação, sua solução permite-nos encontrar os seus autovalores, em particular os da base canônica. A princípio o problema estaria solucionado, pois a resolução da eq. (A.35) determina a estrutura eletrônica do material. No entanto, no espaço direto esse procedimento só é viável se a matriz Hamiltoniana for localizada, o que não é garantido utilizando a base canônica. Isto ocorre porque a matriz de estrutura na base canônica  $S^0$  tem um decaimento muito lento com a distância, estendendo-se por várias camadas de vizinhos. Desta forma, se  $S^0$  não é localizada a matriz Hamiltoniana na base canônica não será localizada. Assim, nas seções seguintes vamos mostrar transformações de base, para obtermos funções mais apropriadas ao problema.

## A.4 Base Genérica

Uma das vantagens do formalismo LMTO-ASA é a possibilidade de mudança de base de forma a tratar mais convenientemente um dado problema.

Pode-se mostrar [46] como realizar uma mudança de base dentro do formalismo LMTO-ASA. Por exemplo, podemos generalizar a representação fazendo que a cauda da função envelope (eq. A.16) seja expandida em termos da função regular  $J^0$  e também um certo grau da função irregular  $K$ . Para tanto definimos:

$$|J^G\rangle = |J^0\rangle - |K\rangle Q^G, \quad (\text{A.36})$$

onde  $Q^G$  é uma matriz diagonal que estabelece o grau de mistura das funções irregulares  $K_{R'L'}$  com as funções  $J_{R'L'}^0$ . Desta forma, temos a função envelope dada por:

$$|K^G\rangle^\infty = |K\rangle - |J^G\rangle S^G. \quad (\text{A.37})$$

Também pode-se mostrar que a matriz de estrutura nesta representação é dada por:

$$S^G = S^0(1 - Q^G S^0)^{-1}. \quad (\text{A.38})$$

Assim, as funções  $|K^G\rangle^\infty$  e  $|K^0\rangle^\infty$  se relacionam por:

$$|K^G\rangle^\infty = |K^0\rangle^\infty (1 - Q^G S^0)^{-1} = |K^0\rangle^\infty (1 + Q^0 S^G). \quad (\text{A.39})$$

Nesta base a matriz  $S^G$  está relacionada à estrutura do material e também depende do potencial nas esferas através do parâmetro  $Q^G$ .

De modo similar ao que foi feito para a base canônica, podemos definir uma função de base genérica, a qual é representada por  $|\chi^G\rangle^\infty$ , em função dos parâmetros  $h^G$  e  $o^G$ , de modo que:

$$|\chi^G\rangle^\infty = |\varphi\rangle + |\dot{\varphi}^G\rangle h^G \quad (\text{A.40})$$

e

$$|\dot{\varphi}^G\rangle = |\dot{\varphi}\rangle + |\varphi\rangle o^G. \quad (\text{A.41})$$

Ou, de outra maneira:

$$|\chi^G\rangle^\infty = |\varphi\rangle (1 + o^G h^G) + |\dot{\varphi}\rangle h^G. \quad (\text{A.42})$$

Os parâmetros  $h^G$  e  $o^G$  são determinados pelo processo de “*augment*” obtendo-se o seguinte:

$$h^G = \frac{-W(k, \varphi)}{W(k, \varphi^G)} + \left(\frac{2}{a}\right)^{1/2} W(j^G, \varphi) S^G W(j^G, \varphi) \left(\frac{2}{a}\right)^{1/2} \quad (\text{A.43})$$

e

$$o^G = -\frac{W(j^G, \dot{\varphi})}{W(j^G, \varphi)} = -\frac{W(j^0, \dot{\varphi}) - W(k, \dot{\varphi}) Q^G}{W(j^0, \varphi) - W(k, \varphi) Q^G}. \quad (\text{A.44})$$

Nestas equações  $o^G$  é uma matriz diagonal com elementos  $o_{Rl}^G$  e  $h^G$  é uma matriz com elementos  $h_{RL,R'L'}^G$  (aqui suprimimos os índices  $Rlm$ ). Pela eq. A.44 vemos que os parâmetros  $o^G$  e  $Q^G$  são correlacionados, tendo-se que para  $Q^G = 0$ , obtemos  $o^G$  da base canônica. Tendo-se as quantidades  $|\chi^G\rangle^\infty$  em termos de  $h^G$  e  $o^G$ , podemos determinar as matrizes Hamiltoniana ( $H^G$ ) e de “*overlap*” ( $O^G$ ) na base genérica, dadas por:

$$H^G = {}^\infty \langle \chi^G | -\nabla^2 + V | \chi^G \rangle^\infty = h^G + (o^G h^G)^+ h^G + E_\nu O^G, \quad (\text{A.45})$$

e

$$O^G = {}^\infty \langle \chi^G | \chi^G \rangle^\infty = 1 + o^G h^G + (o^G h^G)^+ + (o^G h^G)^+ o^G h^G. \quad (\text{A.46})$$

## A.5 Base *tight-binding* - Base mais localizada

A liberdade de escolha do parâmetro de mistura representado por  $Q^G$ , nos permite escolher valores deste parâmetro de modo a tornarmos a base em questão o mais localizada possível, de maneira que as interações entre os primeiros vizinhos sejam suficientes para uma correta descrição do sistema. Dessa forma, a matriz Hamiltoniana gerada por esta base mais localizada permite a utilização do método de recorrência, que como já foi dito, é muito eficiente para tratar problemas no espaço direto.

A matriz de estrutura, dada por  $S^G = S^0(1 - Q^G S^0)^{-1}$ , tem também dependência com o parâmetro de mistura  $Q^G$ , cujos valores foram calculados por O. K. Andersen e O. Jepsen [46, 54], de modo a torná-la o mais localizada possível. Estes valores foram calculados independentemente da estrutura considerada e a matriz de estrutura obtida a partir destes valores decai exponencialmente com a distância entre os sítios. Os valores calculados para os parâmetros de mistura nesta base mais localizada são os seguintes:

$$\bar{Q}_s = 0,3485, \quad (\text{A.47})$$

$$\bar{Q}_p = 0,05303, \quad (\text{A.48})$$

$$\bar{Q}_d = 0,010714 \text{ e} \quad (\text{A.49})$$

$$\bar{Q}_l = 0, \quad l > 2. \quad (\text{A.50})$$

Os  $Q^G = \bar{Q}$  denotam os parâmetros da base *tight-binding* e a equação de autovalores nesta base é dada por:

$$(\bar{H} - \bar{E}\bar{O}) \bar{u} = 0. \quad (\text{A.51})$$

Substituindo  $h^G$  e  $o^G$  respectivamente por  $\bar{h}$  e  $\bar{o}$ , nas equações A.40 e A.41, obtemos:

$$(\bar{H} - \bar{E}\bar{O}) \bar{u} = [\bar{h} + \bar{h}^+ \bar{o}^+ \bar{h} + E_\nu \bar{O} - E \bar{O}] \bar{u} = 0, \quad (\text{A.52})$$

$$\left[ \bar{h} + \bar{h}^+ \bar{o}^+ \bar{h} + (E_\nu - E) \left( 1 + \bar{o} \bar{h} + (\bar{o} \bar{h})^+ + (\bar{o} \bar{h})^+ \bar{o} \bar{h} \right) \right] = 0. \quad (\text{A.53})$$

## A.6 Base ortogonal

O procedimento necessário para encontrarmos a base ortogonal consiste em fazer a matriz *overlap* igual à matriz identidade. Isso é feito tomando-se o termo  $o^G = 0$  e calculando o valor de  $Q^G$  neste caso. A determinação desta base é de interesse, tendo em vista que ela simplifica bastante o processo de determinação dos autovalores e autovetores da equação  $(H^G - EO^G)u^G = 0$ .

Representaremos a base ortogonal por parâmetros sem o índice superior. Dessa forma, pode-se mostrar [41] que a matriz Hamiltoniana nesta base é dada por:

$$H = h + E_\nu. \quad (\text{A.54})$$

Com isto, a equação de autovalores será escrita como segue:

$$Hu = Eu, \quad (\text{A.55})$$

ou ainda:

$$(h + E_\nu)u = Eu, \quad (\text{A.56})$$

de modo que

$$h = E - E_\nu. \quad (\text{A.57})$$

A matriz hamiltoniana,  $H$ , pode ser escrita como função dos parâmetros de potencial da base ortogonal, simbolizados por  $C$ ,  $\Delta$  e  $Q$ . Dessa maneira, obtemos a seguinte expressão:

$$H = C + \Delta^{1/2}S\Delta^{1/2}, \quad (\text{A.58})$$

onde

$$C = E_\nu - \frac{W(k, \varphi)}{W(k, \dot{\varphi})} \quad (\text{A.59})$$

e

$$\Delta^{1/2} = \left(\frac{2}{a}\right)^{1/2} W(j, \varphi). \quad (\text{A.60})$$

Para a matriz constante de estrutura,  $S$ , teremos o seguinte:

$$S = S^0 (1 - QS^0)^{-1}, \quad (\text{A.61})$$

e o termo  $Q$  é obtido escolhendo  $o^G = 0$ :

$$Q = \frac{W(j, \dot{\varphi})}{W(k, \varphi)}. \quad (\text{A.62})$$

Na base ortogonal, as funções de base são dadas por:

$$|\chi\rangle^\infty = |\varphi\rangle + |\dot{\varphi}\rangle h. \quad (\text{A.63})$$

Através da substituição de  $h = H - E_\nu$ , obteremos:

$$|\chi\rangle^\infty = |\varphi\rangle + |\dot{\varphi}\rangle (H - E_\nu). \quad (\text{A.64})$$

Esta equação escrita em termos dos autovalores de  $H$  resulta em:

$$|\chi\rangle^\infty = |\varphi\rangle + |\dot{\varphi}\rangle (E - E_\nu). \quad (\text{A.65})$$

No LMTO-ASA é importante salientar que as funções de base na representação ortogonal são obtidas por uma expansão em série de *Taylor* das ondas parciais  $|\varphi(E, r)\rangle$ , até primeira ordem em energia e expandida em torno de um dado valor de energia  $E_\nu$ .

## A.7 Representação ortogonal da matriz Hamiltoniana como função de parâmetros da representação *tight-binding*

Para realizarmos cálculos no espaço direto, tanto a base *tight-binding* quanto a base ortogonal apresentam particularidades vantajosas na resolução deste problema. Enquanto a base ortogonal simplifica o problema de autovalores, a base *tight-binding* possibilita-nos o uso do método de recorrência. Desta forma, para obtermos uma Hamiltoniana ortogonal como função de parâmetros de potencial representados na base *tight-binding* (TB), deveremos utilizar aproximações que sejam capazes de possibilitar este procedimento. A Hamiltoniana ortogonal, escrita por  $H = h + E_\nu$ , pode ser representada como função de parâmetros da base geral, da seguinte forma:

$$h = h^G (1 + o^G h^G)^{-1}. \quad (\text{A.66})$$

Devemos notar a validade desta relação para qualquer base  $|\chi^G\rangle^\infty$ . Dessa forma, a Hamiltoniana representada na base ortogonal em termos dos parâmetros da base *tight-binding* pode ser escrita como segue:

$$H = E_\nu + \bar{h} (1 + \bar{o}\bar{h})^{-1}. \quad (\text{A.67})$$

Para valores de  $(\bar{o}\bar{h})$  muito pequenos, podemos realizar uma expansão de  $(1 + \bar{o}\bar{h})^{-1}$  em série de potências de  $\bar{o}\bar{h}$ , da seguinte maneira:

$$H = E_\nu + \bar{h} - \bar{h}\bar{o}\bar{h} + \bar{h}\bar{o}\bar{h}\bar{o}\bar{h} - \dots, \quad (\text{A.68})$$

onde  $\bar{h}$  é uma matriz hermitiana, a qual é expressa em termos de parâmetros da base *tight-binding*, sendo dada por:

$$\bar{h} = \bar{C} - E_\nu + \bar{\Delta}^{1/2} \bar{S} \bar{\Delta}^{1/2}. \quad (\text{A.69})$$

Aqui,  $\bar{o}$ ,  $\bar{C}$  e  $\bar{\Delta}$  são os parâmetros de potencial na base *tight-binding* enquanto que  $\bar{S}$  é a matriz de estrutura nesta mesma representação. Ao tomarmos termos até primeira ordem em  $(E - E_\nu)$ , a expressão da Hamiltoniana pode ser dada como:

$$H^{(1)} \approx E_\nu + \bar{h} = \bar{C} + \bar{\Delta}^{1/2} \bar{S} \bar{\Delta}^{1/2}. \quad (\text{A.70})$$

Similarmente, quando utilizamos a aproximação de segunda ordem, desprezamos termos da ordem de  $(E - E_\nu)^3$  ou superiores, temos uma Hamiltoniana dada neste caso por:

$$H^{(2)} = H^{(1)} - \bar{h}\bar{o}\bar{h}, \quad (\text{A.71})$$

onde  $H^{(1)}$  é a Hamiltoniana de primeira ordem.

Destacamos que para uma descrição adequada da parte ocupada das bandas  $s$ ,  $p$  e  $d$ , faz-se necessário utilizarmos somente a Hamiltoniana de primeira ordem  $H^{(1)}$ . Entretanto, para a descrição adequada dos estados desocupados é necessária a inclusão dos termos de segunda em  $(E - E_\nu)$ , e portanto,  $\bar{h}\bar{o}\bar{h}$  devem ser incluídos na Hamiltoniana. Vale ressaltar que incluindo os termos de segunda ordem o processo autoconsistente torna-se muito mais demorado. No entanto, a inclusão destes termos não acarreta mudanças relevantes nos resultados de propriedades, como é o caso do momento magnético. Em contrapartida, se desejarmos estudar propriedades como o número de estados desocupados nos sítios, devemos obrigatoriamente incluir os termos de segunda ordem na Hamiltoniana.

Ao trabalharmos no espaço direto, dentro do formalismo LMTO-ASA, devemos utilizar a representação ortogonal para a Hamiltoniana, a qual é escrita em termos dos parâmetros de potencial *tight-binding*,  $\bar{C}$ ,  $\bar{\Delta}$  e  $\bar{S}$  por:

$$\bar{C} = E_\nu - \frac{W(k, \varphi)}{W(k, \tilde{\varphi})}, \quad (\text{A.72})$$

$$\bar{\Delta}^{1/2} = \left(\frac{2}{a}\right)^{1/2} W(\bar{j}, \varphi) e \quad (\text{A.73})$$

$$\bar{S} = S^0 (1 - \bar{Q}S^0)^{-1}. \quad (\text{A.74})$$

Podemos escrever os parâmetros da base mais localizada (ou de uma base genérica) em termos dos parâmetros da base ortogonal ( $C$ ,  $\Delta$  e  $Q$ ), utilizando a seguinte relação:

$$\frac{\bar{\Delta}^{1/2}}{\Delta^{1/2}} = \left[ 1 - (Q - \bar{Q}) \frac{C - E_\nu}{\Delta} \right] = \frac{\bar{C} - E_\nu}{C - E_\nu}. \quad (\text{A.75})$$

O cálculo da Hamiltoniana  $H$ , representada em termos de parâmetros da base *tight-binding*, pode ser separado em duas partes distintas. A primeira parte dependente do potencial em cada esfera e consiste na obtenção dos parâmetros  $\bar{C}$  e  $\bar{\Delta}$ . A segunda parte dependente da estrutura do material, consistindo na obtenção da matriz de estrutura  $\bar{S}$ .

# Apêndice B

## O Método de Recorrência e o terminador de Beer-Pettifor

Foi visto que é possível obter no formalismo LMTO-ASA uma Hamiltoniana em uma base ortogonal parametrizada em termos *tight-binding* (Apêndice A). Assim, a Hamiltoniana obtida é uma matriz esparsa  $9N \times 9N$ , onde  $N$  é o número de átomos do aglomerado e 9 o número de orbitais considerados. Devido às grandes dimensões da matriz Hamiltoniana, torna-se inviável o cálculo de autovalores, Desta forma, para obtemos as densidades de estados, utilizamos o Método de Recorrência, introduzido por R. Haydock [47], este método permite uma grande simplificação dos cálculos.

O Método de Recorrência consiste em realizar uma mudança de base que permita reescrever a Hamiltoniana como uma matriz tridiagonal (matriz de Jacobi), a partir da qual iremos calcular os seus autovalores.

Sendo a Hamiltoniana uma matriz tridiagonal, cada elemento  $|u_n\rangle$  deve interagir apenas com os elementos anterior e posterior  $|u_{n-1}\rangle$  e  $|u_{n+1}\rangle$ . Desta forma, a relação de recorrência é definida como:

$$H |u_n\rangle = a_n |u_n\rangle + b_{n+1} |u_{n+1}\rangle + b_n |u_{n-1}\rangle, \quad (\text{B.1})$$

onde  $H$  é a Hamiltoniana na base ortogonal escrita em termos de parâmetros *tight-binding* e  $\{a_n, b_n\}$  são os coeficientes que descrevem a interação dos  $|u_n\rangle$  com  $|u_{n-1}\rangle$  e  $|u_{n+1}\rangle$ .

Para determinar os parâmetros  $\{a_n, b_n\}$ , escolhe-se arbitrariamente o orbital inicial  $|u_0\rangle$ , o qual está associado ao sítio e ao valor de  $\mathbf{L}$  em que queremos calcular a densidade de estados local, impondo também que a base  $|u_n\rangle$  seja ortonormalizada e considerando que  $|u_{-1}\rangle = 0$ . Desta forma, escrevendo a Relação de Recorrência para  $n=0$  temos:

$$H |u_0\rangle = a_0 |u_0\rangle + b_1 |u_1\rangle. \quad (\text{B.2})$$

Da equação (B.2) podemos determinar  $a_0$  multiplicando escalarmente por  $\langle u_0|$  e levando em conta

a condição de ortonormalidade, temos:

$$a_0 = \langle u_0 | H | u_0 \rangle. \quad (\text{B.3})$$

Obtido  $a_0$ , o próximo passo é encontrar  $b_1$ , o qual pode ser feito subtraindo  $a_0|u_0\rangle$  da equação (B.2). Então temos:

$$b_1 |u_1\rangle = (H - a_0) |u_0\rangle, \quad (\text{B.4})$$

multiplicando por seu complexo conjugado;

$$\langle u_1 | b_1 b_1 | u_1 \rangle = \langle u_0 | (H - a_0)^+ (H - a_0) | u_0 \rangle, \quad (\text{B.5})$$

e levando em conta a ortonormalidade;

$$b_1^2 = \langle u_0 | (H - a_0)^+ (H - a_0) | u_0 \rangle \quad \text{ou} \quad (\text{B.6})$$

$$b_1 = \langle u_0 | (H - a_0)^+ (H - a_0) | u_0 \rangle^{\frac{1}{2}}. \quad (\text{B.7})$$

De posse dos valores de  $a_0$  e  $b_1$  podemos calcular  $|u_1\rangle$ :

$$|u_1\rangle = \frac{(H - a_0)}{b_1} |u_0\rangle. \quad (\text{B.8})$$

Conhecendo o valores para os parâmetros  $a_0$ ,  $b_1$  e  $|u_1\rangle$ , podemos determinar os valores de  $a_1$ ,  $b_2$  e  $|u_2\rangle$ . Com estes obtemos  $a_2$ ,  $b_3$  e  $|u_3\rangle$  e assim sucessivamente. Portanto, realizando um cálculo bem similar ao anterior, encontramos os valores dos parâmetros de ordem  $n$  como segue:

$$a_n = \langle u_n | H | u_n \rangle, \quad (\text{B.9})$$

$$b_{n+1}^2 = [\langle u_n | (H - a_n)^+ - \langle u_{n-1} | b_n^+] [(H - a_n) | u_n \rangle - b_n | u_{n-1} \rangle] \quad (\text{B.10})$$

e

$$|u_{n+1}\rangle = \frac{(H - a_n) | u_n \rangle - b_n | u_{n-1} \rangle}{b_{n+1}}. \quad (\text{B.11})$$

Assim, as componentes da Hamiltoniana na nova base são escritas como:

$$H_{m,n} = \langle u_m | H | u_n \rangle = \langle u_m | a_n | u_n \rangle + \langle u_m | b_{n+1} | u_{n+1} \rangle + \langle u_m | b_n | u_{n-1} \rangle \quad (\text{B.12})$$

ou

$$H_{m,n} = \langle u_m | H | u_n \rangle = a_n \delta_{m,n} + b_{n+1} \delta_{m,n+1} + b_n \delta_{m,n-1}. \quad (\text{B.13})$$

Na representação matricial temos:

$$H = \begin{pmatrix} a_0 & b_1 & 0 & 0 & \cdots \\ b_1 & a_1 & b_2 & 0 & \cdots \\ 0 & b_2 & a_2 & b_3 & \cdots \\ 0 & 0 & b_3 & a_3 & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}.$$



Das relações acima, os orbitais  $|u_n\rangle$  são obtidos a partir de sucessivas aplicações de  $H$  a  $|u_0\rangle$ , onde  $|u_0\rangle$  é uma função localizada. Assim, à medida que  $n$  cresce nos afastamos do sítio em que  $|u_0\rangle$  está localizado, diminuindo a influência do orbital  $|u_{n+1}\rangle$  sobre  $|u_0\rangle$ . Portanto, para  $n$  grande, o orbital  $|u_{n+1}\rangle$  já não é mais localizado no sítio de  $|u_0\rangle$ , se estendendo por uma região muito grande e tendo pouca influência num cálculo de densidade de estados local nesse sítio. Desta forma, não nos interessam termos que estejam relacionados a vizinhos muito distantes de  $|u_0\rangle$ . A transformação termina quando para um dado  $n$ ,  $b_{n+1} = 0$ . No entanto, quando temos um  $n > LL$  (chamado parâmetro de corte) as contribuições de  $|u_n\rangle$  são muito pequenas, logo desprezamos as contribuições dos coeficientes a partir de  $n=LL$ . O valor escolhido de  $LL$  depende do tamanho do aglomerado e da precisão desejada.

Com a transformada da Hamiltoniana para uma matriz tridiagonal e calculado os parâmetros  $\{a_n, b_n\}$ , finalmente podemos calcular as densidades de estados locais,  $N(\mathbf{E})$ . No entanto, ao resolvermos o problema truncado, teremos uma densidade de estados discreta. Para tornar o espectro contínuo, utilizamos um terminador para simular as contribuições dos parâmetros  $a_n$  e  $b_n$  para um  $n > LL$ . As densidades de estados contínuas são calculadas fazendo uso das propriedades das funções de Green em forma de uma *fração continuada*.

O cálculo da densidade de estados local para o orbital  $|u_0\rangle$  é definido como:

$$N_0(E) = LDOS = -\frac{1}{\pi} \text{Im} [G_0(E)], \quad (\text{B.14})$$

onde  $G_0(E)$  é o primeiro elemento da diagonal principal da matriz:

$$G_0(E) = \langle u_0 | (E - H)^{-1} | u_0 \rangle, \quad (\text{B.15})$$

com

$$(E - H)^{-1} = \begin{pmatrix} (E - a_0) & -b_1 & 0 & 0 & 0 & \cdots \\ -b_1 & (E - a_1) & -b_2 & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & -b_2 & (E - a_2) & -b_3 & 0 & \cdots \\ 0 & 0 & -b_3 & (E - a_3) & -b_4 & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}, \quad -1$$

Temos que o elemento  $A_{ij}$  da inversa da matriz  $A$  é obtido pela razão entre a matriz cofatora de  $A$  ( $\text{cof}(A)_{ij}$ ) e o determinante desta matriz ( $\det(A)$ ).

$$A_{ij} = \frac{\text{cof}(A)_{ij}}{\det(A)}. \quad (\text{B.16})$$

Assim, chamando de  $D_0(E)$  o determinante da matriz  $(E - H)^{-1}$  e  $D_n(E)$  o determinante da matriz com as  $n$  primeiras linhas e colunas suprimidas, temos então:

$$G_0(E) = \frac{D_1(E)}{D_0(E)}. \quad (\text{B.17})$$

Utilizando a propriedade dos determinantes de uma matriz  $n \times n$ , dada por:

$$\det A_{n \times n} = \sum_{i=1}^n (-1)^{i+1} A_{i1}, D_{i,1}, \quad (\text{B.18})$$

onde  $D_{i,1}$  é o determinante da matriz A com a linha  $i$  e a coluna 1 suprimidas, temos:

$$D_0(E) = (-1)^{1+1}(E - a_0) \underbrace{D_{1,1}}_{D_1(E)} + (-1)^{2+1}(-b_1)D_{2,1}, \quad (\text{B.19})$$

com

$$D_{2,1} = (-1)^2(-b_1)D_2(E), \quad (\text{B.20})$$

logo,

$$D_0(E) = (E - a_0)D_1(E) - b_1^2 D_2(E). \quad (\text{B.21})$$

Substituindo esses resultados na equação (B.17), temos:

$$G_0(E) = \frac{D_1(E)}{D_0(E)} = \frac{D_1(E)}{(E - a_0)D_1(E) - b_1^2 D_2(E)}, \quad (\text{B.22})$$

$$G_0(E) = \frac{1}{(E - a_0) - \frac{b_1^2 D_2(E)}{D_1(E)}}. \quad (\text{B.23})$$

Observando a equação a seguir:

$$D_1(E) = (E - a_1)(-1)^2 D_2(E) - (-b_2)^2 D_3(E). \quad (\text{B.24})$$

Generalizando, obtemos:

$$D_n(E) = (E - a_n) D_{n+1}(E) - (-b_{n+1})^2 D_{n+2}(E). \quad (\text{B.25})$$

Assim, verificamos que podemos expressar  $G_0(\epsilon)$  em termos de uma fração continuada, como segue:

$$G_0(E) = \frac{1}{(E - a_0) - \frac{b_1^2}{(E - a_1) - \frac{b_2^2}{(E - a_2) - \frac{b_3^2}{(E - a_3) - \frac{b_4^2}{\ddots}}}}}. \quad (\text{B.26})$$

Esta fração continuada dará dois tipos de densidades de estados, uma contínua quando a fração for infinita e outra discreta quando a fração for truncada. Como queremos um espectro contínuo, truncamos a fração em um determinado ponto (parâmetro de corte) e usamos um terminador para representar os termos eliminados, ou seja, reescrevemos a fração da seguinte forma:

$$G_0(E) = \frac{1}{(E - a_0) - \frac{b_1^2}{(E - a_1) - \frac{b_2^2}{(E - a_2) - \frac{b_3^2}{\ddots - \frac{b_{LL}^2}{(E - a_{LL-1}) - \frac{b_{LL}^2}{(E - a_{LL}) - t(E)}}}}}}, \quad (\text{B.27})$$

onde o termo  $t(E)$  é chamado de terminador da fração continuada representando as contribuições dos termos para  $n > LL$ .

Existem diversas escolhas possíveis para tratar esse terminador. Utilizaremos o terminador de Beer-Pettifor [48]. Neste procedimento, utiliza-se  $a_n = a$  e  $b_n = b$  constantes para  $n > LL$  e como a fração é infinita podemos escrever:

$$t(E) = \frac{b^2}{E - a - t(E)}. \quad (\text{B.28})$$

Portanto, para  $t(E)$  teremos a seguinte equação:

$$[t(E)]^2 - (E - a)t(E) + b^2 = 0. \quad (\text{B.29})$$

Resolvendo esta equação de 2<sup>o</sup> grau para  $t(E)$ , encontramos:

$$t(E) = \frac{1}{2} \left[ (E - a) \pm \sqrt{(E - a - 2b)(E - a + 2b)} \right]. \quad (\text{B.30})$$

Desta forma, substituindo a equação B.30 na fração continuada, teremos a geração de um espectro contínuo para a densidade de estados local dentro do intervalo:

$$a_{LL} - 2b_{LL} < E < a_{LL} + 2b_{LL}. \quad (\text{B.31})$$

Repetindo esse processo para todos os orbitais centrados no mesmo sítio e somando suas contribuições, ou seja, somando as densidades de estados de todos os orbitais, encontramos a densidade de estados total para esse sítio.

Para o nosso caso em particular, escolhe-se uma das funções de base  $|u_0\rangle = |\chi_{RL}^0\rangle$  como estado inicial, onde R nos dá o sítio em que se localiza e L informa o orbital, com L=1 até 9 (1 orbital s, 3 p e 5 d). Assim, construindo 9 cadeias, obtemos a densidade de estados total somando as 9 contribuições.

# Lista de Figuras

2.1	Esquema do processo autoconsistente no RS-LMTO-ASA - Parte Geral. . . . .	21
2.2	Esquema do processo autoconsistente - Parte Atômica. . . . .	24
2.3	Representação esquemática das camadas de uma superfície genérica (sem inclusão de defeitos). . . . .	26
2.4	Representação esquemática da inclusão de um adátomo substitucional na camada de esferas vazias. Cálculo autoconsistente de <i>sítio único</i> no RS-LMTO-ASA. . . . .	28
2.5	Representação esquemática da inclusão de um adátomo substitucional na camada de esferas vazias e seus primeiros vizinhos incluídos no cálculo autoconsistente no RS-LMTO-ASA. . . . .	29
3.1	Representação esquemática de uma rede fcc. . . . .	34
3.2	Densidade de estados local (LDOS) para Pt <i>bulk</i> . . . . .	34
3.3	Representação esquemática da superfície de Pt(111). . . . .	35
3.4	Densidade de estados local (LDOS) para Pt(111)-(S), Pt(111)-(S-1), Pt(111)-(S-2) e Pt(111)-(S-3). . . . .	36
3.5	Representação esquemática dos nanofios $Fe_2Co_n$ ( $n=1, 2, 3$ e $4$ ) sobre a Pt(111)..	37
3.6	Parâmetro de troca entre os momentos dos átomos de Fe dos nanofios de Fe-Co sobre a Pt(111). . . . .	38
3.7	Densidade de estados local (LDOS) nos sítios de Fe e Co no Nanofio $Fe_2Co_1$ sobre a Pt(111). . . . .	39
3.8	Densidade de estados local (LDOS) nos sítios de Fe e Co no Nanofio $Fe_2Co_3$ sobre a Pt(111). . . . .	40
3.9	Momentos de spin e orbitais médios em função da concentração de Fe e Co, para os nanofios de Fe-Co em Pt(111). . . . .	40
3.10	Representação esquemática dos nanofios de Fe-Pt sobre a Pt(111). . . . .	42
3.11	Densidade de estados local (LDOS) nos sítios de Fe e Pt do nanofio $Fe_2Pt_1$ sobre a Pt(111). . . . .	42
3.12	Densidade de estados local (LDOS) nos sítios de Fe e Pt do nanofio $Fe_2Pt_5$ sobre a Pt(111). . . . .	43

3.13	Representação esquemática do parâmetro de troca (mRy/átomo) para o dímero de Fe com distância de 5.54Å e do nanofio $Fe_2Pt_1$ sobre a superfície de Pt(111). . . .	44
3.14	Configuração magnética mais estável para o nanofio $Fe_2Pt_1$ sobre a superfície de Pt(111). . . . .	45
3.15	Configuração magnética mais estável para o nanofio $Fe_2Pt_2$ sobre a superfície de Pt(111). . . . .	45
3.16	(a) Parâmetro de troca entre os momentos dos átomos de Fe dos nanofios de Fe-Pt sobre a Pt(111), (b) Parâmetro de troca entre os dímeros de Fe sem átomos de Pt entre eles (quadrado), nanofios de Fe (círculo) e nanofios de Fe-Pt (triângulo) sobre a superfície de Pt(111). . . . .	46
3.17	Representação esquemática dos nanofios de Fe sobre a Pt(111). . . . .	47
3.18	Representação esquemática de dímeros de Fe com diferentes distâncias sobre a Pt(111). . . . .	48
3.19	Configuração magnética de menor energia dos nanofios de (a) $Fe_2Pt_3$ , (b) $Fe_2Pt_4$ e (c) $Fe_2Pt_5$ sobre a superfície de Pt(111). . . . .	49
3.20	Representação esquemática da nanoestrutura $Fe_4Pt_2$ adsorvida sobre a Pt(111). . . . .	50
3.21	Densidade de estados local (LDOS) nos sítios $Fe_5$ e $Fe_8$ do sistema $Fe_4Pt_4$ sobre a Pt(111). . . . .	52
3.22	Representação esquemática da nanoestrutura $Fe_4Pt_4$ sobre a Pt(111). . . . .	53
3.23	Configuração magnética de menor energia da nanoestrutura $Fe_4Pt_4$ sobre a Pt(111). . . . .	53
3.24	Representação esquemática dos sistemas com dois nanofios de Fe com três átomos sobre a Pt(111). . . . .	55
3.25	Interação de troca entre os nanofios de Fe ( $J_{Fios}$ ) adsorvidos sobre a Pt(111) em função da distância entre os nanofios. . . . .	58
3.26	Representação esquemática dos nanofios de Fe com três átomos ligados por nanofios de Pt sobre a superfície de Pt(111). . . . .	59
3.27	Interação de troca entre os nanofios de Fe ( $J_{Fios}$ ) com três átomos de Fe ligados por nanofios de Pt sobre a Pt(111) em função da distância. . . . .	62
3.28	Configuração magnética de menor energia dos sistemas $Fe_6Pt_6$ e $Fe_6Pt_9$ sobre a Pt(111). . . . .	62
3.29	Representação esquemática do sistema triangular de Fe-Pt sobre a Pt(111). . . . .	63
3.30	Configuração magnética de menor energia para o sistema triangular de Fe-Pt sobre a superfície de Pt(111). . . . .	65
3.31	Densidade de estados local (LDOS) para a Ag “bulk”. . . . .	66
3.32	Densidade de estados local (LDOS) para Ag(111)-(S), Ag(111)-(S-1) e Ag(111)-(S-2). . . . .	67
3.33	Representação geométrica do trímero linear (a) e triangular (b) de Mn sobre a superfície de Ag(111). . . . .	68

3.34	Densidade de estados local (LDOS) para o trímero linear de Mn sobre a superfície de Ag(111). . . . .	69
3.35	Configurações magnéticas de menor energia para os sistema 3Mn-linear sobre a Ag(111). . . . .	70
3.36	Densidade de estados local (LDOS) para um sítio de Mn do sistema 3Mn-triangular sobre a Ag(111). . . . .	71
3.37	Configurações magnéticas degeneradas do sistema 3Mn-triangular sobre a superfície de Ag(111). . . . .	72
3.38	Representação geométrica do sistema 7Mn sobre a superfície de Pt(111). . . . .	74
3.39	Representação esquemática dos parâmetro de troca $J_{ij}$ (mRy/átomo) entre os sítios de Mn do disco hexagonal sobre a Ag(111); (a) primeiros vizinhos; (b) segundos e terceiros vizinhos. . . . .	74
3.40	Configurações magnéticas de menor energia do sistema 7Mn sobre a Ag(111). . . . .	75
3.41	Representação geométrica do sistema 6Mn sobre a superfície de Ag(111). . . . .	76
3.42	Momentos de spin ( $\mu_B$ ) nos sítios de Mn em função do número de primeiros vizinhos Mn, obtidos para as diferentes nanoestruturas de Mn sobre a Ag(111). . . . .	77
3.43	Representação esquemática dos parâmetro de troca $J_{ij}$ (mRy/átomo) entre os sítios de Mn do sistema 6Mn sobre a superfície de Ag(111). . . . .	78
3.44	Configuração magnética de menor energia para o sistema 6Mn sobre a superfície de Ag(111). . . . .	78
A.1	Representação dos potenciais real e <i>muffin-tin</i> . [46] . . . . .	83

# Lista de Tabelas

3.1	Parâmetros de troca ( $J_{ij}$ )(mRy/átomo) entre os momentos dos átomos de Fe e Pt primeiro vizinho pertencente ao nanofio, para os Nanofios de $Fe_2Pt_n$ sobre a Pt(111). . . . .	46
3.2	Parâmetros de troca ( $J_{ij}$ ) entre os momentos dos átomos da nanoestrutura $Fe_4Pt_2$ sobre a Pt(111). . . . .	51
3.3	Parâmetros de troca ( $J_{ij}$ )(mRy/átomo) entre os momentos dos átomos da nanoestrutura $Fe_4Pt_4$ sobre a Pt(111). . . . .	54
3.4	Momentos magnéticos ( $\mu_B$ ) nos nanofios de Fe adsorvidos em Pt(111), onde $d_n$ indica a distância entre os nanofios e $\bar{m}_{spin}$ $\bar{m}_{orb}$ o momento médio para cada sistema. . . . .	56
3.5	Parâmetros de troca ( $J_{ij}$ ) (mRy/átomo) entre os momentos de sítios de Fe nos nanofios de Fe adsorvidos em Pt(111), onde $d_n$ é a distância entre os nanofios. . .	57
3.6	Momentos magnéticos ( $\mu_B$ ) nos átomos de Fe dos sistemas $Fe_6Pt_n$ adsorvidos em Pt(111). . . . .	60
3.7	Parâmetros de troca ( $J_{ij}$ ) (mRy/átomo) entre os momentos dos átomos do sistema $Fe_6Pt_3$ sobre a Pt(111), onde os índices “ $n$ ” e “ $m$ ” para $Fe_n$ e $Pt_m$ estão de acordo com a Fig. 3.26. . . . .	60
3.8	Parâmetros de troca ( $J_{ij}$ ) (mRy/átomo) entre os momentos dos átomos de Fe e átomos de Fe e Pt nos sistemas $Fe_6Pt_6$ e $Fe_6Pt_9$ sobre a Pt(111). . . . .	61
3.9	Parâmetro de troca ( $J_{ij}$ ) (mRy/átomo) entre os momentos dos átomos do sistema triangular Fe-Pt sobre a Pt(111), calculados para uma configuração FM. Os índices “ $n$ ” e “ $m$ ” para os sítios $Fe_n$ e $Pt_m$ estão de acordo a Fig. 3.29. . . . .	64
3.10	Ângulos $\theta_{ij}$ entre os momentos de spin dos átomos de Fe e Pt do sistema triangular Fe-Pt sobre a Pt(111). Os índices $ij$ denotam as posições dos sítios segundo a Fig. 3.30. . . . .	64
3.11	Parâmetro de troca ( $J_{ij}$ ) (mRy/átomo) entre os momentos dos átomos do sistema 3Mn-linear sobre a Ag(111), calculados para uma configuração FM, os índices “ $n$ ” para os sítios $Mn_n$ estão de acordo a Fig. 3.33(a). . . . .	69

3.12	Ângulos $\theta_{ij}$ entre os momentos de spin dos átomos de Mn do sistema 3Mn-linear sobre a Ag(111). Os índices $ij$ denotam as posições dos sítios segundo a Fig. 3.35.	71
3.13	Ângulos $\theta_{ij}$ entre os momentos de spin dos átomos de Mn do sistema 3Mn-triangular sobre a Ag(111). Os índices $ij$ denotam as posições dos sítios segundo a Fig. 3.37.	73
3.14	Momentos magnéticos de spin e orbital ( $\mu B$ ) nos sítios de Mn do sistema 6Mn sobre a Ag(111), calculados para uma configuração FM, os índices “ $n$ ” para os sítios $Mn_n$ estão de acordo a Fig. 3.41.	77



# Referências Bibliográficas

- [1] R. Wiesendanger, *Rev. Mod. Phys.* 81, 1495 (2009).
- [2] D. Serrate *et al.*, *Nature Nanotechnology* 5, 350 (2010).
- [3] F. Meier *et al.*, *Science* 320, 82 (2008).
- [4] L. Zhou *et al.*, *Nature Physics* 6, 187 (2010).
- [5] M. Bode *et al.*, *Nature* 447, 190 (2007).
- [6] M. Bode *et al.*, *Nature Mater.* 5, 477 (2006).
- [7] C. L. Gao *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* 98, 107203 (2007).
- [8] C. L. Gao *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* 100, 237203 (2008).
- [9] D. Wortmann *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* 86, 4132 (2001).
- [10] C. L. Gao, W. Wulfhekel, and J. Kirschner, *Phys. Rev. Lett.* 101, 267205 (2008).
- [11] G. Binnig and H. Rohrer, *Helv. Phys. Acta* 55, 726 (1982).
- [12] G. Binnig *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* 49, 57 (1982).
- [13] T. Jamneala, V. Madhavan, and M. F. Crommie, *Phys. Rev. Lett.* 87, 256804 (2001)
- [14] P. Wahl *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* 98, 056601 (2007)
- [15] G. Binnig, C. F. Quate, and Ch. Gerber, *Phys. Rev. Lett.* 56, 930 (1986).
- [16] T. Balashov *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* 102, 257203 (2009).
- [17] J. T. Lau *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* 89, 57201 (2002).
- [18] G. van der Laan, *J. Synchrotron Rad.* 6, 694 (1999).
- [19] P. Gambardella *et al.*, *Science* 300, 1130 (2003).
- [20] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* 136, B 864 (1964).
- [21] L. J. Sham and W. Kohn, *Phys. Rev.* 145, 561 (1966).

- [22] K. Capelle, *Braz. J. Phys.* 36, 1318 (2006).
- [23] S. Frota-Pessôa, *Phys. Rev. B* 46, 14570 (1992).
- [24] A. Bergman *et al.*, *Phys. Rev. B* 73, 174434 (2006).
- [25] A. Bergman *et al.*, *Phys. Rev. B* 75, 224425 (2007).
- [26] A. Bergman *et al.*, *Surf. Sci.* 600, 4838 (2006).
- [27] A. Dallmeyer, C. Carbone, and W. Eberhardt, *Phys. Rev. B* 61, 5133 (2000).
- [28] S. Lounis, P. H. Dederichs, and S. Blügel, *Phys. Rev. Lett.* 101, 107204 (2008).
- [29] P. Gambardella and K. Kern, *Surf. Sci.* 475, L229 (2001).
- [30] G. Moulas *et al.*, *Phys. Rev. B* 78, 214424 (2008).
- [31] J. Honolka *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* 102, 067207 (2009).
- [32] D. H. Wei *et al.*, *Phys. Rev. B* 80, 092403 (2009).
- [33] O. O. Brovko *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* 101, 036809 (2008).
- [34] S. K. Nayak, B. K. Rao, and P. Jena, *J. Phys. Cond. Mat.* 10, 10863 (1998); V. S. Stepanyuk *et al.*, *Surf. Sci. Lett.* 384, L892 (1997).
- [35] C. F. Hirjibehedin, C. P. Lutz, and A. J. Heinrich, *Science* 312, 1021 (2006).
- [36] R. Sessoli *et al.*, *Nature* 365, 141 (1993).
- [37] L. Thomas *et al.*, *Nature* 383, 145 (1996).
- [38] J. R. Friedman and M. P. Sarachik, *Phys. Rev. Lett.* 76, 3830 (1996).
- [39] N. N. Negulyaev *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* 106, 037202 (2011).
- [40] U. von Barth and L. A. Hedin, *J. Phys. C* 5, 1629 (1972).
- [41] O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* 12, 3060 (1975).
- [42] D. D. Koelling and B. N. Harmon, *J. Phys. C* 10, 3107 (1977).
- [43] M. S. S. Brooks and P. J. Kelly, *Phys. Rev. Lett.* 51, 1708 (1983).
- [44] J. Kübler, *Theory of Itinerant Electron Magnetism*, (Oxford University Press, 2000).
- [45] S. Blundell, *Magnetism in Condensed Matter* (Oxford University Press, 2001).
- [46] O. K. Andersen, O. Jepsen, and D. Glötzel, *Highlights condensed matter theory* (North Holland, Amsterdam, 1985).
- [47] R. Haydock, *Solid State Physics*, vol.35 (Academic Press, New York, 1980); R. Haydock, V. Heine, and M.J. Kelly, *J. Phys. C* 8, 2591 (1975).

- [48] N. Beer and D. G. Pettifor, *The Electronic Structure of Complex Systems* (Plenum Press, New York, 1984).
- [49] H. L. Skriver and N. M. Rosengaard, Phys. Rev. B 43, 9538 (1991).
- [50] M. Aldén *et al.*, Phys. Rev. B 46, 6303 (1992).
- [51] A. I. Liechtenstein *et al.*, J. Magn. Magn. Mater. 67, 65 (1987).
- [52] S. Frota-Pessôa, R. B. Muniz, and J. Kudrnovský, Phys. Rev. B 62, 5293 (2000).
- [53] M. van Schilfgaarde and V. P. Antropov, J. Appl. Phys. 85, 4827 (1999).
- [54] O. K. Andersen, O. Jepsen, and M. Sob, *Linearized Band Structure Methods* (Springer, New York, 1987).
- [55] R. M. Martin, *Electronic Structure* (Cambridge University Press, 2005).
- [56] G. B. Corrêa Júnior, *Propriedades magnéticas de nanoestruturas de metais de transição 3d adsorvidas na superfície de Pt(111)* (Dissertação de Mestrado, UFPA, 2008).
- [57] K. H. Fischer and A. J. Hertz, *Spin Glasses* (University Press, Cambridge, England, 1991).
- [58] M. A. Ruderman and C. Kittel, Phys. Rev. 96, 99 (1954).
- [59] K. Yosida, Phys. Rev. 106, 893 (1957).
- [60] R. Skomski, Europhys. Lett. 48, 455 (1999).
- [61] M. N. Baibich *et al.*, Phys. Rev. Lett. 61, 2472 (1988).
- [62] G. Binasch *et al.*, Phys. Rev. B 39, 4828 (1989).
- [63] A. B. Klautau, *Cálculos Ab Initio da Estrutura Eletrônica e Propriedades Magnéticas de Sistemas Metálicos Bidimensionais* (Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, 2000).