



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

Configurações magnéticas colineares e não-colineares em currais de Fe, Cr e Mn sobre a Pt(111)

Marcelo de Souza Ribeiro
Orientadora: Dra. Ângela Burlamaqui Klautau

Belém-Pará
2010



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

**Configurações magnéticas colineares e não-colineares
em currais de Fe, Cr e Mn sobre a Pt(111)**

Dissertação de Mestrado

Marcelo de Souza Ribeiro

Belém-Pará

2010

Configurações magnéticas colineares e não-colineares em currais de Fe, Cr e Mn sobre a Pt(111)

Marcelo de Souza Ribeiro

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

Profa. Dra. Ângela Burlamaqui Klautau (Orientadora)

Prof. Dr. José Ricardo de Sousa (Membro Externo)

Prof. Dr. Cláudio M. Rocha Remédios (Membro Interno)

Prof. Dr. João Felipe de Medeiros Neto (Suplente)

Belém-Pará

2010

Resumo

Neste trabalho investigamos as propriedades magnéticas de currais de Fe, Cr e Mn adsorvidos sobre a superfície de Pt(111) utilizando o método RS-LMTO-ASA (*Real Space Linear Muffin Tin Orbital - Atomic Sphere Approximation*), o qual é um método de primeiros princípios baseado na Teoria do Funcional da Densidade (DFT-*Density Functional Theory*), que permite o cálculo de estruturas magnéticas não-colineares. Obtivemos que os átomos de Fe apresentam momentos magnéticos elevados, da ordem de $3.5\mu_B/\text{átomo}$, e têm uma interação de troca entre primeiros vizinhos forte e ferromagnética. Isto leva a um arranjo magnético colinear no curral. Para os currais de Mn e Cr encontramos que estes possuem elevado momento magnético, da ordem de $4.51\mu_B/\text{átomo}$ e $4.15\mu_B/\text{átomo}$, respectivamente, e interações de troca entre primeiros vizinhos antiferromagnéticas. Isto conduz a arranjos magnéticos colineares em currais simples, assim como interessantes ordenamentos não-colineares, tais como estruturas tipo vórtice (skyrmions), para os currais com uma geometria particular onde o antiferromagnetismo se apresenta frustrado.

Palavras-Chave: Teoria do Funcional da Densidade (DFT), Magnetismo não-colinear, Nanoestruturas, Vórtices.

Abstract

In this study, we investigated the magnetic properties of Fe, Cr and Mn corrals adsorbed on a Pt(111) surface using the first principle RS-LMTO-ASA (Real Space Linear Muffin Tin Orbital - Atomic Sphere Approximation) method, which is based on the Density Functional Theory (DFT), which allows for non-collinear magnetic ordering. We obtained that the Fe atoms possess a large magnetic moment, of the order of $3.5\mu_B$ /atom, and have a strong ferromagnetic exchange interaction between nearest neighbors. This leads to collinear magnetic arrangements in the corral. For Mn and Cr corrals on Pt(111) we find that the Mn and Cr present large magnetic moments, of the order of $4.51\mu_B$ /atom and $4.15\mu_B$ /atom respectively, and have antiferromagnetic interatomic exchange interactions between first neighbor. This leads to collinear magnetic arrangements in simple corrals, as well as novel non-collinear ordering, as vortex-like structures (skyrmions), for the case of corrals with particular geometry where antiferromagnetism becomes frustrated.

Keywords: Density Functional Theory (DFT), Non-collinear Magnetism, Nanostructures, Vortex.

“Dedico aos meus filhos Vítor e Marcela, à Leonor e Minha mãe”

“Seja a mudança que você deseja ver no mundo”.

Mahatma Gandhi

Agradecimentos

Gostaria de agradecer a algumas pessoas que foram de fundamental importância para que este trabalho fosse concluído, dentre elas aos meus pais, Madalena e Jair Ribeiro (*in memoriam*), pelo seu amor e pela minha formação moral, pessoal e intelectual. À minha esposa Leonor Ribeiro e aos meus filhos Vítor e Marcela Ribeiro, que souberam compreender as minhas ausências e instabilidades momentâneas. À minha orientadora, Dra. Ângela B. Klautau, por incentivar e confiar em meu trabalho e estar sempre disposta a ajudar. Aos professores Dr. José Ricardo de Sousa, Dr. João Felipe de Medeiros Neto e Dr. Cláudio M. Rocha Remédios por terem aceito participar de minha banca examinadora. Ao Sr. Hanirson do Carmo e ao Sr. Élcio Conceição, pela amizade e camaradagem. Ao Sr. Arnould Gomes, por ter olhado o meu projeto com bons olhos e ter me ajudado de modo ímpar em meu ambiente de trabalho. Ao Neto e ao Beto, por me ajudarem a dar os passos iniciais na parte computacional.

Não poderia de forma alguma deixar de incluir em minha lista de agradecimentos os professores do PPGF-UFPa, o Sr. Anderson Viana e todos os colegas do curso. Além disso, agradeço pelo incentivo ao prof. Dr. Abraham M. Cohen *in memoriam* do Depto. de Física da UFAM, o qual em nossas conversas, sempre me incentivou de forma ímpar a dar continuidade em meus estudos. Finalmente agradeço a Deus, que dentro de minhas convicções religiosas, possibilitou a minha estada neste mundo.

Sumário

1	Introdução	8
2	O Método RS-LMTO-ASA	11
2.1	Teoria do Funcional da Densidade	11
2.1.1	O Problema de Muitos Corpos	12
2.1.2	Teoria do Funcional da Densidade - DFT	13
2.1.3	Aproximações LDA e LSDA	14
2.1.4	Acoplamento Spin-Órbita	16
2.2	O Método RS-LMTO-ASA	16
2.2.1	Considerações Gerais	16
2.2.2	Generalização do processo autoconsistente no RS-LMTO-ASA	17
2.2.3	Processo autoconsistente para sistemas metálicos bidimensionais	22
2.2.4	Processo autoconsistente para defeitos isolados em superfícies metálicas	26
2.2.5	Cálculo do acoplamento de troca (J_{ij}) através do método RS-LMTO-ASA	30
2.2.6	Estudo do magnetismo não-colinear através do método RS-LMTO-ASA	31
2.2.7	Critérios para o magnetismo não colinear	34
3	Resultados e Discussões	37
3.1	Pt <i>bulk</i> e Superfície de Pt(111)	37
3.2	Nanocurrais adsorvidos sobre a Pt(111)	41
3.2.1	Nanocurral de Fe, Mn e Cr com 12 átomos sobre a Pt(111)	41
3.2.2	Nanocurrais com 13 e 14 átomos de Mn sobre a Pt(111)	46
3.2.3	Discos de Cr e Mn com 19 átomos sobre a Pt(111)	56

3.2.4	Nanocurral de parede dupla de Mn sobre a Pt(111)	61
3.2.5	Curral com 18 átomos de Mn sobre a Pt(111)	63
4	Conclusões	67
A	Formalismo LMTO-ASA	69
A.1	Introdução	69
A.2	O problema de autovalores	70
A.3	Desenvolvimento do Formalismo LMTO-ASA na Base Canônica	71
A.4	Base Genérica	77
A.5	Base <i>Tight Binding</i> - Base mais localizada	78
A.6	Base ortogonal	79
A.7	Representação ortogonal da matriz Hamiltoniana como função de parâmetros da representação <i>tight-binding</i>	81
B	O método de recorrência e o terminador de Beer-Pettifor	83
	Referências Bibliográficas	93

Capítulo 1

Introdução

O magnetismo é um dos tópicos mais antigos em Física do Estado Sólido e, por outro lado, um dos mais desafiadores na pesquisa atual. Desenvolvimentos tecnológicos baseados no magnetismo vêm sendo extensivamente utilizados, desde a antiguidade para a navegação, incluindo dispositivos inventados utilizando as leis do magnetismo e que fazem parte da nossa sociedade industrializada, a exemplo, geradores, motores elétricos e transformadores, além de aplicações atuais em novas tecnologias. Referente a estas aplicações mais recentes do magnetismo, cabe citar a tecnologia relacionada aos dispositivos para armazenamento de dados, sendo estes cada vez menores e com maior capacidade. Note-se que relacionado a este último tópico é importante mencionar a descoberta em 1988 do fenômeno da magnetoresistência gigante (GMR- *Giant Magnetoresistance*), realizadas independentemente por Fert e Grünberg, levando ambos a receberem o Prêmio Nobel de Física em 2007 [1–3]. Desde 1997, dispositivos para leituras de dados em discos rígidos baseados no efeito GMR vêm sendo amplamente utilizados, tornando-se uma tecnologia padrão, podendo-se considerar que a GMR é uma das primeiras aplicações bem sucedidas da nanotecnologia.

Atualmente, assim como no decorrer da história, a pesquisa em magnetismo permanece fortemente atrelada a aplicações, onde dentre os objetivos principais temos a descoberta de novos materiais e fenômenos que contribuam para o desenvolvimento de novas aplicações tecnológicas. Para tanto, além da necessidade do desenvolvimento de novas técnicas experimentais, é importante o entendimento teórico destes materiais nanoestruturados.

A utilização de técnicas aprimoradas de manipulação controlada de átomos sobre a

superfície de um substrato [4], como é feito com o uso do STM (*Scanning Tunneling Microscope*) [5–7], vem possibilitando a construção (átomo por átomo) de diversas geometrias, com diferentes tamanhos, sobre superfícies metálicas. Em particular, citamos os currais quânticos [8–11], que foram primeiramente construídos por Crommie *et al.* [12], depositando átomos de Fe sobre um substrato de Cu(111) que é um resultado da união entre a ciência básica e a tecnologia [13]. Cabe também mencionar que recentemente foram desenvolvidas técnicas experimentais que possibilitam uma direta detecção das interações magnéticas entre pares de átomos, onde as curvas de magnetização dos átomos individuais são medidas usando SP-STs (*Spin-Polarized Scanning Tunneling Spectroscopy*) [14, 15].

Neste contexto, tópicos como o estudo teórico da estrutura eletrônica e das propriedades magnéticas de nanoestruturas tornaram-se bastante explorados. Sabe-se que para sistemas em escala nanométrica os efeitos quânticos passam a exercer um papel fundamental, tendo-se a possibilidade de novas interações e funcionalidades originais, podendo-se obter propriedades não usuais e comportamentos magnéticos que diferem dos encontrados em materiais *bulk* [16–20]. Diferentes abordagens teóricas vêm sendo desenvolvidas objetivando compreender as propriedades eletrônicas, estruturais e magnéticas destes sistemas nanoestruturados. Atualmente existem métodos de primeiros princípios, baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT-*Density Functional Theory*) [21–24], que são procedimentos computacionais sofisticados e bem estabelecidos.

Relacionada às propriedades destes materiais de dimensões nanométricas, uma das motivações refere-se à possibilidade do uso de modelos teóricos e conceitos que são definidos em um contexto muito mais geral, com possíveis aplicações em diferentes campos da física. Como exemplo, temos no estudo do nanomagnetismo a reduzida dimensionalidade e a topologia dando origem a intrigantes problemas, como é o caso das estruturas de Vórtices Z_2 [25] e Skyrmions [26].

Estruturas de Vórtices Z_2 são discutidas em vários campos da Física, *e.g.*, teorias de cordas, assim como no magnetismo de filmes finos [27]. Skyrmions são características de modelos contínuos não-lineares representando configurações de campos topologicamente estáveis com propriedades similares às de partículas, sendo encontrados desde dimensões microscópicas até dimensões cosmológicas [28–31]. Os Skyrmions foram introduzidos inicialmente em Física Nuclear [32]. Estados de Skyrmions têm sido encontrados em condições de não-equilíbrio, ou quando

estabilizados por campos externos, ou no caso de uma proliferação de defeitos topológicos [33–35]. No entanto, geralmente assume-se que Skyrmions não podem formar estados fundamentais espontaneamente, tais como o ordenamento ferromagnético e antiferromagnético em materiais magnéticos. Em nanomagnetismo, recentemente, U. K. Röβler *et al.*, [26] demonstraram teoricamente que texturas de Skyrmions podem sim ser formadas espontaneamente em sistemas de matéria condensada induzidos por interações quirais, sem a necessidade de introduzir campos externos ou defeitos. Tal modelo indica que em sistemas magnéticos metálicos, estados fundamentais espontâneos de Skyrmions podem existir em diferentes materiais, tais como compostos *bulk*, superfícies e filmes finos, sendo decorrentes da quebra de simetria espacial que leva a interações quirais.

Neste trabalho realizamos um estudo teórico da estrutura eletrônica e das propriedades magnéticas de sistemas nanoestruturados (currais quânticos) de diferentes geometrias, constituídos por átomos de Fe, Cr e Mn adsorvidos sobre a superfície de Pt(111). Para isso, utilizamos o método de primeiros princípios autoconsistente RS-LMTO-ASA (*Real Space-Linear Muffin-Tin Orbital-Atomic Sphere Approximation*) [36–39], o qual é baseado na Teoria do Funcional da Densidade (DFT) [21–24] e está fundamentado no formalismo LMTO-ASA [40] e no método de recorrência de *Haydock* [41]. O RS-LMTO-ASA é apropriado para tratar sistemas onde há quebra de simetria, como aglomerados adsorvidos em superfícies metálicas, e recentemente foi estendido para o tratamento do magnetismo não-colinear [42, 43]. Para todos os sistemas estudados calculamos a interação de troca entre os diferentes átomos que constituem a nanoestrutura adsorvida sobre a superfície de Pt(111), e determinamos a configuração magnética destes sistemas, onde, em particular, as possibilidades de estruturas magnéticas não-colineares são discutidas. Para o caso específico dos currais de átomos de Mn adsorvidos na superfície de Pt(111), focalizamos nossa atenção na possibilidade de formação de nano-objetos com uma estrutura magnética de Skyrmion ou do tipo Vórtice Z_2 , e, como poderá ser visto, fomos capazes de identificar um sistema deste tipo.

Este trabalho está dividido da seguinte forma: No capítulo 2 apresentamos o método RS-LMTO-ASA. No capítulo 3 apresentamos e discutimos os resultados obtidos para os diferentes sistemas considerados e no capítulo 4 expomos nossas conclusões. O formalismo LMTO-ASA e o método de recorrência são mostrados nos apêndices A e B, respectivamente.

Capítulo 2

O Método RS-LMTO-ASA

Neste capítulo apresentamos o método RS-LMTO-ASA [36–39]. Iniciamos pela descrição do problema de muitos corpos, mostramos de forma sucinta a Teoria do Funcional da Densidade (DFT-*Density Functional Theory*), segundo a qual o RS-LMTO-ASA está baseado, e descrevemos as aproximações LDA (*Local Density Approximation*) e LSDA (*Local Spin Density Approximation*) destinadas a tratar o potencial de correlação e troca. Em seguida, apresentamos um tópico relacionado ao cálculo do acoplamento spin-órbita. Por fim, tratamos do método RS-LMTO-ASA, incluindo uma descrição do processo autoconsistente usado no caso de superfícies e defeitos em superfícies e explicamos o procedimento para o cálculo da interação de troca [44] e do magnetismo não colinear [42, 43].

2.1 Teoria do Funcional da Densidade

A Teoria do Funcional da Densidade (DFT-*Density Functional Theory*) [23, 24] é uma das teorias mais bem sucedidas para o tratamento de sistemas de muitos corpos.

No estudo da Mecânica Quântica, a função de onda $\psi(\vec{r})$ é a variável chave, sendo obtida através da resolução da equação de Schrödinger estando atrelada à forma do potencial ao qual o sistema está submetido. A solução desta equação nos possibilita obter as informações relacionadas ao sistema, incluindo o cálculo dos observáveis físicos de interesse. Na DFT, a variável central é a densidade eletrônica do estado fundamental, $n_o(\vec{r})$, de maneira que as propriedades

do sistema podem ser obtidas em função desta variável [45]. Recorrendo ao teorema de Hohenberg e Kohn (HK) [23], o qual estabelece a existência de um funcional energia que é minimizado para a densidade eletrônica do estado fundamental, utiliza-se uma abordagem na qual a DFT parece formalmente como uma teoria de partícula única, embora os efeitos de muitos corpos estejam incluídos via o funcional de correlação e troca. Esta abordagem constitui a base da grande maioria dos métodos de cálculo de estrutura eletrônica em Física.

2.1.1 O Problema de Muitos Corpos

Em Mecânica Quântica o estudo não relativístico de um sistema composto de elétrons e núcleos é feito através da resolução da equação de Schrödinger independente do tempo, dada por:

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

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

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

Na Eq.(2.2), o primeiro e segundo termos deste Hamiltoniano dizem respeito à parte nuclear correspondendo, respectivamente, a energia cinética e a interação coulombiana entre os núcleos atômicos de massas M_i e número atômico Z_i nas posições \vec{R}_i . Os terceiro e quarto termos fazem referência à parte eletrônica e representam, respectivamente, a energia cinética e a interação coulombiana entre os elétrons situados nas posições \vec{r}_i e \vec{r}_j . O termo remanescente refere-se a interação elétron-núcleo de natureza coulombiana, relacionada ao elétron localizado em \vec{r}_i e ao núcleo localizado em \vec{R}_j .

Este problema de muitos corpos interagentes é muito complicado, e para a maioria dos sistemas de interesse em Física da Matéria Condensada a solução da equação de Schrödinger torna-se muito trabalhosa, sendo impossível obter soluções exatas, dado o grande número de partículas envolvidas. Desta forma, em geral, lançamos mão de aproximações para tratarmos um problema deste tipo. Uma aproximação bastante utilizada é a aproximação de Born-Oppenheimer [46], também conhecida por aproximação adiabática, a qual se vale do fato de o núcleo atômico ser muito mais massivo que o elétron e portanto podendo ser considerado fixo em relação a este. Este fato tem como consequência a separação da equação de Schrödinger em duas partes, sendo

uma relacionada ao movimento eletrônico e outra relacionada ao movimento nuclear. Apesar da aproximação de Born-Oppenheimer reduzir os termos do Hamiltoniano, levando a um cálculo dos estados estacionários de um sistema de elétrons movendo-se em um campo eletrostático gerado por núcleos fixos, ainda assim é bastante complicado tratarmos este problema de muitos corpos, sendo necessário utilizar outras abordagens, como a DFT.

2.1.2 Teoria do Funcional da Densidade - DFT

A DFT fornece uma maneira de mapear sistematicamente o problema de muitos corpos, tornando-o um problema de partícula única.

Como foi dito anteriormente, o teorema de Hohenberg-Kohn estabelece a existência de um funcional energia, $E(n)$, o qual é minimizado pela densidade eletrônica do estado fundamental. Este teorema é a base da teoria do funcional da densidade (DFT), e somado a ele utiliza-se a equação de Kohn-Sham [24, 46], a qual é dada por:

$$[-\nabla^2 + V_{ef} - E_i]\psi_i(\vec{r}) = 0. \quad (2.3)$$

Esta equação é uma equação *tipo-Schrödinger* com o potencial externo substituído por um potencial efetivo dependente da densidade eletrônica. Desta forma, podemos reduzir o problema de muitos corpos ao problema equivalente de um corpo submetido a este potencial efetivo [47]. O potencial efetivo é dependente da densidade eletrônica sendo expresso como segue:

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

Na Eq.(2.4), o termo V_{ext} é o potencial devido aos núcleos e V_{xc} é o potencial de correlação e troca.

É importante salientar, que a equação de Kohn-Sham é uma equação que deve ser resolvida de maneira iterativa. Isto quer dizer que inicialmente entramos com um valor para a densidade eletrônica, calculamos o potencial efetivo e, através da equação de Kohn-Sham, calculamos as funções de onda para em seguida obter um novo valor para a densidade eletrônica. Caso o valor calculado da densidade eletrônica de saída corresponda ao valor da densidade de entrada ou difira de um determinado valor previamente estabelecido, dizemos então que o cálculo está convergido ou é auto-consistente [47]. Do contrário, calcula-se uma média ponderada entre o

valor da densidade de entrada e o valor de saída, para novamente repetir todo o processo descrito anteriormente. O ciclo se repete tantas vezes quanto necessário até que a auto-consistência seja alcançada.

2.1.3 Aproximações LDA e LSDA

Ao procurar resolver a equação de Kohn-Sham para materiais reais, onde as interações coulombianas entre os elétrons e os efeitos das interações de troca não podem ser negligenciados, devemos estabelecer um esquema para tratarmos o termo relacionado ao funcional de correlação e troca, E_{xc} . Em um caso fracamente não-homogêneo, onde o desvio com relação ao valor da densidade é pequeno com relação ao caso homogêneo, Kohn e Sham propuseram que E_{xc} pode ser escrita como segue:

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

Nesta expressão, o termo $\epsilon_{xc}[n]$ representa a energia de correlação e troca por partícula. Nesta aproximação, denominada de LDA (*Local Density Approximation*) divide-se o sistema de elétrons não homogêneo dentro de pequenas caixas, cada uma contendo um gás de elétrons homogêneo e interagentes com uma densidade $n(\vec{r})$ [47].

A LDA pode ser estendida para tratar também densidades de carga spin polarizadas, onde se considera como densidade total aquela que é resultante do somatório das densidades eletrônicas das bandas majoritárias $n^\uparrow(\vec{r})$ (*up*) e minoritárias $n^\downarrow(\vec{r})$ (*down*). Esta aproximação recebe a denominação de LSDA (*Local Spin Density Approximation*) e tem o funcional de correlação e troca expresso por:

$$E_{xc}[n] = \int n(\vec{r})\epsilon_{xc}(n^\uparrow(\vec{r}), n^\downarrow(\vec{r}))d\vec{r}. \quad (2.6)$$

Além disso, é importante salientar que para o tratamento da energia de correlação e troca, existem diferentes parametrizações, e em todos os cálculos deste trabalho usamos a proposta por Barth e Hedin [48].

Para sistemas com polarização de spin é de interesse trocar a densidade eletrônica $n(\vec{r})$ por uma matriz densidade eletrônica generalizada, $\rho(\vec{r})$, dada por:

$$n(\vec{r}) \Rightarrow \rho(\vec{r}) = \frac{n(\vec{r})}{2}\mathbf{1} + \frac{m(\vec{r})}{2}\sigma, \quad (2.7)$$

onde m 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 2×2 . Nesta generalização as funções de onda, $\psi_i(\vec{r})$, são representadas por spinores, dados por:

$$\psi_i(\vec{r}) = \begin{bmatrix} \alpha_i(\vec{r}) \\ \beta_i(\vec{r}) \end{bmatrix}, \quad (2.8)$$

onde $\alpha_i(\vec{r})$ e $\beta_i(\vec{r})$ são projeções de spin. Desta forma, temos a matriz densidade eletrônica expressa em termos dos spinores, como:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \begin{bmatrix} |\alpha_i(\vec{r})|^2 & \alpha_i(\vec{r})\beta_i(\vec{r})^* \\ \alpha_i(\vec{r})^*\beta_i(\vec{r}) & |\beta_i(\vec{r})|^2 \end{bmatrix}. \quad (2.9)$$

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

$$\vec{m}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \psi_i(\vec{r})^\dagger \sigma(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}), \quad (2.10)$$

$$n(\vec{r}) = \text{Tr}(\rho(\vec{r})) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2, \quad (2.11)$$

onde N é o número de estados no sistema.

A equação de Kohn-Sham não magnética, Eq.(2.3) pode também ser generalizada [47] e é dada por:

$$\sum_{\beta} (-\delta_{\alpha\beta} \nabla^2 + V_{ef}^{\alpha\beta}(\vec{r})) \psi_{i\beta}(\vec{r}) = \epsilon_i \delta_{\alpha\beta} \psi_{i\beta}(\vec{r}), \alpha = 1, 2., \quad (2.12)$$

onde α e β são índices de spin e $V_{ef}^{\alpha\beta}(\vec{r})$ é dado por:

$$V_{ef}^{\alpha\beta}(\vec{r}) = V_{ext}^{\alpha\beta} + 2\delta_{\alpha\beta} \int \frac{n_0(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc}^{\alpha\beta}. \quad (2.13)$$

Podemos também decompor o potencial efetivo ($V_{ef}^{\alpha\beta}(\vec{r})$) em uma parte magnética (\bar{b}) e uma não magnética V_{nm} . Desta forma, a Hamiltoniana de Kohn-Sham para sistemas dependentes de spin pode, dentro da LSDA, ser escrita de forma similar a densidade, e dada por:

$$H = (-\nabla^2 + V_{nm})\mathbf{1} + \bar{b}\bar{\sigma}. \quad (2.14)$$

2.1.4 Acoplamento Spin-Órbita

A Hamiltoniana LSDA, Eq.(2.14), apresentada na seção anterior é escalar relativística. Para o cálculo de anisotropias magnéticas e momentos orbitais, o acoplamento spin-órbita deve ser considerado. Isso pode ser feito recorrendo-se à equação de Kohn-Sham na forma relativística, que ora passa a ser a equação de Dirac, ou adicionando um termo spin-órbita à Hamiltoniana escalar relativística [49–51], sendo este último o procedimento usado no método RS-LMTO-ASA. Nesta abordagem, a contribuição spin-órbita é tratada de forma auto-consistente, usando-se a equação a seguir:

$$H = H_{sr} + \gamma \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}, \quad (2.15)$$

onde H_{sr} é a Hamiltoniana escalar relativística, Eq.(2.14), obtendo-se a equação dada por:

$$H = (-\nabla^2 + V_{nm})\mathbf{1} + b \cdot \sigma + \gamma \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}, \quad (2.16)$$

onde γ é o parâmetro de acoplamento spin-órbita sendo escrito na forma:

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

e tendo dependência com o número atômico. Portanto, os efeitos desta interação são mais perceptíveis para elementos com maior número atômico. As referências [47, 52] podem ser consultadas para um maior detalhamento relacionado a este tópico.

2.2 O Método RS-LMTO-ASA

2.2.1 Considerações Gerais

O método RS-LMTO-ASA [36–38] é um método *ab initio*, auto-consistente que tem como fundamento o formalismo LMTO-ASA [40, 49, 53] e o método de recorrência [54], tendo como objetivo resolver o problema de autovalores diretamente no espaço real. Este método é eficiente para resolver problemas que exibem quebra de simetria, tais como multicamadas [55] e defeitos em superfícies [37, 39, 56], exibindo soluções precisas em torno de uma dada energia E_ν , a qual é tomada como sendo o centro de gravidade das partes ocupadas das bandas s , p e d [36].

O formalismo LMTO-ASA é descrito no apêndice A e no RS-LMTO-ASA tomamos uma Hamiltoniana na representação ortogonal deste formalismo [53], porém escrita em termos de

parâmetros *Tight Binding* (TB). Trabalhamos com a aproximação em primeira ordem para o Hamiltoniano, onde os termos de ordem igual ou superior a $(E - E_\nu)^2$ são desconsiderados. Desta forma, o Hamiltoniano é dado por:

$$\hat{H} = \bar{C} + \bar{\Delta}^{1/2} \bar{S} \bar{\Delta}^{1/2}, \quad (2.18)$$

onde \bar{C} e $\bar{\Delta}$ são parâmetros de potencial na representação TB e \bar{S} é a constante de estrutura na mesma representação. Por questão de padronização, utilizamos aqui quantidades com barras, \bar{C}_l , \bar{Q}_l , \bar{S} e $\bar{\Delta}_l$ para descrever a representação TB, enquanto que quantidades sem barras C_l , Δ_l , Q_l e S serão utilizadas para descrever a representação na base ortogonal [53]. Na representação ortogonal, os parâmetros C_l , Δ_l e Q_l são escritos como combinação linear das soluções $\varphi_\nu(r)$ e $\dot{\varphi}_\nu(r)$, com as derivadas logarítmicas apropriadas substituídas nos contornos de cada esfera de *Wigner-Seitz* (WS). As funções $\varphi_{l\nu}(r)$ e $\dot{\varphi}_{l\nu}(r)$ são soluções da equação que chamamos de equação tipo-Schrödinger com números quânticos $L = (l, m)$ sendo que suas primeiras derivadas com respeito a energia são calculadas em $E = E_\nu$. Estas derivadas são definidas dentro da esfera de WS estando associadas com o sítio R . Fora desta região, estas funções são assumidas como tendo valor nulo.

Dado o Hamiltoniano Eq.(2.18), deveremos solucionar a equação de autovalores dada por:

$$(H - E)u = 0, \quad (2.19)$$

e cuja solução é:

$$\Psi_E = \sum_{RL} [\varphi_{l\nu}(r_R) + (E - E_\nu)\dot{\varphi}_{l\nu}(r_R)] Y_L(\hat{r}_R) u_{RL}(E). \quad (2.20)$$

No RS-LMTO-ASA a equação de autovalores Eq.(2.19) é resolvida usando-se o método de recorrência, o qual é descrito no apêndice B.

2.2.2 Generalização do processo autoconsistente no RS-LMTO-ASA

No método RS-LMTO-ASA, o procedimento autoconsistente utilizado consiste no acoplamento de dois processos, os quais são chamados de “parte geral” e “parte atômica” [36, 57]. O processo autoconsistente geral consiste em resolver o problema de autovalores do sistema como

um todo, partindo da parte atômica, a qual resolve a equação tipo-Schrödinger de forma separada para cada esfera não equivalente. A nomenclatura “esfera equivalente” está relacionada àquelas esferas que possuem os mesmos parâmetros de potencial, implicando em iguais ocupações eletrônicas, iguais densidades de estado, etc. Como exemplo para este caso, em uma impureza substitucional colocada em uma estrutura cúbica, os sítios pertencentes a uma mesma vizinhança são os sítios equivalentes. Em seguida descrevemos estes dois procedimentos, os quais estão ilustrados nas Figs. 2.1 e 2.2 [36].

Parte Geral

Conforme citado anteriormente, na parte geral do processo autoconsistente resolvemos a equação tipo-Schrödinger para o sistema, calculando as densidades de estados e , portanto, obtendo a estrutura eletrônica.

Inicialmente construímos a Hamiltoniana para o sistema (Eq.(2.18)), a qual é tomada na base ortogonal, porém escrita em termos de parâmetros TB.

A base TB exibe como peculiaridade a invariância dos parâmetros de mistura \bar{Q} com respeito ao material, tendo-se que os valores de \bar{Q} são dados por constantes independentes do potencial (ver apêndice A). Desta forma, podemos separar o problema de construção da Hamiltoniana em duas partes independentes. Uma parte está relacionada somente com a estrutura do material, onde o problema consiste em encontrar a matriz constante de estrutura localizada, \bar{S} , a qual relaciona os vários sítios do cristal e é dada por:

$$\bar{S} = S^0(\mathbf{1} - \bar{Q}S^0)^{-1}. \quad (2.21)$$

Nesta equação, $\mathbf{1}$ representa a matriz identidade e S^0 representa a matriz constante de estrutura para a base canônica (ver apêndice A), sendo os valores de S^0 e \bar{Q} tabelados na literatura [53]. No processo autoconsistente do RS-LMTO-ASA a estrutura cristalina do material não varia, e, portanto, \bar{S} é calculado uma única vez e de maneira independente. Uma vez obtida a matriz constante de estrutura (\bar{S}), a segunda parte na construção da Hamiltoniana (Eq.(2.18)) consiste em encontrar os parâmetros de potencial \bar{C} e $\bar{\Delta}$ os quais estão relacionados na base TB ao centro e largura da banda, respectivamente, e modificam a cada iteração. Para isto, tomamos uma estimativa inicial para os parâmetros \bar{C} e $\bar{\Delta}$ (obtidas a partir da parte atômica) e construímos a matriz H (Eq.(2.18)). Calculado H , devemos então resolver o problema de

autovalores (Eq.(2.19)) e calcular a densidade local de estados por spin (*LDOS*) relacionada a cada orbital $L(L = l, m)$ para cada sítio R não equivalente, a qual será aqui representada por $N_{RL}(E)$. Para o cálculo de $N_{RL}(E)$ utilizamos o método de recorrência no espaço real [54] e o terminador de Beer e Perttifer [58] (ver apêndice B).

Determinados os $N_{RL}(E)$, calculamos os momentos de ordem q ($q=0, 1$ e 2) da *LDOS* (m_{RI}^q) para uma dada energia E_ν , utilizando-se a seguinte expressão:

$$m_{RI}^{(q)} = \int^{E_F} (E - E_\nu)^q N_{RI}(E) dE. \quad (2.22)$$

É importante salientar, como já foi citado anteriormente, que os valores de E_ν são o centro de gravidade da banda ocupada, de maneira que o primeiro momento, representado por $m^{(1)}$ será nulo. O momento $m_{RI}^{(0)}$ nos fornece as ocupações de cada orbital. Obtidos os valores para $m_{RI}^{(q)}$ calculamos as condições de contorno para cada esfera utilizando o parâmetro P_l , o qual é dado por [53]:

$$P_l = 0.5 - \frac{1}{\pi} \text{arctg}(D_l). \quad (2.23)$$

Nesta equação, D_l é a derivada logarítmica da solução da equação tipo-Schrödinger, $\varphi_{RI}^{(r)}$, calculada no contorno da esfera e relacionada a um dado orbital l , a qual é expressa por:

$$D_l = 1 + (2l + 1) \left[\frac{Q_l^{-1}}{2(2l + 1)} \frac{C_l - E_\nu}{C_l - E_\nu - \Delta Q_l^{-1}} - 1 \right]. \quad (2.24)$$

Uma vez encontrado o parâmetro P_l e os momentos da densidade de estados $m^{(q)}$, reunimos agora as condições necessárias para fazermos a descrição da parte atômica, o que será feito posteriormente. Dessa forma, cada sítio não equivalente do cristal possui um potencial autoconsistente, os quais serão utilizados na determinação dos novos parâmetros de potencial C , Δ e Q , onde os parâmetros C e Δ tem relação com o centro e a largura da banda na base ortogonal, estando os mesmos relacionados aos seus análogos na base *TB* pela seguinte relação:

$$\frac{\Delta^{1/2}}{\bar{\Delta}^{1/2}} = \frac{C - E_\nu}{\bar{C} - E_\nu} = 1 - (\bar{Q} - Q) \frac{\bar{C} - E_\nu}{\bar{\Delta}}. \quad (2.25)$$

Estando de posse dos novos C , Δ e Q , encontramos os novos \bar{C} e $\bar{\Delta}$ e, portanto, uma nova matriz Hamiltoniana (H). O processo é reiniciado e tudo é recalculado até que a autoconsistência seja alcançada (ver Fig. 2.2).

Parte Atômica

A etapa do processo autoconsistente chamada de parte atômica, consiste em resolver a equação tipo-Schrödinger dentro de cada esfera inequivalente centrada no sítio R , objetivando encontrar as soluções radiais φ_{Rl} , assim como o potencial e os parâmetros de potencial definidos na base ortogonal e simbolizados por C_{Rl} , Δ_{Rl} e Q_{Rl} , para valores dados das quantidades $m_{Rl}^{(q)}$ e P_l , definidos nas Eqs.(2.22) e (2.23).

Inicialmente, deveremos estimar φ_{Rl} e usar os valores fixados para os momentos da densidade de estados, denotados por $m_{Rl}^{(n)}$ ($m_{Rl}^{(0)}$, $m_{Rl}^{(1)} = 0$, $m_{Rl}^{(2)}$) e o parâmetro P_l , para que possamos obter a média esférica da densidade eletrônica $\eta_R(r)$ de cada esfera inequivalente centrada no sítio R , utilizando a equação a seguir [40]:

$$\eta_R(r_R) = \frac{1}{4\pi} \sum_l [m_{Rl}^{(0)} \varphi_{Rl}^2 + m_{Rl}^{(2)} (\dot{\varphi}_{Rl}^2 + \varphi_{Rl} \ddot{\varphi}_{Rl})], \quad (2.26)$$

onde $\dot{\varphi}_{Rl}$ e $\ddot{\varphi}_{Rl}$ são a primeira e a segunda derivada em relação à energia da solução radial da equação tipo-Schrödinger no interior da esfera, φ_{Rl} , sendo ambas calculadas para a energia E_ν .

Esta média esférica da densidade eletrônica calculada pela Eq.(2.26) num primeiro momento é denotada por $\eta_R^{inicial}(r)$. Uma vez obtida $\eta_R^{inicial}(r)$, podemos calcular o potencial eletrostático, simbolizado por (V_E), mediante a resolução da equação de Poisson, a qual é dada em unidades atômicas (*Rydberg*) pela expressão:

$$\nabla^2 V_E(r) = -8\pi \eta_R^{inicial}(r). \quad (2.27)$$

A este potencial eletrostático(V_E) devemos adicionar a contribuição do potencial eletrostático nuclear do átomo em questão (V_n) e o potencial de correlação e troca, V_{XC} , obtido utilizando-se a aproximação de densidade local por spins (LSDA). Desta forma, temos o potencial resultante V_R , no interior de cada esfera, dado pela expressão:

$$V_R = V_E(\eta_R^{inicial}(r)) + V_n + V_{XC}(\eta_R^{inicial}(r)), \quad (2.28)$$

sendo que V_n , é dado por

$$V_n = -\frac{2Z}{r}. \quad (2.29)$$

Devemos observar que o termo V_R é tomado como nulo na superfície de cada esfera R , estabelecendo o potencial resultante V_R e as condições de contorno P_l no início do cálculo. Dessa

forma, obtemos as funções de onda $\varphi_{Rl}(r, E)$ através da resolução da equação tipo-Schrödinger na parte interna da esfera R :

$$(-\nabla^2 + V_R)\varphi_{Rl}(r, E) = E\varphi_{Rl}(r, E). \quad (2.30)$$

Efetuando o cálculo da expressão acima para uma energia $E = E_{\nu, Rl}$ obtemos:

$$(-\nabla^2 + V_R)\varphi_{Rl}(r) = E_{\nu, Rl}\varphi_{Rl}(r). \quad (2.31)$$

Uma vez obtida a função φ_{Rl} e suas derivadas com respeito à energia, $\dot{\varphi}_{Rl}$ e $\ddot{\varphi}_{Rl}$ e dos momentos da densidade de estados (fixadas no início do processo), calculamos uma nova densidade eletrônica, a qual será denominada de densidade eletrônica final, sendo simbolizada por $\eta_R^{final}(r)$. Em seguida, através da diferença entre a densidade eletrônica final $\eta_R^{final}(r)$ e a densidade eletrônica inicial $\eta_R^{inicial}(r)$ e a comparação desta diferença com um valor pré-estabelecido, podemos dizer se o cálculo atingiu ou não a autoconsistência. Dizemos que o cálculo tornou-se autoconsistente, se esta diferença for menor do que um valor pré-estabelecido [57]. Do contrário fazemos uma média ponderada como segue:

$$\eta_R = \beta\eta_R^{final}(r) + (1 - \beta)\eta_R^{inicial}(r), \quad (2.32)$$

com β sendo um parâmetro que pode ter valores $0 < \beta \leq 1$.

O valor obtido mediante o cálculo desta média, será a nova densidade eletrônica inicial para o processo seguinte, o qual é repetido passo a passo até chegar à convergência, ou seja, até que haja uma pequena diferença pré-estabelecida entre as densidades inicial e final. Ao obtermos a convergência, φ_{Rl} é determinada autoconsistentemente. Tendo em mãos a função φ_{Rl} , sua derivada $\dot{\varphi}_{Rl}$ e as condições de contorno P_l , podemos então calcular os parâmetros de potencial C_{Rl} , Δ_{Rl} e o termo Q_{Rl} na base ortogonal. Este processo é realizado para todos os sítios não equivalentes do sistema.

Deveremos ter em mente que até aqui consideramos a esfera R estando isolada, já que na equação que fornece o potencial resultante V_R , Eq.(2.28), o potencial das outras esferas não foi considerado. Portanto, é necessário introduzirmos correções, em virtude de não havermos considerado em cada esfera a distribuição de cargas nos vizinhos, além da contribuição eletrônica da esfera situada no próprio sítio. O potencial de Madelung é o responsável por fazer estas

correções, sendo escrito como:

$$V_{ES}^i = \sum_{j \neq i} \frac{2TDQ(j)}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} + \frac{2TDQ(i)}{R_{WS}}, \quad (2.33)$$

onde R_i é a posição da esfera tomada como referência, $|\vec{R}_i - \vec{R}_j|$ é a distância entre os sítios i e j , R_{WS} o raio de Wigner-Seitz e $TDQ(i)$ a transferência de carga encontrada no sítio i .

Na Eq.(2.33) o primeiro termo é o potencial da esfera de referência, o qual é devido à interação coulombiana com as outras esferas, e o segundo termo é o potencial da própria esfera de referência.

O cálculo de V_{ES} é realizado no processo autoconsistente paralelamente ao cálculo da parte atômica. O potencial V_{ES} tem como efeito promover o deslocamento da escala de energia, alterando a energia E_ν para $E_\nu + V_{ES}$ e o parâmetro C (relacionado aos centros das bandas) para $C + V_{ES}$.

2.2.3 Processo autoconsistente para sistemas metálicos bidimensionais

O mecanismo do processo autoconsistente do método RS-LMTO-ASA descrito nas seções anteriores pode ser aplicado para diferentes sistemas, incluindo superfícies e defeitos em superfícies [55, 56, 59], os quais são de interesse neste trabalho. Entretanto, o potencial eletrostático, V_{ES} , e o nível de Fermi (E_F) são determinados em função do tipo de problema que está sendo estudado. Dessa maneira, descrevemos nesta seção, como obter estas quantidades no caso de superfícies metálicas, dentro do método RS-LMTO-ASA.

Estruturalmente, um sistema metálico semi-infinito, caracterizando superfícies, no formalismo RS-LMTO-ASA é simulado através de um *cluster* possuindo alguns milhares de sítios, os quais estão arranjados em vários planos atômicos paralelos ao plano cristalográfico que se deseja calcular (e.g. [001], [110] e [111]). Além disso, simulamos também uma região de vácuo, a qual é formada por um ou dois planos de esferas vazias, os quais estão acima da superfície metálica. Em razão da transferência de cargas, temos a presença de cargas na região determinada pelas camadas de esferas vazias, a qual é carregada negativamente [57].

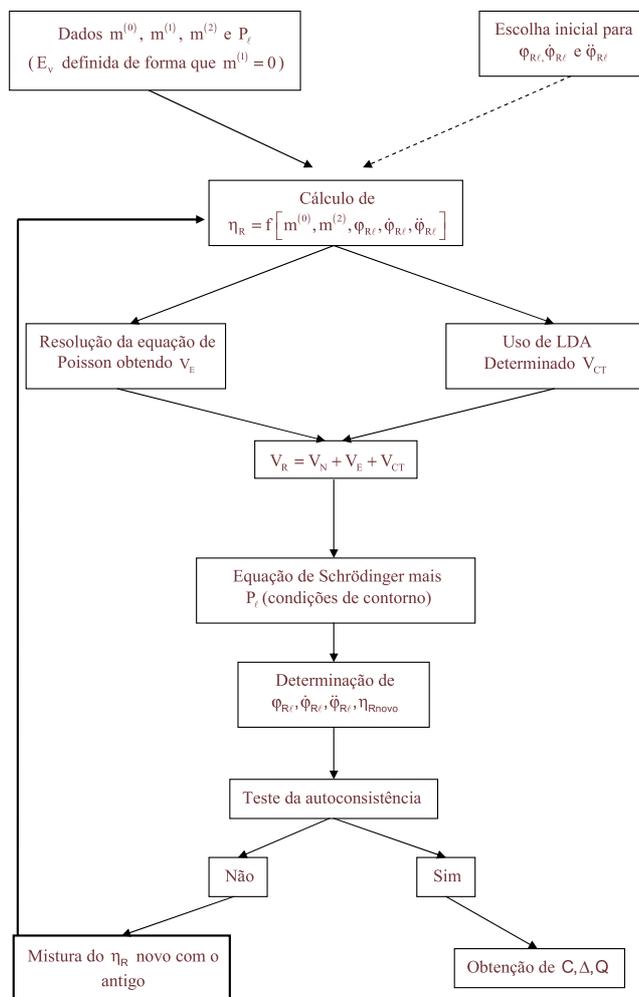


Figura 2.1: Processo autoconsistente do método RS-LMTO-ASA - Parte Atômica.

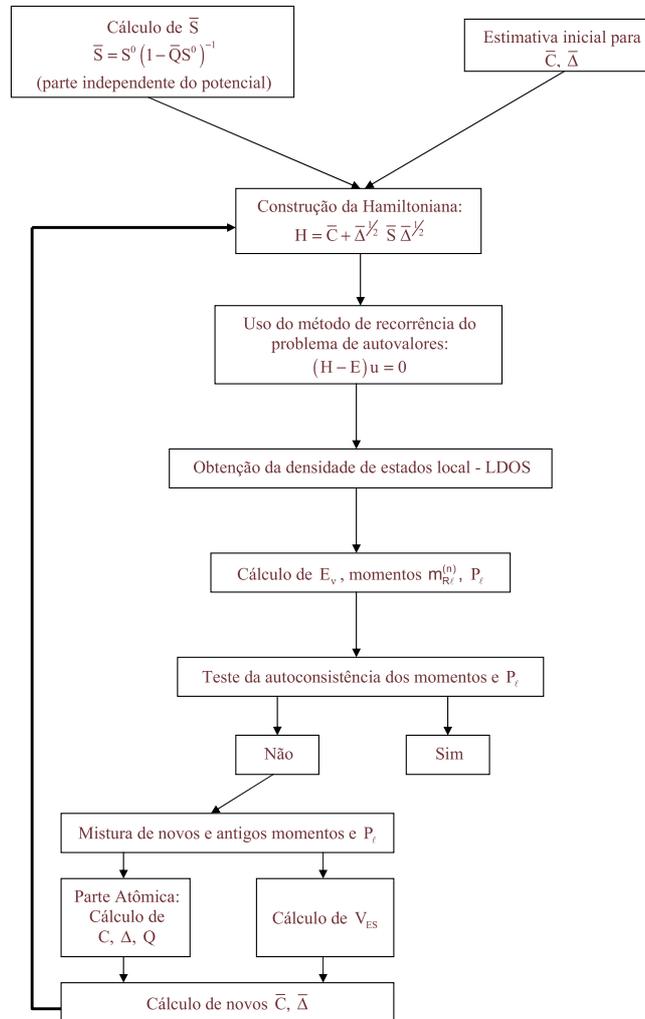


Figura 2.2: Processo autoconsistente do método RS-LMTO-ASA - Parte Geral.

Dado que devemos ter a conservação da carga total do sistema, a camada da superfície é freqüentemente carregada positivamente. Dessa forma, a região superficial exhibe o comportamento similar ao de um capacitor de placas paralelas, modificando o potencial eletrostático V_{ES} em sítios distantes da superfície e causando o deslocamento do nível de Fermi (E_F) por uma constante que depende do valor da carga de transferência em torno da superfície [60, 61]. Com o objetivo de evitar o deslocamento do nível de Fermi a cada iteração do processo autoconsistente, redefine-se a escala de energia, de forma que o potencial seja nulo em sítios distantes da superfície. Dessa maneira, para o caso de multicamadas, superfícies e outros sistemas que exibam simetria bidimensional, fixamos o nível de Fermi atribuindo o valor encontrado no cálculo autoconsistente para o material *bulk*, associado à parte semi-infinita do sistema metálico estudado. Dessa forma, subtraímos (V_{bulk}) do potencial de todas as camadas.

É importante termos em mente que a energia de Fermi E_F de um material *bulk* é obtida através da condição:

$$\sum_{RL} \int^{E_F} N_{RL}(E) dE = Q_V, \quad (2.34)$$

sendo Q_V a carga de valência.

Após fixarmos o nível de Fermi, calculamos por meio do processo autoconsistente as densidades de estados locais (LDOS). Além disso, determinamos a transferência de carga entre cada sítio, inclusive naqueles onde se encontram as esferas vazias.

Quando trabalhamos com sistemas cristalinos periódicos, o potencial eletrostático (V_{ES}) é obtido através de uma soma de Ewald [60, 61], onde se leva em consideração a contribuição multipolar do potencial mais a carga em cada esfera. No entanto, o cálculo de V_{ES} para sistemas bidimensionais é mais complicado. Isto porque no caso cristalino, em princípio, a quantidade de átomos não equivalentes do material é conhecida, mas no caso de sistemas bidimensionais, onde a presença de simetria translacional é somente ao longo dos planos paralelos à superfície, cada camada exhibe um potencial eletrostático particular. Dessa maneira, utilizamos na soma de Ewald bidimensional de Skriver *et al.* [60, 61] as transferências de carga, com o intuito de obter o potencial de Madelung e o valor do potencial eletrostático V_{ES} em cada sítio.

Os parâmetros de potencial ($\bar{\Delta}^{1/2}$ e \bar{C}) do material *bulk* são usados para as camadas afastadas da superfície, no processo de construção da Hamiltoniana. Dessa forma, no cálculo autoconsistente somente são incluídas as camadas próximas à superfície. A caracterização da

região de vácuo, próxima à superfície, é feita geralmente por duas camadas de esferas vazias. Para as camadas metálicas justapostas às superfícies (MET(S-1), MET(S-2), etc., ver figura 2.3) é feita a inclusão de um número n de camadas, de tal maneira que os momentos da LDOS e os parâmetros P_l da enésima camada metálica incluída nos cálculos, difiram dos momentos e dos parâmetros P_l do material *bulk*, por um pequeno valor pré-estabelecido.

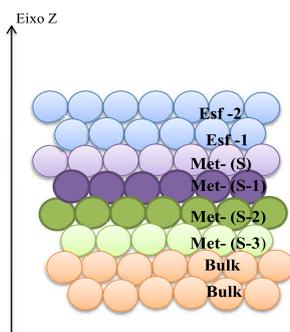


Figura 2.3: Representação esquemática das camadas de uma superfície genérica (sem inclusão de defeitos).

2.2.4 Processo autoconsistente para defeitos isolados em superfícies metálicas

Para tratar defeitos isolados (impurezas, adátomos, aglomerados e etc.) em superfícies no RS-LMTO-ASA [37, 39, 56], fazemos inicialmente o processo autoconsistente para a superfície sem defeitos, como foi descrito na seção anterior, uma vez que o defeito será embebido neste sistema. Ao calcularmos a superfície isolada, fixamos o nível de Fermi no valor para o material *bulk*, o qual não sofrerá modificações quando introduzirmos o defeito.

Além disso, deveremos definir os valores dos potenciais eletrostáticos, parâmetros de potencial nos sítios distantes do defeito, cargas de transferência, os quais não sofrem influência significativa em razão da presença deste defeito.

A distinção entre as transferências de carga e os potenciais eletrostáticos calculados para a superfície perfeita e para os sítios na presença de um defeito é feita utilizando a notação seguinte: ΔQ_{sup} e VES_{sup} indicam as transferências de carga e os potenciais eletrostáticos

obtidos no cálculo da superfície perfeita. Para o cálculo realizado na presença de um defeito, utilizamos ΔQ e VES para estas quantidades. É relevante também definir as transferências de carga ΔQ_{local} e os potenciais VES_{local} , que são associados com a perturbação como a diferença entre as cargas de transferência ΔQ e os potenciais em cada sítio e os seus valores para a superfície perfeita. Desta forma, têm-se o seguinte:

$$\Delta Q = \Delta Q_{sup} + \Delta Q_{local}, \quad (2.35)$$

$$VES = VES_{sup} + VES_{local}. \quad (2.36)$$

Na Eq.(2.35) escrevemos a transferência de carga ΔQ como uma soma entre as transferências de carga na superfície perfeita, denotada por ΔQ_{sup} , e a transferência de carga local, denotada por ΔQ_{local} .

Levando em consideração que o potencial eletrostático obedece ao princípio da superposição, escrevemos VES (Eq.(2.36)), o qual está relacionado à transferência de carga ΔQ , como uma soma de VES_{sup} e VES_{local} .

Tratando de um defeito isolado em superfícies, como já mencionado, fixamos o nível de Fermi do sistema perturbado através do nível de Fermi do hospedeiro na ausência de perturbação, em razão de termos neste caso, apenas uma perturbação local. Para o potencial eletrostático, ressaltamos que sua contribuição tende a zero em sítios distantes da região perturbada.

Para exemplificar este procedimento, consideremos um sistema estando inicialmente sem defeitos, onde incluímos uma camada de esferas vazias, denotadas por (ES), e quatro camadas metálicas denotadas por MET(S), MET(S-1), MET(S-2) e MET(S-3). Estando MET(S) justaposta a (ES), continuamos incluindo várias camadas metálicas, de modo a atingirmos o *bulk*. Após isto, fazemos a substituição de um átomo da camada da superfície denotada por MET(S) (podemos escolher outra camada) por uma impureza (ver Fig. 2.4).

A construção da Hamiltoniana consiste em fazermos uma estimativa inicial para os parâmetros de potencial no sítio da impureza, mantendo para os outros átomos das diversas camadas os valores obtidos no cálculo da superfície sem defeitos (ver Fig. 2.3). Esta etapa do cálculo é denominada de cálculo *single site*.

Para obtermos a LDOS e $N_{RL}(E)$ utilizamos o método de recorrência. A integração de $N_{RL}(E)$ até o nível de Fermi (ver Eq.(2.34)) possibilita-nos encontrar a transferência de carga

ΔQ . Desta forma, a transferência de carga ΔQ_{local} , no sítio do defeito, pode ser determinada por meio da Eq.(2.35) e pelo valor ΔQ_{sup} .

Para obedecer a conservação da carga, colocamos o excesso de carga na primeira vizinhança da impureza, enquanto que o potencial eletrostático VES_{local} , associado ao sítio da impureza, é determinado pela configuração da transferência de carga resultante. Após isto, adicionamos VES_{sup} ao valor local do potencial e obtemos VES (ver Eq.(2.36)). Além disso, calculamos os novos parâmetros de potencial no sítio da impureza para o potencial eletrostático VES . Através da mistura entre os novos e os antigos valores dos parâmetros de potencial no sítio da impureza, encontramos um novo valor que será usado para obter uma nova Hamiltoniana H , de maneira a calcularmos novos valores de LDOS no sítio da impureza.

O procedimento se repete até que seja atingida a autoconsistência no sítio da impureza, ou seja, até convergirmos os momentos da LDOS para a impureza mantendo fixos os parâmetros de potencial para os outros sítios do sistema nos valores da superfície sem defeito.

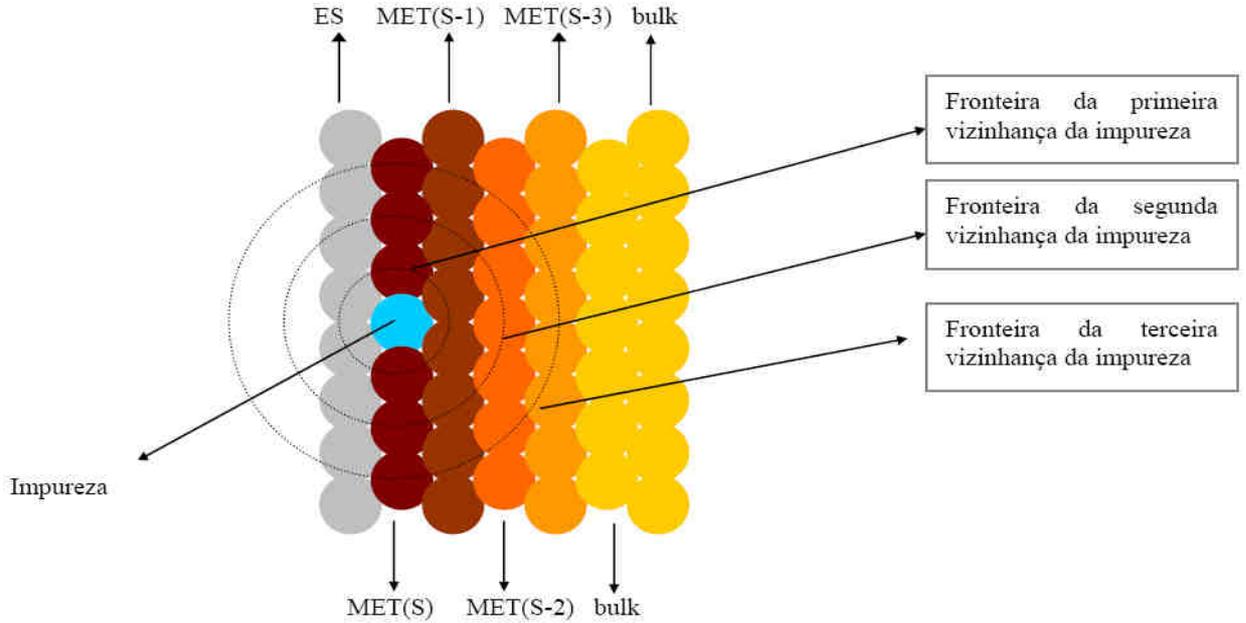


Figura 2.4: Esquema representativo da inclusão de uma impureza substitucional na camada da superfície. Cálculo autoconsistente *single site* no RS-LMTO-ASA [57].

Uma vez atingido este estágio, é possível incluir no cálculo *ab initio* todos os átomos que estejam na primeira vizinhança da impureza e que sejam inequivalentes. Para fazer isto, devemos

utilizar primeiramente para a impureza os parâmetros já convergidos que foram obtidos no cálculo *single site*. Em seguida, encontramos a LDOS para a impureza e sua primeira vizinhança. Além disso, devemos encontrar os novos momentos da LDOS e as novas transferências de carga.

Supomos num primeiro instante que a carga extra foi originada na segunda vizinhança e obtemos os novos potenciais VES tanto para a impureza, como para a primeira vizinhança levando em conta esta nova distribuição de carga. Dessa forma, construímos uma nova Hamiltoniana e tudo se repete até alcançarmos a convergência da impureza conjuntamente com a primeira vizinhança. Este procedimento encontra-se ilustrado na Fig. 2.5.

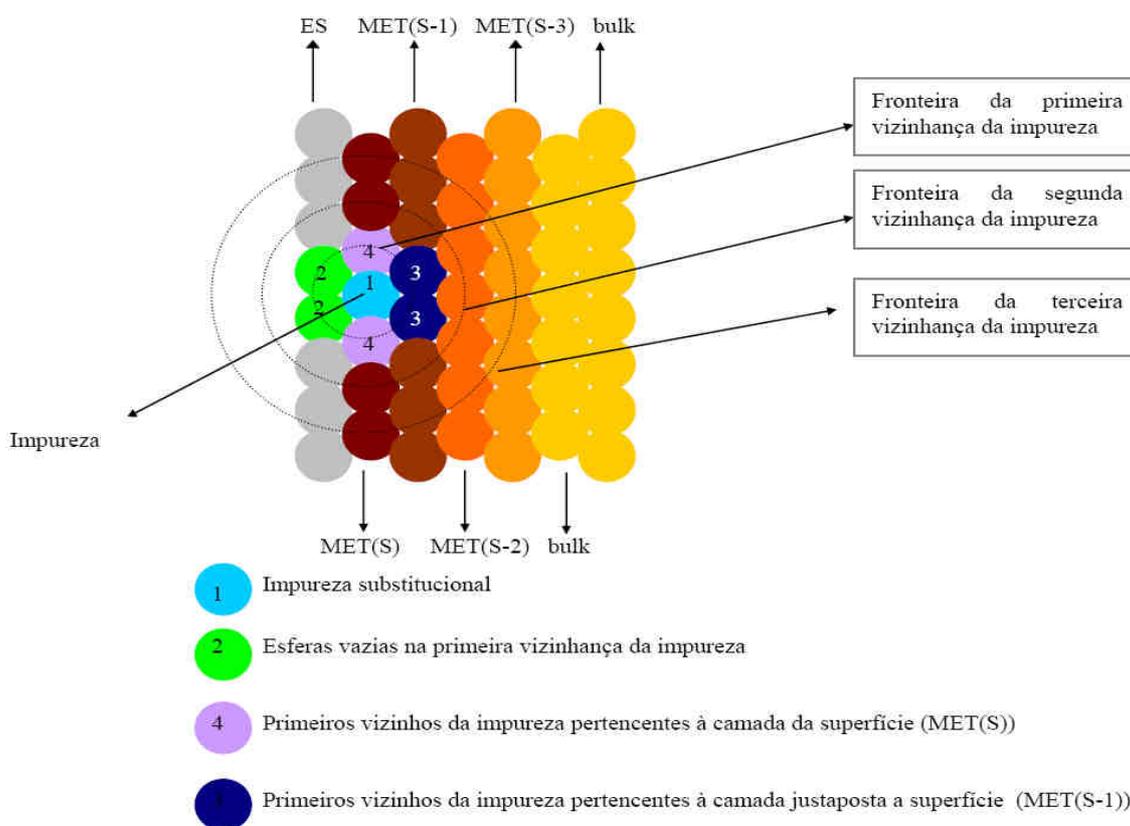


Figura 2.5: Representação de uma impureza substitucional na camada da superfície com a inclusão de primeiros vizinhos no cálculo autoconsistente realizado no RS-LMTO-ASA.

2.2.5 Cálculo do acoplamento de troca (J_{ij}) através do método RS-LMTO-ASA

As flutuações de spin de um elétron itinerante ferromagnético, sob condições apropriadas, podem ser descritas em termos da Hamiltoniana efetiva clássica do modelo de Heisenberg, a qual é dada por:

$$H = - \sum_i \sum_j J_{ij} \hat{e}_i \cdot \hat{e}_j \quad (2.37)$$

Neste modelo, \hat{e}_i é um vetor unitário, o qual indica a direção do momento no sítio i . As interações de troca (J_{ij}) entre os pares podem ser obtidas através da energia necessária para executar rotações infinitesimais de ângulos opostos nas direções dos momentos magnéticos locais dos sítios i e j , respectivamente. Usando o teorema de força (*force theorem*) e a fórmula de Lloyd's pode-se obter expressões para J_{ij} em termos de operadores de caminho de espalhamento e matrizes [62, 63], as quais são apropriadas para usar em cálculos de primeiros princípios baseados na teoria do funcional da densidade (DFT).

A descrição do acoplamento de troca (J_{ij}) no método RS-LMTO-ASA segue uma abordagem similar, porém, por ser mais conveniente, expressamos J_{ij} em termos das funções de Green, as quais têm dimensões do inverso de energia. Através da utilização da relação entre as funções de Green verdadeiras e auxiliares [53, 64] na representação ortogonal do LMTO-ASA, onde a segunda derivada da função potencial é zero, obtém-se [44]:

$$J_{ij} = \frac{ImTr}{4\pi} \int_{-\infty}^{E_F} dE \left[\delta_i(E) G_{ij}^{\uparrow\uparrow}(E) \delta_j(E) G_{ji}^{\downarrow\downarrow}(E) \right]. \quad (2.38)$$

O traço Tr representado na equação acima é sobre os índices dos orbitais, o termo $G_{ij}^{\sigma\sigma}$ é o propagador utilizado para elétrons com spin σ entre os sítios i e j numa configuração ferromagnética, e δ_i é uma matriz diagonal nos índices dos orbitais cujos elementos são dados por:

$$\delta_{li}(E) = \frac{C_{li}^{\downarrow} \Delta_{li}^{\uparrow} - C_{li}^{\uparrow} \Delta_{li}^{\downarrow} + (\Delta_{li}^{\downarrow} - \Delta_{li}^{\uparrow}) E}{(\Delta_{li}^{\uparrow} \Delta_{li}^{\downarrow})^{\frac{1}{2}}}. \quad (2.39)$$

Os parâmetros de potencial C_{li}^{σ} e Δ_{li}^{σ} fazem referência ao sítio i na representação ortogonal do LMTO-ASA [40], e $l = 0, 1$ e 2 está associado com elétrons das bandas s, p e d . O termo $\delta_i(E)$ possui unidade de energia, podendo ser associado a uma separação da interação de troca local, a qual depende da energia no sítio i [44].

No RS-LMTO-ASA podemos determinar todas as funções de Green e os parâmetros de potenciais envolvidos na Eq.(2.38), e, portanto, podemos obter J_{ij} por primeiros princípios. Além disso, em razão do método RS-LMTO-ASA ser formulado completamente no espaço real, não é exigido simetria translacional na descrição do sistema. Desta forma, podemos determinar as interações de troca em sistemas metálicos complexos, como no caso dos sistemas tratados nesta dissertação.

É importante salientar, que ao realizarmos o cálculo da interação de troca (J_{ij}) utilizando o método RS-LMTO-ASA, ao partir de uma determinada configuração magnética entre dois átomos, esta será uma configuração estável contra rotações de spin se o valor de $J_{ij} > 0$. Entretanto, se tivermos $J_{ij} < 0$ esta configuração é instável. Vale ressaltar, que esta análise é válida independentemente de qual tenha sido a configuração inicial considerada, ferromagnética (FM) ou antiferromagnética (AFM) [65].

2.2.6 Estudo do magnetismo não-colinear através do método RS-LMTO-ASA

Nesta seção apresentamos as especificidades relacionadas ao estudo do magnetismo não-colinear utilizando o método RS-LMTO-ASA [42, 43]. É importante frisar que existem diferentes formalismos na literatura, que são capazes de tratar o magnetismo não-colinear de átomos livres e sistemas periódicos [66–68]. Entretanto, poucos métodos são capazes de descrever o ordenamento magnético não-colinear de aglomerados de átomos adsorvidos em superfícies [42, 69, 70].

Dizemos que um sistema apresenta um magnetismo colinear quando possui um eixo de magnetização global. No entanto, quando não existe um único eixo global de magnetização dizemos que o magnetismo é não-colinear. Há diferentes abordagens para tratar o magnetismo não-colinear. Pode-se considerar a magnetização não-colinear permitindo não-colinearidade intra-atômica [69], ou considerar somente a não-colinearidade inter-atômica. Esta última aproximação é a utilizada no RS-LMTO-ASA, onde cada átomo possui um único eixo de quantização de spin.

Conforme apresentado na seção 2.1.3, dentro da aproximação LSDA, pode-se escrever uma matriz densidade de cargas generalizada em termos da densidade de cargas não-magnética n e da densidade de magnetização \mathbf{m} , como segue (Eq.(2.7)):

$$\rho = (n\mathbf{1} + \mathbf{m} \cdot \boldsymbol{\sigma})/2, \quad (2.40)$$

Ao utilizarmos o método de recorrência (Apêndice B), podemos obter a densidade local de estados (LDOS), $N(E)$, onde “ E ” é a energia, por meio da seguinte equação:

$$N(E) = -\frac{1}{\pi} \Im Tr[G(E)], \quad (2.41)$$

onde G é a função de Green local, a qual é dada por:

$$G(E) = (E - H)^{-1}, \quad (2.42)$$

sendo H a Hamiltoniana.

Similarmente ao que foi feito para obter a LDOS, podemos também obter a densidade de estados spin polarizado por meio da seguinte expressão:

$$\mathbf{m}(E) = -\frac{1}{\pi} \Im Tr[\sigma G(E)]. \quad (2.43)$$

É importante salientar que para o caso de um ordenamento magnético colinear, onde temos um eixo de magnetização global o que possibilita calcular a densidade magnética de estados, utilizando a equação abaixo:

$$m(E) = -\frac{1}{\pi} \Im Tr[\sigma_z G(E)], \quad (2.44)$$

onde devemos usar somente os elementos diagonais da função de Green, os quais podem ser calculados por meio do método de recorrência apresentado no apêndice B.

Com o objetivo de calcular uma densidade de magnetização não-colinear generalizada, pode-se verificar pela Eq.(2.43) que, em princípio, é necessário calcular os termos não-diagonais da função de Green. Utilizando o método de recorrência, calculamos os elementos não-diagonais da função de Green por meio da execução de vários procedimentos de recorrência, partindo de combinações lineares dos orbitais *muffin-tin* selecionadas [54, 71] ou através de um conjunto de cálculos de recorrência [72, 73]. Entretanto, devemos evitar o cálculo dos termos não-diagonais nesta aproximação, em razão da demanda computacional ser muito elevada.

Para evitar o cálculo dos termos não-diagonais, no RS-LMTO-ASA usamos a abordagem descrita em seguida. Note-se que, uma vez que σ_z é uma matriz diagonal, de acordo com as Eqs.(2.43) e (2.44), $m_z(E)$, pode ser obtido usando-se somente os elementos diagonais da função de Green. Dessa forma, se efetuarmos rotações de σ para σ' , de tal forma que σ'_x seja uma matriz diagonal, poderemos obter $m_x(E)$, e, analogamente, realizando uma rotação para obter

σ'_y diagonal, obtemos $m_y(E)$, o que nos possibilitaria construir $m(E)$. Desta forma, deve-se determinar e realizar estas rotações.

Pode-se mostrar [74] que uma rotação na forma de uma transformação unitária, U , quando aplicada sobre o Hamiltoniano, $H' = UHU^\dagger$, transforma a função de Green da mesma forma. Portanto, para o caso de uma função de Green, temos $G' = UGU^\dagger$. De acordo com a propriedade das transformações unitárias, $U^\dagger U = 1$, e usando o fato que o traço é um invariante sobre rotações, poderemos escrever a densidade magnética generalizada de estados, a qual é dada pela Eq.(2.43) como:

$$\mathbf{m}(E) = -\frac{1}{\pi} \Im \text{Tr}[\sigma U^\dagger U G U^\dagger U] = -\frac{1}{\pi} \Im \text{Tr}[\sigma' G'], \quad (2.45)$$

onde σ' representa as matrizes de Pauli após a transformação unitária.

Ao fazermos a escolha das matrizes unitárias U_1 e U_2 de tal maneira que tornemos σ'_x e σ'_y diagonais, poderemos calcular $m_x(E)$ e $m_y(E)$ através dos elementos diagonais de G . Estas transformações correspondem a rotações de spin, como representadas abaixo:

$$\sigma'_x = U_1 \sigma_x U_1^\dagger = \sigma_z \quad (2.46)$$

e

$$\sigma'_y = U_2 \sigma_y U_2^\dagger = \sigma_z. \quad (2.47)$$

Seguindo o mesmo raciocínio, podemos também definir uma transformação unitária U_3 , de maneira que σ'_z torne-se diagonal (matriz identidade).

Conforme mostrado na seção 2.1.3, o Hamiltoniano é composto por duas partes, sendo uma delas spin-independente, H^0 , e outra \mathbf{B} , spin-dependente, análogo a Eq.(2.14):

$$H = H^0 \mathbf{1} + \mathbf{B} \cdot \sigma. \quad (2.48)$$

Ao realizarmos sobre este Hamiltoniano uma transformação unitária, somente afetaremos a parte spin dependente. Dessa maneira, teremos:

$$H' = H^0 \mathbf{1} + \mathbf{B} \cdot U \sigma U^\dagger. \quad (2.49)$$

Portanto, poderemos escrever os elementos de matriz do Hamiltoniano utilizando agora os parâmetros do LMTO na base mais localizada e na aproximação de primeira ordem. Representaremos o índice dos sítios e o índice dos orbitais dos elementos de matriz através dos subscritos $Q = RL$, enquanto que o índice que denota a parte independente do spin dos parâmetros

de potencial é representado pelo sobrescrito 0 e o índice da parte dependente do spin é representado pelo sobrescrito 1. Os elementos de matriz da parte spin-independente do Hamiltoniano (H^0) são representados como [74]:

$$H_{QQ'}^0 = \bar{C}_Q^0 + \bar{\Delta}_Q^{0\frac{1}{2}} \bar{S}_{QQ'} \bar{\Delta}_{Q'}^{0\frac{1}{2}} + \bar{\Delta}_Q^{1\frac{1}{2}} \bar{S}_{QQ'} \bar{\Delta}_{Q'}^{1\frac{1}{2}} \mathbf{m}_Q \cdot \mathbf{m}_{Q'}, \quad (2.50)$$

e a parte spin-dependente pode ser escrita como:

$$\mathbf{B}_{QQ'} = \left(\bar{C}_Q^1 + \bar{\Delta}_Q^{1\frac{1}{2}} \bar{S}_{QQ'} \bar{\Delta}_{Q'}^{0\frac{1}{2}} \right) \mathbf{m}_Q + \bar{\Delta}_Q^{0\frac{1}{2}} \bar{S}_{QQ'} \bar{\Delta}_{Q'}^{1\frac{1}{2}} \mathbf{m}_{Q'} + \bar{\Delta}_Q^{1\frac{1}{2}} \bar{S}_{QQ'} \bar{\Delta}_{Q'}^{1\frac{1}{2}} \mathbf{m}_Q \times \mathbf{m}_{Q'}. \quad (2.51)$$

Usando o Hamiltoniano da Eq.(2.49) o método de recorrência pode ser aplicado três vezes consecutivas, para cada uma das transformações unitárias U_1 , U_2 e U_3 de forma que se obtenha $m_x(E)$, $m_y(E)$ e $m_z(E)$. Para calcular a direção do momento de spin local deve-se integrar as componentes das densidades de estado spin-polarizadas até o nível de Fermi.

2.2.7 Critérios para o magnetismo não colinear

Nesta seção, apresentamos algumas condições em que o ordenamento magnético não-colinear em nanoestruturas metálicas pode ocorrer. Restringimo-nos às condições que envolvem competição ou frustração da interação de *exchange* inter-atômica J_{ij} . Outras causas para o magnetismo não-colinear referentes a efeitos relativísticos podem ser encontradas na literatura [69]. Consideramos também relevantes as referências [75, 76] que tratam de critérios teóricos mais gerais para determinar se um metal magnético ordena-se em um arranjo colinear ou não-colinear.

Para sistemas magnéticos usa-se o termo “frustração” referente à impossibilidade de satisfazer a competição entre as interações de troca de átomos vizinhos.

Para o caso de nanoestruturas adsorvidas em superfícies, uma vez que, em geral, o substrato determina a geometria das nanoestruturas adsorvidas, ditas confinadas geometricamente, em casos particulares pode existir um ordenamento magnético não-colinear causado por frustração geométrica. Podemos melhor visualizar este fato, ao considerarmos três átomos formando um triângulo equilátero conforme a Fig. 2.6. Se considerarmos a interação de troca entre os três momentos de spin iguais a J , podemos através da aplicação de um Hamiltoniano de Heisenberg, calcular a energia magnética do sistema, tendo-se a Hamiltoniana dada por:

$$H = - \sum_{i \neq j} J_{ij} \hat{S}_i \hat{S}_j = -J \hat{s}_1 \hat{s}_2 - J \hat{s}_1 \hat{s}_3 - J \hat{s}_2 \hat{s}_3, \quad (2.52)$$

onde \hat{S}_i é um vetor unitário indicando a direção do momento de spin do átomo no sítio i .

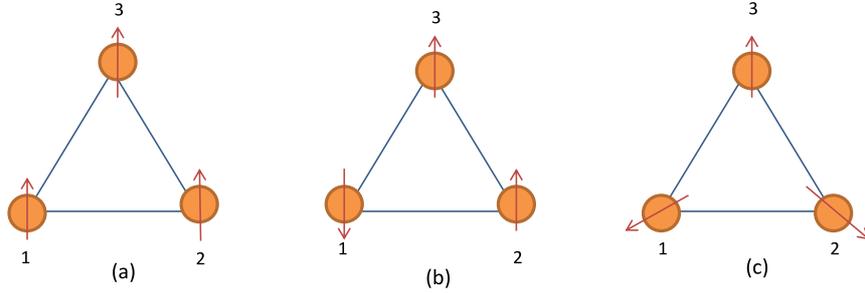


Figura 2.6: Soluções colineares para o caso FM (a), AFM (b) e a solução não-colinear (c), onde o ângulo entre os momentos magnéticos vizinhos é de 120° .

Caso sejam consideradas apenas as possíveis soluções colineares temos o seguinte:

i) Para um J positivo, a solução ferromagnética (FM) terá o valor de energia mais baixa igual a $-3|J|$ (ver Fig. 2.6-a).

ii) Se J for negativo, então cada átomo tenderá a se acoplar antiferromagneticamente com seus vizinhos. No entanto, devido a geometria triangular, não existe a possibilidade onde todos os três momentos magnéticos estão alinhados antiparalelamente com ambos os seus vizinhos. Desta forma, para um ordenamento colinear com dois momentos de spin alinhados antiparalelamente com o terceiro (Fig. 2.6-b), a energia total será de $-|J|$, e podemos dizer que a “geometria está frustrando” o sistema.

No entanto, se não houver a restrição de que os momentos tenham apenas uma configuração magnética colinear, pode-se mostrar que a energia mais baixa possível é aquela obtida para um arranjo dos momentos magnéticos no qual estes apresentam um ângulo de 120° com cada vizinho (Fig. 2.6-c). Neste caso, a energia do sistema será de $-\frac{3}{2}|J|$, e, portanto, inferior ao valor obtido para o caso de uma solução colinear, e diz-se que o magnetismo não-colinear deve-se ao efeito de frustração geométrica. Ressaltamos que nesta dissertação apresentamos outros exemplos mais complexos, onde a frustração geométrica leva a configurações magnéticas não-colineares.

Outra condição que pode causar um ordenamento magnético não-colinear em nanoestruturas adsorvidas em superfícies é a competição das interações de troca ferromagnéticas e anti-ferromagnéticas entre diferentes átomos que compõe uma nanoestrutura ou entre estes átomos

e os do substrato. Tomemos como exemplo um dímero adsorvido sobre uma superfície ferromagnética, onde o acoplamento entre os momentos dos átomos do dímero é antiferromagnético e o acoplamento entre cada átomo do dímero e os átomos da superfície é ferromagnético. Neste caso, a configuração magnética do sistema pode ser não-colinear, onde a causa será a competição entre as interações de troca ferromagnéticas e antiferromagnéticas dos diferentes átomos, notando-se que neste exemplo não há frustração geométrica.

Capítulo 3

Resultados e Discussões

Neste capítulo apresentamos nossos resultados relacionados ao estudo de nanocurrais de Fe, Mn e Cr adsorvidos em uma superfície de Pt(111). Nos concentramos no estudo da estrutura eletrônica e das propriedades magnéticas destes sistemas, fazendo uma descrição do procedimento computacional empregado, e das geometrias consideradas nos diferentes sistemas. Inicialmente, fazemos uma breve descrição da estrutura eletrônica da Pt *bulk* e mostramos os resultados obtidos para a superfície de Pt(111). Finalmente expomos os cálculos da estrutura eletrônica de currais de Cr, Mn e Fe sobre a superfície de Pt(111), simulando sistemas fechados, de modo a investigarmos suas propriedades magnéticas e como o confinamento quântico altera estas propriedades. Os cálculos foram realizados utilizando o método RS-LMTO-ASA, o qual foi descrito anteriormente.

3.1 Pt *bulk* e Superfície de Pt(111)

No estudo da Pt *bulk*, a estrutura cristalina foi simulada por uma rede FCC (Cúbica de Face Centrada), composta por aproximadamente 7500 átomos e usamos o parâmetro de rede experimental da Pt (3.92Å).

Dentro do processo autoconsistente, utilizamos a LSDA para o termo de correlação e troca, e no método de recorrência usamos o parâmetro de corte igual a $LL=20$ e o terminador de Beer-Perttifer [58]. Tais procedimentos foram usados tanto para Pt *bulk* como para todos os

outros sistemas aqui estudados.

Na Fig. 3.1 apresentamos a densidade de estados local LDOS (*Local Density of States*) obtida para a Pt *bulk*. Como esperado, percebemos que as bandas majoritária e minoritárias estão igualmente ocupadas, caracterizando a Pt *bulk* como não magnética. No entanto, observa-se que a Pt *bulk* possui alta densidade no nível de Fermi. Desta forma, considerando o critério de Stoner [46, 47] podemos caracterizar este material como tendo uma alta susceptibilidade magnética.

No cálculo da superfície, inicialmente simulamos um sistema composto por 2 camadas de esferas vazias, as quais são denotadas por Vz(1) e Vz(2) e 4 camadas de Pt na direção [111], denotadas por Pt(S), Pt(S-1), Pt(S-2) e Pt(S-3). Geometricamente, cada sítio localizado em um mesmo plano na direção [111] é caracterizado por ter valores de $(x + y + z) = B.a$, onde B é uma constante e a é o parâmetro de rede. O plano adjacente a este é caracterizado por $(x + y + z) = (B + 1,0)a$. Dessa forma, teremos um sistema composto de 6 planos formados por esferas justapostas, sendo 2 planos superiores de esferas vazias e 4 planos inferiores de Pt, todos calculados de forma autoconsistente. Neste cálculo autoconsistente fixamos o valor do nível de Fermi no valor obtido para a Pt *bulk* e para os sítios que não sejam os dos 6 planos citados, tomamos os valores dos parâmetros de rede da Pt *bulk*. Uma representação pictórica deste arranjo é mostrada na Fig. 3.2.

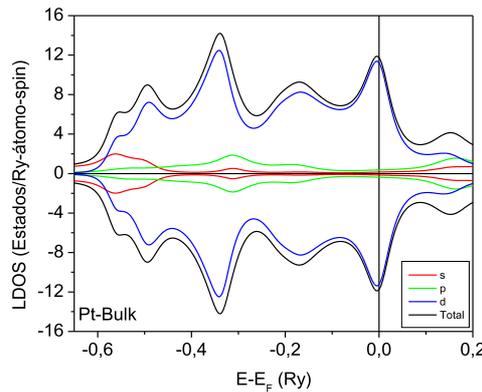


Figura 3.1: LDOS - Densidade de estados local para a Pt *bulk*.

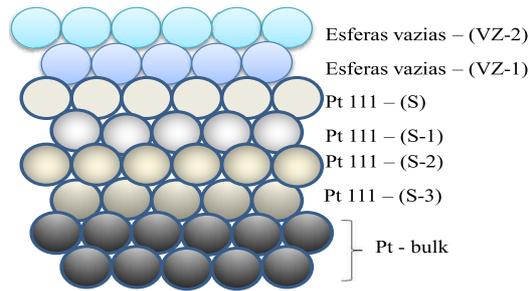


Figura 3.2: Representação esquemática da Pt(111).

As esferas vazias das camadas superiores tem como função simular corretamente o vácuo, de maneira a tratarmos adequadamente as transferências de cargas. Na Fig. 3.3 temos as LDOS para os sítios de Pt localizados nos planos que compõe a superfície de Pt(111), onde se observa a diferença entre a LDOS da superfície (Pt(S)) e as demais camadas, principalmente no que se relaciona ao alargamento da banda “ d ”. A partir da camada Pt(S-1) a LDOS mostra-se análoga a obtida para a Pt *bulk*. Para a camada Pt(S-3), as ocupações (s , p e d) e os parâmetros de potencial diferem bem pouco da Pt *bulk*.

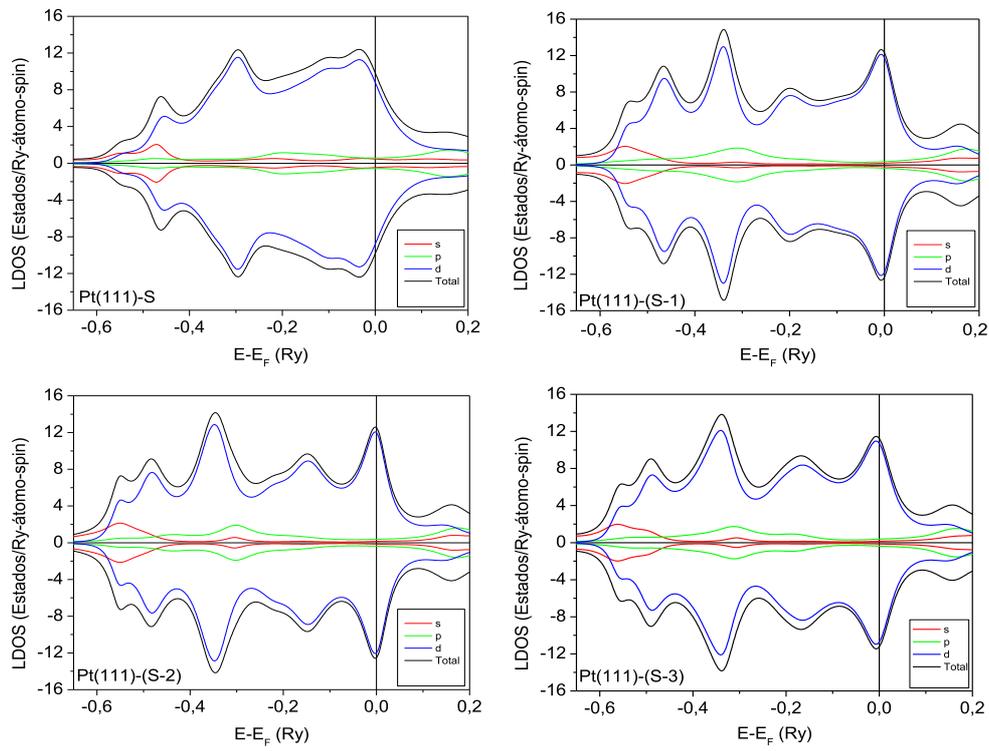


Figura 3.3: LDOS para as camadas S , $S - 1$, $S - 2$ e $S - 3$ da superfície de Pt(111).

3.2 Nanocurrais adsorvidos sobre a Pt(111)

3.2.1 Nanocurral de Fe, Mn e Cr com 12 átomos sobre a Pt(111)

Na Fig. 3.4 mostramos o sistema composto por 12 átomos de metal 3d (Cr, Mn e Fe) sobre a superfície de Pt(111).

Para simularmos estes sistemas, substituímos sucessivamente 12 esferas vazias do plano de esferas denotado por Vz(1) por átomos de Fe, Mn ou Cr, de modo a formar padrões hexagonais conforme mostra a Fig. 3.4.

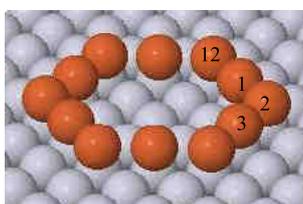


Figura 3.4: Curral com 12 átomos (Fe, Cr e Mn) adsorvido em Pt(111).

Nestes sistemas a distância entre os adátomos (átomos adsorvidos) é de 0,28nm, sendo o diâmetro maior do anel igual a 1nm.

Os cálculos destas nanoestruturas de Cr, Mn ou Fe foram realizados através do embebedimento destes aglomerados como uma perturbação à superfície de Pt(111). Os sítios de Cr, Mn ou Fe e os sítios de Pt (ou de esferas vazias) mais próximos do defeito foram recalculados autoconsistentemente, enquanto que para os sítios mais distantes mantivemos os parâmetros de potencial que foram obtidos no cálculo da superfície de Pt(111).

Para o caso do curral formado por átomos de Fe, encontramos a configuração ferromagnética mostrada na Fig. 3.5.

Para discutirmos o ordenamento magnético obtido, calculamos os parâmetros de troca J_{ij} entre os sítios de Fe, conforme apresentado na Fig. 3.6. Notamos que o acoplamento entre primeiros vizinhos é forte (3.3mRy) e ferromagnético ($J_{ij} > 0$). Entretanto, para segundos vizinhos em diante, estes valores oscilam em torno de zero, o que justifica a configuração ferromagnética.

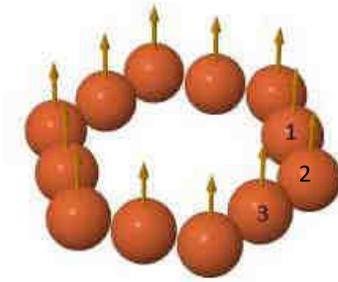


Figura 3.5: Configuração magnética para o curral com 12 átomos de Fe adsorvidos na Pt(111).

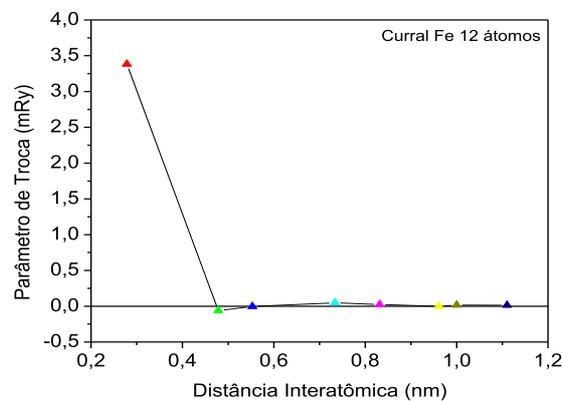


Figura 3.6: Parâmetro de troca (J_{ij}) entre os sítios de Fe como função da distância para o sistema da Fig. 3.5.

O momento magnético por átomo de Fe obtido em nossos cálculos foi de $3.52\mu_B$ para os átomos dos vértices do hexágono e $3.48\mu_B$ para os átomos localizados no centro dos lados. Para os momentos orbitais encontramos valores médios da ordem de $0.12\mu_B$. Além disso, calculamos as LDOS para cada átomo de Fe, sendo a do átomo denotado por 3 na Fig. 3.5 mostrada na Fig. 3.7.

Em nossos estudos relacionados aos currais com 12 átomos de Cr e Mn, a configuração magnética final alcançada é a ilustrada na Fig. 3.8, onde o ângulo entre os momentos magnéticos de spin de primeiros vizinhos é igual a 180° . Para estes currais de Mn e Cr com 12 átomos (Fig. 3.8), o estado fundamental é antiferromagnético, onde os valores calculados para os parâmetros J_{ij} são mais fortes e antiferromagnéticos entre primeiros vizinhos ($J_{12} = -3.8mRy$ para o curral de Mn e $J_{12} = -4.9mRy$ para o curral de Cr, para um cálculo partindo de uma configuração

ferromagnética) e uma menor interação de longo alcance que oscila entre acoplamentos ferromagnético e antiferromagnético, conforme mostrado nas Figs. 3.9 e 3.10, respectivamente.

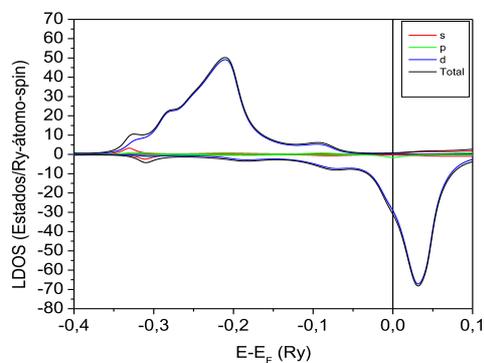


Figura 3.7: LDOS para o átomo denotado por 3 na Fig. 3.5 no curral com 12 átomos de Fe sobre a Pt(111).

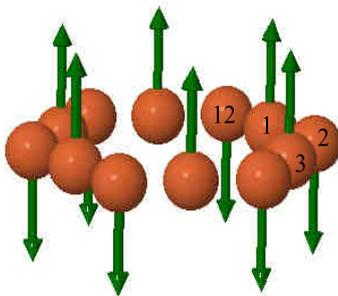


Figura 3.8: Ordenamento magnético para o curral de Cr e Mn sobre a superfície de Pt(111).

Os momentos magnéticos de spin calculados são em torno de $4.51\mu_B/\text{átomo}$ para o Mn e $4.15\mu_B/\text{átomo}$ para o Cr, enquanto que o momento orbital é de $0.01\mu_B/\text{átomo}$ de Mn e para o sistema composto por átomos de Cr, em torno de $0.03\mu_B/\text{átomo}$.

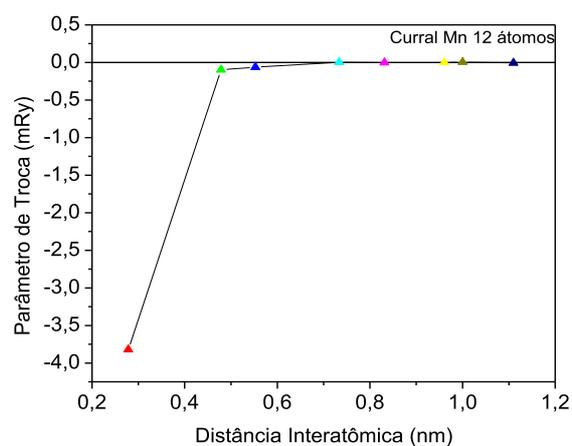


Figura 3.9: Parâmetro de troca (J_{ij}) em função da distância entre os sítios de Mn para o curral com 12 átomos sobre a Pt(111).

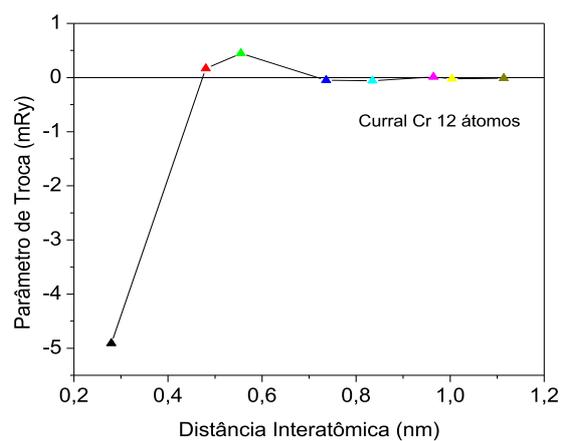


Figura 3.10: Parâmetro de troca (J_{ij}) em função da distância entre sítios de Cr para o curral de Cr com 12 átomos sobre a Pt(111).

Nas Figs. 3.11 e 3.12 apresentamos as LDOS do átomo denotado por 1 na Fig. 3.8 dos currais de Mn e Cr, respectivamente, sobre a Pt(111).

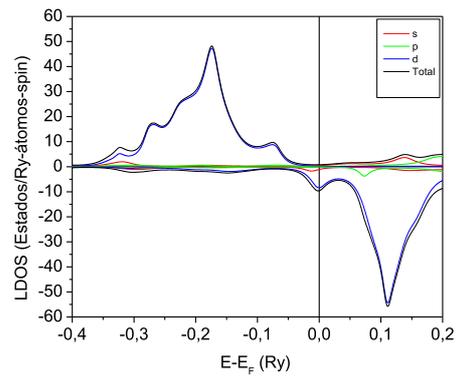


Figura 3.11: LDOS do átomo denotado por 1 na Fig. 3.8 do curral com 12 átomos de Mn sobre a Pt(111).

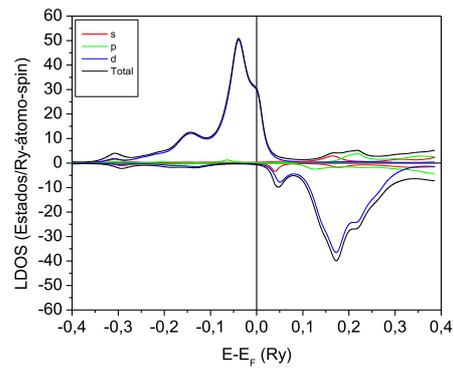


Figura 3.12: LDOS do átomo denotado por 1 na Fig. 3.8 do curral com átomos de Cr sobre a Pt(111).

3.2.2 Nanocurrais com 13 e 14 átomos de Mn sobre a Pt(111)

Nesta seção, apresentamos diferentes sistemas com 13 e 14 átomos de Mn sobre a Pt(111).

Com o objetivo de estudar os efeitos do confinamento quântico em um adátomo de Mn, realizamos cálculos para o sistema composto por um adátomo no centro de um curral de Mn com 12 átomos. Na Fig. 3.13, ilustramos o sistema descrito, onde os números 1, 2 e 3 denotam os sítios de Mn inequivalentes.

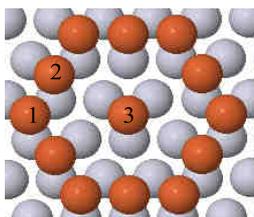


Figura 3.13: Curral com 13 átomos de Mn sobre a Pt(111).

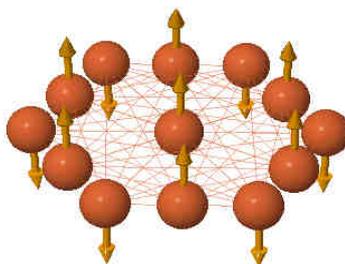


Figura 3.14: Ordenamento magnético para o sistema com 13 átomos de Mn sobre a Pt(111).

O ordenamento magnético obtido para este sistema é ilustrado na Fig. 3.14. Esta configuração magnética colinear é decorrente da interação de troca de longo alcance entre o átomo central e os átomos localizados no anel, a qual alterna entre antiferromagnética ($J_{13} = -0.02mRy$) e ferromagnética ($J_{23} = +0.01mRy$).

Para investigar a influência do confinamento quântico nesta nanoestrutura, comparamos a LDOS de um adátomo isolado de Mn sobre a Pt(111) com a LDOS do átomo denotado por 3 localizado no centro do curral na Fig. 3.13. Como mostrado na Fig. 3.15, o alargamento do pico da LDOS para o caso do átomo no centro do curral, reflete o confinamento eletrônico na nanoestrutura, o qual é devido ao espalhamento dos elétrons nas bordas do curral. A pequena

modificação na estrutura eletrônica devido a este espalhamento resultou numa pequena diferença nos momentos magnéticos de spin, cujos valores são de $4.62\mu_B$ para o átomo no meio do anel, e para o adátomo isolado este valor é de $4.69\mu_B$.

Outro sistema estudado, também com 13 átomos de Mn, é o apresentado na Fig. 3.16, onde inserimos um átomo extra de Mn no interior de um anel com 12 átomos de Mn, sendo este primeiro vizinho de outros três átomos de Mn.

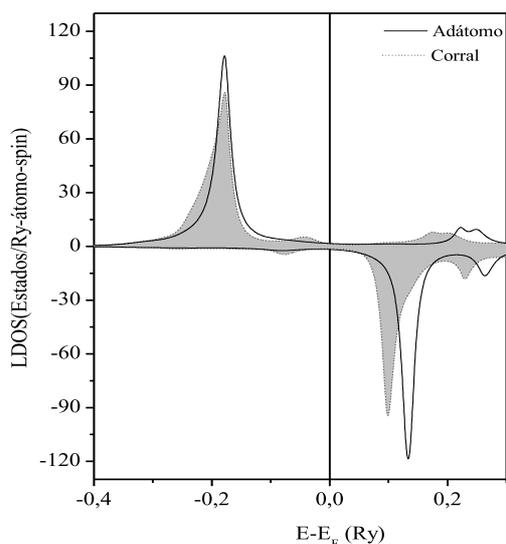


Figura 3.15: LDOS para o átomo de Mn central no sistema mostrado na Fig. 3.13 e para um adátomo isolado de Mn sobre a Pt(111).

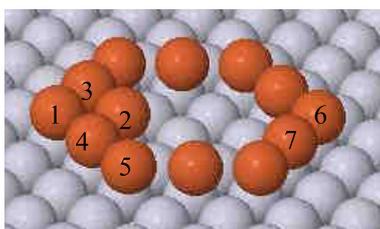


Figura 3.16: Sistema com 13 átomos de Mn sobre a Pt(111).

Para este sistema, a configuração magnética mais estável é não colinear, a qual está ilustrada na Fig. 3.17.

Esta configuração deve-se a frustração magnética decorrente da geometria triangular do sistema e da predominância de interação de troca antiferromagnética (AF) entre átomos primeiros vizinhos do curral, como pode ser observado na tabela 3.1. Para estas interações de troca entre átomos de Mn no aglomerado, nota-se que estas são mais fortes para átomos com um maior número de primeiros vizinhos. Por exemplo, os átomos denotados por 1 e 2 na Fig. 3.16 apresentam 3 primeiros vizinhos, e $J_{12} = -4.3mRy$, enquanto que os átomos denotados por 6 e 7 têm 2 primeiros vizinhos e $J_{67} = -3.8mRy$.

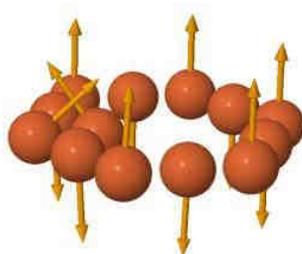


Figura 3.17: Configuração magnética para o curral com 13 átomos de Mn sobre a Pt(111).

Tabela 3.1: Interação de troca (J_{ij}) entre os pares de átomos (i-j) selecionados no curral com 13 átomos de Mn sobre a Pt(111) da Fig. 3.16.

Pares de átomos ($i-j$)	1-2	4-5	6-7
J_{ij} (mRy)	-4.3	-4.2	-3.8

Os ângulos formados entre os momentos magnéticos do átomo extra de Mn, denotado por 2 na Fig. 3.16, e o de seus outros três vizinhos podem ser visualizados na tabela 3.2. O momento magnético de spin deste átomo é aproximadamente perpendicular ao momento do átomo localizado no canto do anel (denotado por 1), e apresenta um ângulo de 143° com os momentos dos outros átomos vizinhos (denotados por 3 e 4). Os momentos destes átomos (3 e 4) são paralelos e a configuração magnética dos outros átomos no aglomerado é não-colinear com uma estrutura antiferromagnética levemente inclinada (ver tabela 3.2).

Os momentos magnéticos encontrados nesta nanoestrutura variaram entre $4.20\mu_B$ para o átomo denotado por 2 na Fig. 3.16, o qual conta com três primeiros vizinhos, e $4.54\mu_B$ para o átomo denotado por 6, localizado no canto do curral e contendo apenas 2 primeiros vizinhos.

Finalizando nossos resultados acerca deste sistema, apresentamos as LDOS dos átomos denotados por 1, 2 e 6 na Fig. 3.16. Note que as diferenças entre estas LDOS estão relacionadas às diferentes vizinhanças que cada um destes sítios possuem.

Tabela 3.2: Ângulos entre os momentos magnéticos de spin dos átomos do curral de Mn com 13 átomos sobre a Pt(111) ilustrado na Fig. 3.16.

Pares de átomos ($i-j$)	1-2	1-3	2-3	7-6
Valor de θ_{ij}	82°	143°	143°	154°

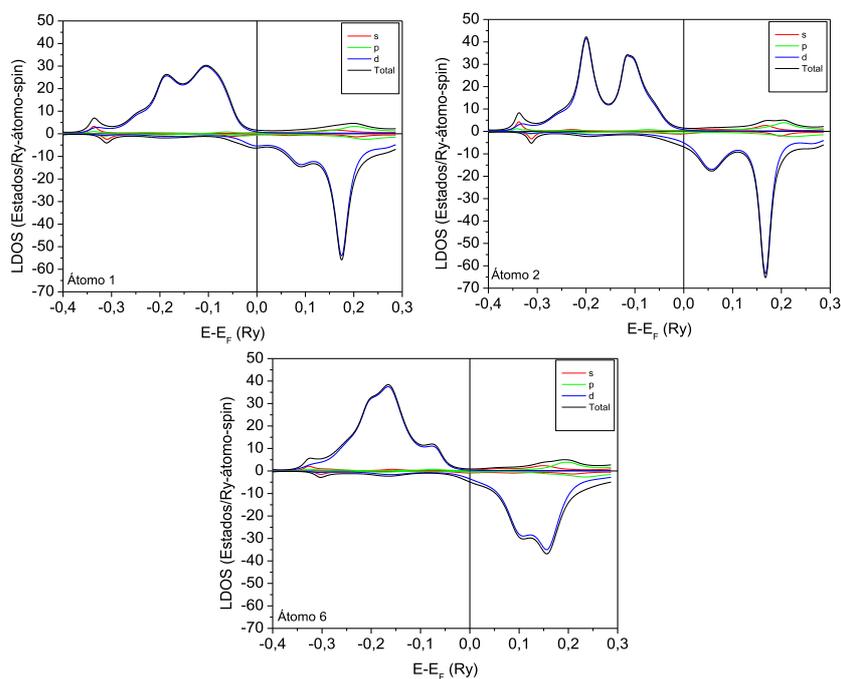


Figura 3.18: LDOS dos átomos denotados por 1, 2 e 6 na Fig. 3.16 no curral com 13 átomos de Mn sobre a Pt(111).

Na Fig. 3.19, apresentamos a configuração magnética obtida para o sistema com 14 átomos de Mn sobre a Pt(111). Este sistema foi construído a partir do curral de Mn com 12 átomos mais a inclusão de 2 átomos extras de Mn. A configuração magnética obtida é análoga ao do aglomerado com 13 átomos apresentado na Fig. 3.16.

Outro sistema estudado foi o curral com 14 átomos de Mn sobre a Pt(111), conforme geometria mostrada na Fig. 3.20, onde inserimos 2 átomos no interior de um curral de Mn com 12 átomos.

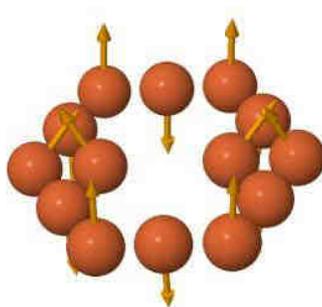


Figura 3.19: Configuração magnética para o curral com 14 átomos de Mn sobre a Pt(111).

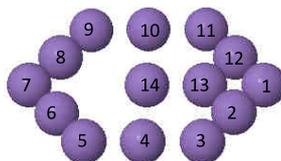


Figura 3.20: Sistema com 14 átomos de Mn sobre a Pt(111).

Para este sistema, a configuração magnética mais estável é aquela apresentada na Fig. 3.21, onde temos um arranjo não colinear.

Os ângulos θ_{ij} entre os momentos magnéticos dos diferentes sítios são mostrados na tabela 3.3.

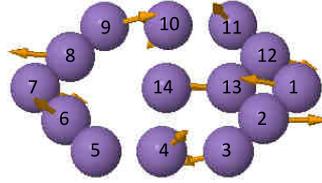


Figura 3.21: Ordenamento magnético para o curral com 14 átomos de Mn sobre a Pt(111).

Note-se que o momento magnético do átomo central (denotado por 14) e de seu primeiro vizinho (denotado por 13) são aproximadamente antiparalelos, enquanto que os momentos dos sítios denotados por 1 e 13 são aproximadamente paralelos, e estes momentos dos sítios 1 e 13 antiparalelos aos momentos dos sítios denotados por 2 e 12. Os momentos dos demais átomos do curral apresentam ângulos em torno de 150° com os momentos magnéticos de seus primeiros vizinhos.

Com o objetivo de discutir, de forma qualitativa, as causas para o ordenamento magnético obtido na tabela 3.3 e Fig. 3.21, mostramos na tabela 3.4 valores de J_{ij} entre pares de átomos selecionados, calculados a partir de uma configuração ferromagnética. Pela tabela 3.4, vemos que o acoplamento entre os primeiros vizinhos Mn localizados nos sítios denotados por 13 e 14 é bastante forte e antiferromagnético, enquanto que o acoplamento J_{ij} entre os átomos de Mn denotados por 1 e 13 é muito mais fraco, justificando o ordenamento verificado nestes sítios. Para os pares de primeiros vizinhos Mn ($i-j$); 1-2, 1-12, 2-13 e 12-13, os valores de J_{ij} são negativos e elevados, indicando a configuração aproximadamente antiferromagnética verificada. Para pares de átomos de Mn mais distantes, os valores de J_{ij} são bastante inferiores aos de primeiros vizinhos.

De forma análoga ao que foi apresentado para os sistemas anteriores, referente aos momentos magnéticos, obtivemos valores compreendidos entre $4.09\mu_B$ para o átomo denotado por 13, o qual possui quatro primeiros vizinhos, e $4.71\mu_B$ para o átomo denotado por 14, tendo este somente um primeiro vizinho Mn. Os valores dos momentos orbitais ficaram em torno de $0.01\mu_B$.

Complementando nossos resultados relacionados a este sistema, apresentamos na Fig. 3.22

Tabela 3.3: Ângulos θ_{ij} entre os momentos de spin dos átomos de Mn no curral com 14 átomos de Mn sobre a Pt(111). Os índices ij denotam as posições dos sítios na estrutura da Fig. 3.20.

i/j	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
1	0	158°	57°	88°	122°	37°	168°	14°	123°	93°	46°	172°	17°	153°
2	158°	0	145°	70°	80°	121°	34°	172°	35°	109°	112°	30°	175°	5°
3	57°	145°	0	145°	66°	94°	112°	42°	180°	36°	103°	116°	40°	151°
4	88°	70°	145°	0	149°	51°	103°	102°	35°	179°	42°	100°	105°	65°
5	122°	80°	66°	149°	0	159°	46°	108°	115°	29°	169°	50°	106°	85°
6	37°	121°	94°	51°	159°	0	154°	51°	86°	130°	9°	151°	54°	116°
7	168°	34°	112°	103°	46°	154°	0	154°	69°	75°	145°	4°	152°	39°
8	14°	172°	42°	102°	108°	51°	154°	0	137°	79°	61°	158°	2°	167°
9	123°	35°	180°	35°	115°	86°	69°	137°	0	144°	77°	65°	140°	30°
10	93°	109°	36°	179°	29°	130°	75°	79°	144°	0	139°	79°	76°	114°
11	46°	112°	103°	42°	169°	9°	145°	61°	77°	139°	0	142°	63°	106°
12	172°	30°	116°	100°	50°	151°	4°	158°	65°	79°	142°	0	155°	35°
13	17°	175°	40°	105°	106°	54°	152°	2°	140°	76°	63°	155°	0	169°
14	153°	5°	151°	65°	85°	116°	39°	167°	30°	114°	106°	35°	169°	0

Tabela 3.4: Interações de troca J_{ij} entre pares de átomos de Mn selecionados no curral com 14 átomos de Mn sobre a Pt(111) mostrado na Fig. 3.21.

Pares de átomos ($i-j$)	1-2	1-13	12-13	12-14	13-14	7-14	6-7	4-5
J_{ij} (mRy)	-1.9	-0.2	-2.1	-0.1	-2.8	-0.01	0.1	-1.9

as LDOS dos átomos denotados por 7, 13 e 14 na Fig. 3.20. Note-se que a LDOS da banda majoritária do átomo 14 é estreita devido a menor hibridização, uma vez que este sítio possui apenas 1 primeiro vizinho Mn. Já o átomo denotado por 13, com 4 primeiros vizinhos Mn, apresenta a banda majoritária da LDOS bem mais alargada, dada a maior hibridização.

Na Fig. 3.23 mostramos outro sistema estudado com 13 átomos de Mn sobre a Pt(111), onde temos o curral com 12 átomos de Mn e adicionamos mais um adátomo de Mn externamente ao curral. Para este sistema, realizamos cálculos colineares e não colineares e obtivemos como configuração magnética mais estável aquela representada pela Fig. 3.24.

Os ângulos θ_{ij} entre o momento magnético do átomo de Mn externo (denotado por 2 na Fig. 3.23) e seus dois vizinhos mais próximos são mostrados na tabela 3.5. Os momentos magnéticos entre estes átomos (denotados por 1 e 4) são aproximadamente perpendiculares ($(\theta_{1-4}) = 95^\circ$) e os átomos restantes do anel tem uma configuração aproximadamente antiferromagnética, com ângulos entre primeiros vizinhos em torno de 170° .

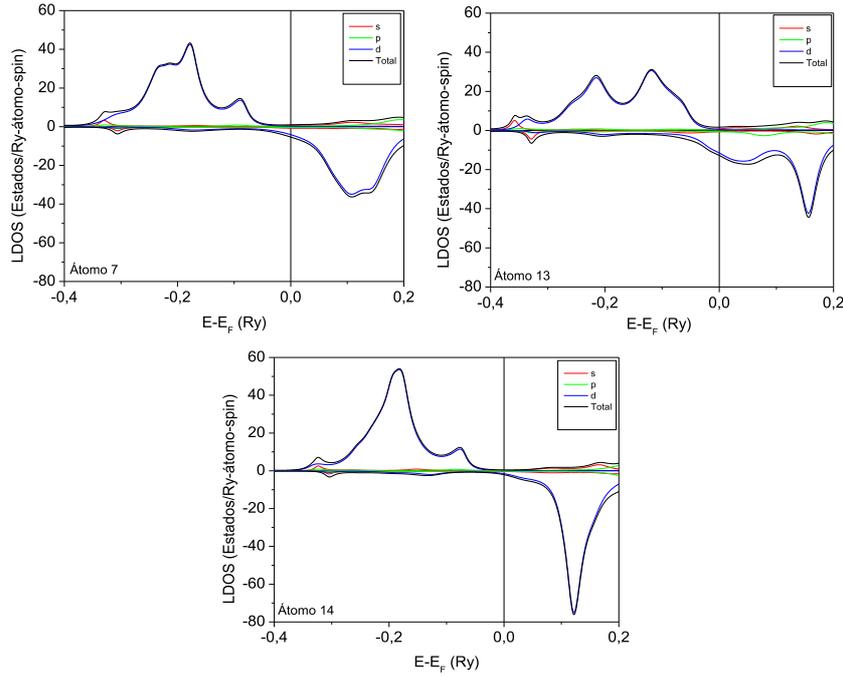


Figura 3.22: LDOS dos átomos de Mn denotados por 7, 13 e 14 na Fig. 3.20 no curral com 14 átomos de Mn sobre a Pt(111).

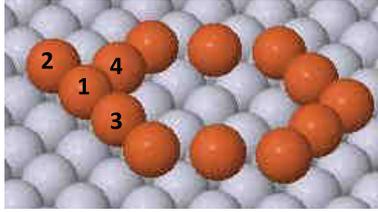


Figura 3.23: Sistema com 13 átomos de Mn sobre a Pt(111).

Referente aos momentos de spin, encontramos valores compreendidos entre $4.36\mu_B$ para o átomo denotado por 1 na Fig. 3.23, o qual possui três primeiros vizinhos Mn, e $4.61\mu_B$ para o átomo externo, denotado por 2, o qual conta com apenas dois vizinhos Mn mais próximos. Os momentos orbitais apresentam valores bastante pequenos, compreendidos entre $0.01\mu_B$ e $0.02\mu_B$. Para complementar a descrição deste sistema, mostramos na Fig. 3.25 as LDOS dos átomos denotados por 1, 2 e 4 na Fig. 3.23.

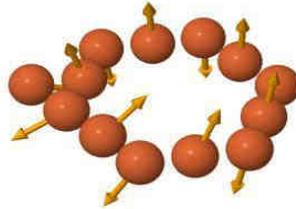


Figura 3.24: Ordenamento magnético para o curral de Mn com 13 átomos sobre a Pt(111).

Tabela 3.5: Ângulos entre os momentos de spin dos átomos do curral de Mn com 13 átomos mostrado na Fig. 3.23.

Pares de átomos ($i-j$)	1-4	2-4	1-2
Valor de θ_{ij}	95°	135°	129°

Comparando, por exemplo, as LDOS dos átomos denotados por 4 e 2, verificamos que o átomo 4 apresenta a banda majoritária mais alargada, caracterizando uma maior hibridização, devido este apresentar um maior número de vizinhos em relação ao átomo externo (2).

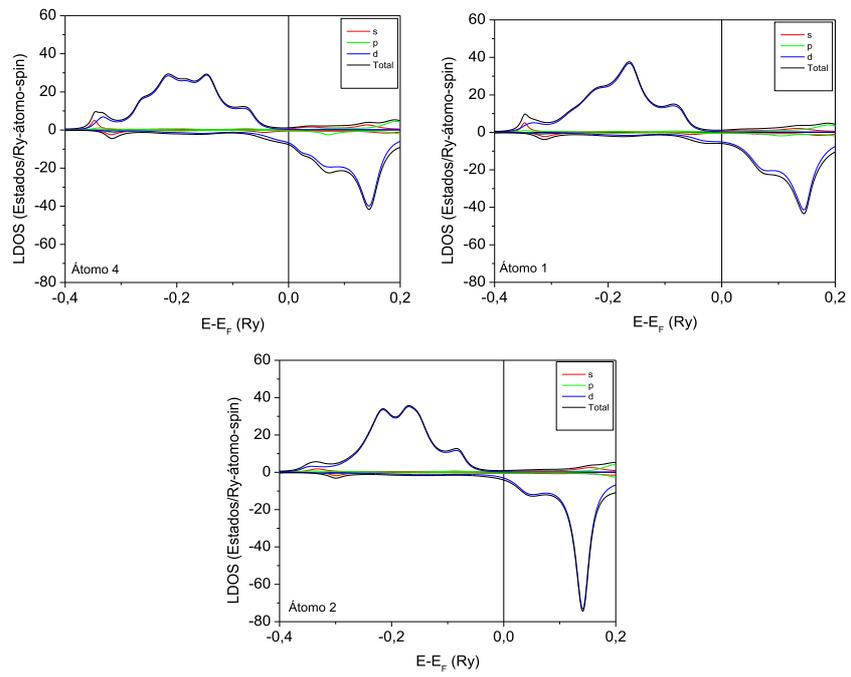


Figura 3.25: LDOS para os átomos de Mn denotados por 1, 2 e 4 na Fig. 3.23 no curral com 13 átomos de Mn com adátomo externo sobre a Pt(111).

3.2.3 Discos de Cr e Mn com 19 átomos sobre a Pt(111)

Na Fig. 3.26 mostramos o sistema estudado com 19 átomos de Cr ou Mn formando um disco hexagonal de diâmetro de 1,1nm.

Devido a estrutura triangular do substrato Pt(111) e o acoplamento antiferromagnético entre primeiros vizinhos Mn ou Cr, estes aglomerados mostram um ordenamento não colinear (ver Figs. 3.27 e 3.28).

Esta estrutura exhibe diferentes números de primeiros vizinhos para diferentes sítios atômicos. A exemplo, para o átomo central (denotado por 3 na Fig. 3.26) possui 6 primeiros vizinhos Mn (ou Cr), o átomo denotado por 8, 4 primeiros vizinhos Mn (ou Cr), enquanto que o átomo denotado por 15, 3 primeiros vizinhos Mn (ou Cr).

Desta forma, como esperado, os momentos de spin variam com o número de vizinhos do dado sítio, onde calculamos valores variando entre $3.97\mu_B$ (para o átomo central) até $4.46\mu_B$ (para o átomo denotado por 15 na Fig. 3.26) para o sistema composto por átomos de Mn. Enquanto que para o sistema composto por átomos de Cr estes valores variaram entre $3.21\mu_B$ até $3.84\mu_B$ para os mesmos sítios. Análogo aos sistemas anteriores, os momentos orbitais apresentam valores compreendidos entre $0.003\mu_B$ e $0.01\mu_B$ para o disco de Mn enquanto que para o disco de Cr estes valores são em torno de $0.02\mu_B$.

É interessante observar que em ambos os sistemas (Cr e Mn), os ângulos entre os momentos magnéticos de 3 átomos vizinhos são em torno de 120° , conforme mostramos nas tabelas 3.6 e 3.7.

As LDOS para os diferentes sítios destes sistemas vêm auxiliar a discussão dos valores de momentos de spin calculados, e estas são apresentadas nas Figs. 3.29 e 3.30 para o disco de Mn e Cr, respectivamente, para os sítios selecionados 3, 8 e 15 conforme notação da Fig. 3.26.

No caso do disco hexagonal de Mn, observamos que os diferentes sítios mostram a banda majoritária da LDOS quase completamente preenchida, enquanto que para as bandas minoritárias da LDOS o átomo central (denotado por 3) mostra uma maior ocupação da banda minoritária, levando a um menor valor de momento magnético de spin, se comparado aos outros sítios do disco de Mn.

Com relação ao disco de Cr, verificamos que as bandas majoritárias são parcialmente preenchidas, tendo-se que os sítios com menor número de vizinhos (*e.g.*, sítio 15 da Fig. 3.26) apresentam

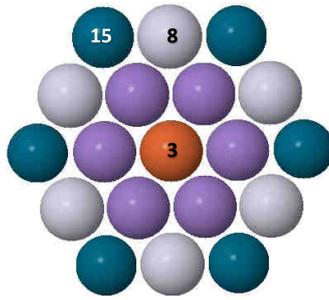


Figura 3.26: Disco hexagonal de Mn (ou Cr) com 19 átomos sobre a Pt(111).

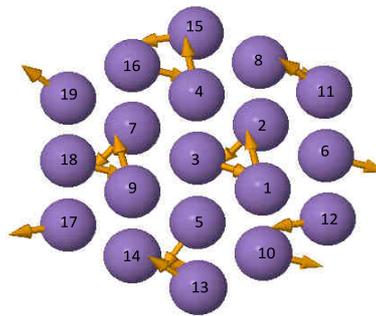


Figura 3.27: Ordenamento magnético para o disco hexagonal de Mn com 19 átomos sobre a Pt(111).

a banda majoritária mais estreita, devido a menor hibridização, levando a uma maior ocupação. Já para as bandas minoritárias, observamos que o sítio com maior número de vizinhos (*e.g.*, sítio central denotado por 3 na Fig. 3.26) apresenta maior ocupação e conseqüentemente um menor momento magnético de spin.

Tabela 3.6: Ângulos entre momentos para átomos (i,j) numerados no aglomerado mostrado na Fig. 3.27 para o disco com 19 átomos de Mn sobre a Pt(111).

Disco de Mn com 19 átomos			
i/j	1	2	3
1	0	119°	121°
2	119°	0	120°
3	121°	120°	0

Tabela 3.7: Ângulos entre momentos para átomos (i,j) numerados no aglomerado mostrado na Fig. 3.26 para o disco com 19 átomos de Cr sobre a Pt(111).

Disco de Cr com 19 átomos			
i/j	1	2	3
1	0	110°	125°
2	110°	0	125°
3	125°	125°	0

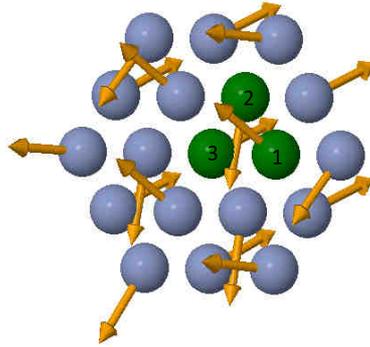


Figura 3.28: Ordenamento magnético para o disco hexagonal de Cr com 19 átomos sobre a Pt(111).

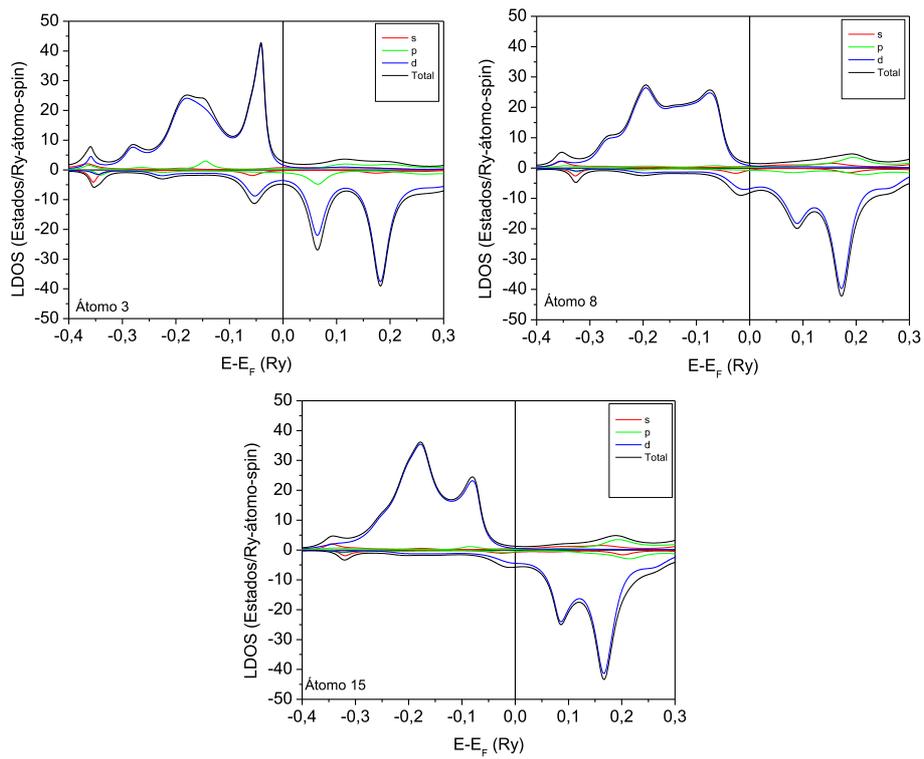


Figura 3.29: LDOS para os átomos de Mn denotados por 3, 8 e 15 na Fig. 3.26.

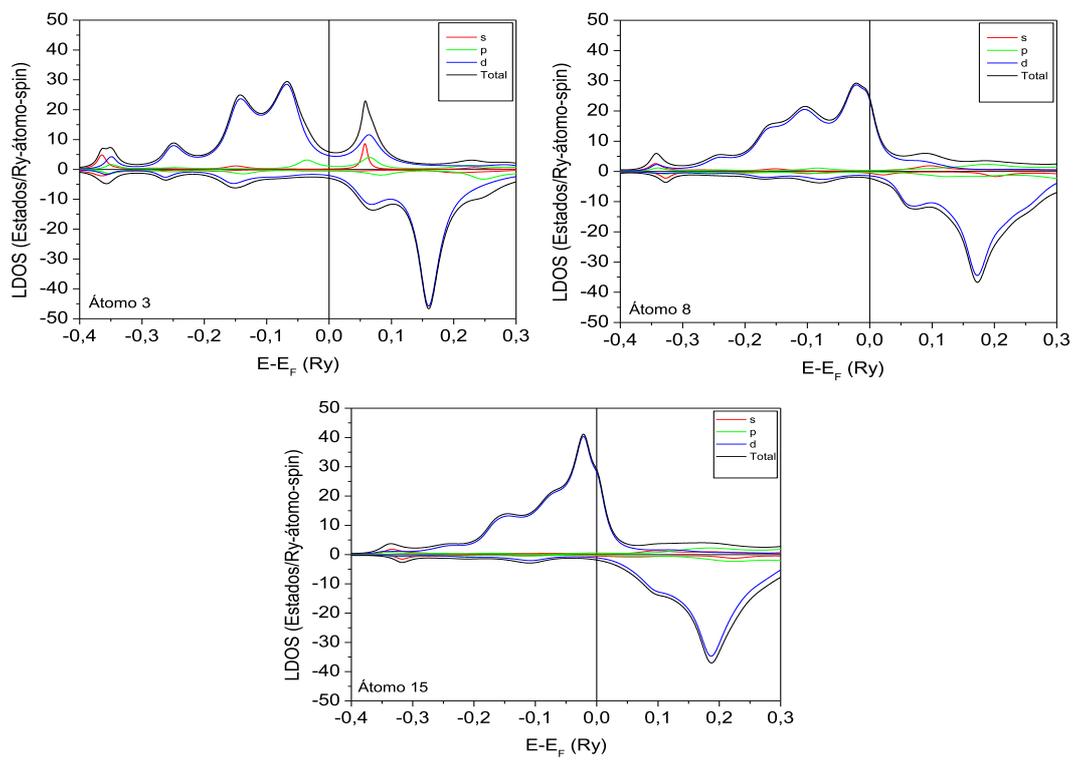


Figura 3.30: LDOS para os átomos de Cr denotados por 3, 8 e 15 na Fig. 3.26.

3.2.4 Nanocurral de parede dupla de Mn sobre a Pt(111)

Na Fig. 3.31 mostramos o sistema estudado com 18 átomos de Mn formando um curral de parede dupla. Como esperado, este aglomerado exibe um ordenamento magnético não colinear devido a frustração geométrica.

Os momentos de spin para cada sítio de Mn não equivalente, para o arranjo ferromagnético, são dados na Fig. 3.31 e as orientações das 6 subredes obtidas para os átomos no aglomerado são mostradas na tabela 3.8, sendo os átomos denotados de acordo com o esquema da Fig. 3.32

Os momentos magnéticos dos átomos externos são aproximadamente perpendiculares aos momentos magnéticos de seus primeiros vizinhos localizado na parede interna e os átomos remanescentes do anel têm um perfil antiferromagnético inclinado com ângulos entre primeiros vizinhos em torno de 150° . Os ângulos entre primeiros vizinhos no anel interno são em torno de 160° .

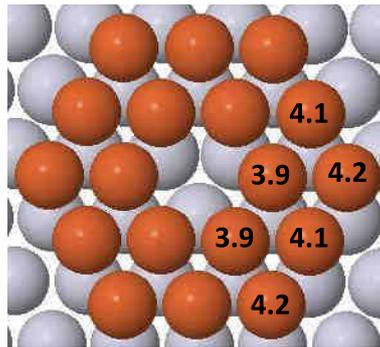


Figura 3.31: Curral de parede dupla com 18 átomos de Mn sobre a Pt(111).

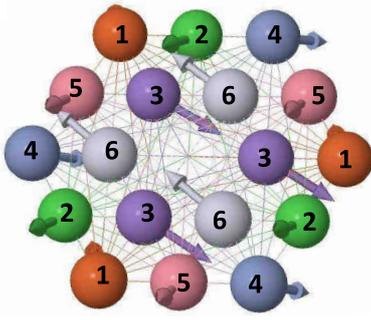


Figura 3.32: Configuração magnética do sistema de parede dupla com 18 átomos de Mn sobre a Pt(111).

Tabela 3.8: Ângulos entre os momentos de spins para os átomos de Mn no aglomerado mostrado na Fig. 3.32 para o curral de parede dupla com 18 átomos de Mn sobre a Pt(111).

Parede dupla com 18 átomos						
i/j	1	2	3	4	5	6
1	0	145°	112°	57°	153°	52°
2	145°	0	104°	154°	10°	96°
3	112°	104°	0	53°	97°	162°
4	57°	154°	53°	0	148°	110°
5	153°	10°	97°	148°	0	103°
6	52°	96°	162°	110°	103°	0

3.2.5 Curral com 18 átomos de Mn sobre a Pt(111)

Na Fig. 3.33 mostramos o último sistema estudado cujo arranjo geométrico é composto por 6 triângulos de cantos compartilhados denotados por A_i ; B_i ; C_i .

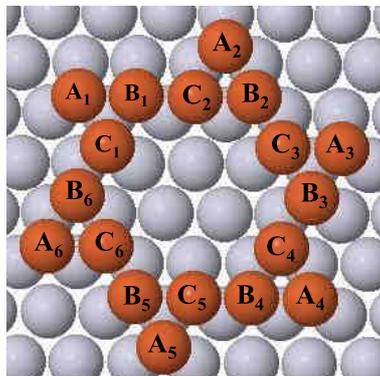


Figura 3.33: Curral de Mn sobre a Pt(111), composto por 6 triângulos de cantos compartilhados A_i , B_i e C_i .

Para este sistema, as interações de troca (J_{ij}) entre os primeiros vizinhos Mn que compõem cada triângulo (A_i , B_i , C_i) são fortes e antiferromagnéticas, e os valores de J_{ij} entre primeiros vizinhos Mn localizados em diferentes triângulos (A_i , B_i , C_i) são também negativos, mas de menor módulo como mostra a tabela 3.9

Tabela 3.9: Interações de troca (J_{ij}) entre os pares de átomos de Mn i - j selecionados no curral com 18 átomos de Mn sobre a Pt(111), segundo notação para i e j da Fig. 3.33.

Pares de átomos i - j	B_6 - C_1	A_1 - C_1	B_1 - C_1	A_1 - B_1
J_{ij} (mRy)	-0.8	-3.1	-1.0	-1.7

Para esta geometria (Fig. 3.33) encontramos diferentes configurações magnéticas como mínimo local de energia que são estáveis ou metaestáveis, e as diferenças em energia entre estas estruturas magnéticas são da ordem de poucos meV/átomo. Nas Figs. 3.34, 3.35 e 3.36 apresentamos as diferentes configurações magnéticas obtidas, onde a estrutura não planar (Fig. 3.36) tem a

menor energia. Em todos os casos as estruturas magnéticas apresentam três subredes, mostradas por diferentes cores nas Fig. 3.34, 3.35 e 3.36, observando que sítios de Mn primeiros vizinhos não têm a mesma cor. Também verificamos que para cada estrutura magnética a soma dos três ângulos entre os momentos dos Mn em cada triângulo (A_i , B_i e C_i) é sempre igual a 360° .

É oportuno também observar a presença de um padrão de vórtice no sentido horário, formado pela mudança na direção dos spins dos átomos denotados por C_1, C_2, C_3, C_4, C_5 e C_6 , ocorrendo de forma análoga, porém com inversão de sentido, para os átomos denotados por B_1, B_2, B_3, B_4, B_5 e B_6 . Com relação aos momentos de spins, encontramos valores compreendidos entre $4.31\mu_B$ e $4.55\mu_B$. Além disso, calculamos os momentos orbitais, onde encontramos valores em torno de $0.01\mu_B$.

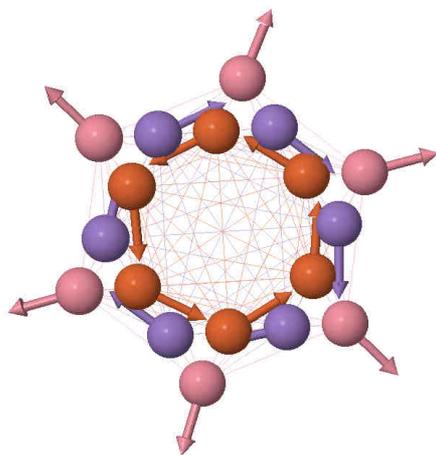


Figura 3.34: Configuração magnética metaestável obtida no curral com 18 átomos de Mn sobre a Pt(111).

Para a configuração mostrada na Fig. 3.34, os momentos magnéticos dos átomos primeiros vizinhos Mn no anel de 12 átomos são quase antiparalelos (170°) para átomos de Mn em diferentes triângulos (B_i e C_j), e aproximadamente 110° para átomos de Mn localizados no mesmo triângulo (B_i e C_i). Os ângulos entre os momentos magnéticos de cada átomo extra fora do anel (A_i) e seus dois primeiros vizinhos Mn (B_i e C_i) são em torno de 120° e 130° , respectivamente.

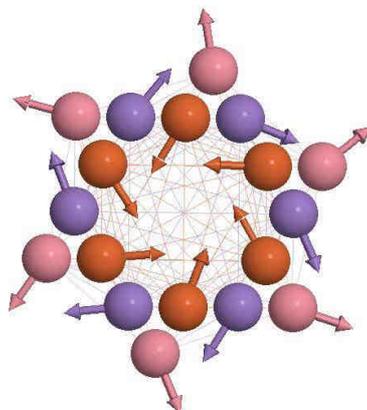


Figura 3.35: Configuração magnética metaestável obtida no curral com 18 átomos de Mn sobre a Pt(111).

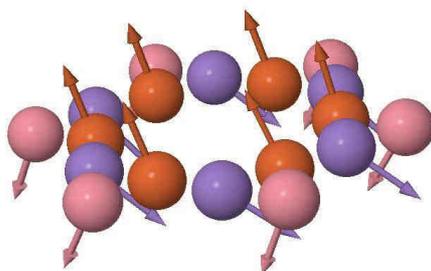


Figura 3.36: Configuração magnética metaestável obtida no curral de 18 átomos de Mn sobre a Pt(111).

A estrutura magnética apresentada na Fig. 3.35 é quase planar e pode ser descrita como um vórtice Z_2 [27], onde o padrão de vórtice corresponde a uma configuração com momentos magnéticos realizando uma rotação de 2π em torno do centro do vórtice.

Para a configuração magnética exibida na Fig. 3.36, os ângulos entre os momentos magnéticos dos primeiros vizinhos Mn B_i e C_j são em torno de 140° e os ângulos entre os momentos magnéticos de cada átomo de Mn rotulado por A_i e seus dois vizinhos próximos (B_i e C_i) são em torno de 80° e 140° , respectivamente.

Capítulo 4

Conclusões

Neste trabalho apresentamos predições teóricas das configurações magnéticas de diferentes currais de Fe, Cr e Mn, com $\sim 1nm$ de diâmetro, adsorvidos sobre a superfície de Pt(111), usando o método de primeiros princípios RS-LMTO-ASA, o qual é apropriado para tratar o magnetismo não-colinear.

Para o caso do Fe consideramos somente o nanocurral com 12 átomos sobre a Pt(111), onde obtivemos um ordenamento magnético ferromagnético. Os valores calculados para o parâmetro de troca (J_{ij}) entre átomos de Fe indicam uma interação forte e ferromagnética entre primeiros vizinhos ($J_{ij} = 3.3mRy$) e entre pares mais distantes há uma menor interação que oscila entre acoplamentos ferromagnéticos e antiferromagnéticos. Referente ao momento magnético nos sítios de Fe, calculamos que os momentos de spin são elevados ($\sim 3.52\mu_B/\text{átomo}$), comparados ao momento magnético do Fe *bulk* e o momento orbital é da ordem de $\sim 0.11\mu_B/\text{átomo}$.

Verificamos para os aglomerados de Cr e Mn sobre a Pt(111) que os momentos magnéticos nos átomos de Cr e Mn dependem do número de primeiros vizinhos, onde quanto menor este valor, maior é o momento magnético. Para os aglomerados de Cr sobre a Pt(111) obtivemos valores de momento magnético de spin variando entre $4.13\mu_B/\text{átomo}$ (sítio com 2 primeiros vizinhos Cr) a $3.23\mu_B/\text{átomo}$ (sítio com 6 primeiros vizinhos Cr). Referente aos aglomerados de Mn sobre a Pt(111) calculamos valores para os momentos magnéticos variando de $4.62\mu_B/\text{átomo}$, para o átomo de Mn no centro do curral com 12 átomos (sem nenhum primeiro vizinho Mn), até $3.97\mu_B/\text{átomo}$, para o átomo no centro do disco hexagonal de Mn com 19 átomos (sítio com 6 primeiros vizinhos Mn). Para todos os sistemas considerados neste estudo, encontramos que os

momentos orbitais para os átomos de Mn e Cr são pequenos, não superiores a $0.05\mu_B/\text{átomo}$ e $0.03\mu_B/\text{átomo}$, respectivamente. Nos sistemas estudados o momento induzido na Pt é em torno de $0.11\mu_B/\text{átomo}$.

Nossos cálculos para os aglomerados de Cr e Mn sobre a Pt(111) foram acompanhados por comparações com valores calculados para as interações de troca. Mostramos que as interações de troca variam para diferentes pares de átomos nos aglomerados, como resultado das diferentes estruturas locais. Os valores dos acoplamentos de troca (J_{ij}) são mais fortes e antiferromagnéticos entre primeiros vizinhos Mn ou Cr, com uma menor interação de longo alcance que oscila entre acoplamentos ferromagnéticos e antiferromagnéticos. Este comportamento leva a uma configuração antiferromagnética colinear, quando a frustração geométrica é evitada, e singulares ordenamentos não-colineares para os currais de Mn e Cr sobre a Pt(111) em uma geometria frustrada.

Em particular, o curral de Mn composto por seis triângulos, cujos cantos são partilhados, mostra uma nova percepção de estruturas magnéticas em nanomagnetos, apresentando uma configuração magnética bastante complexa, a qual pode ser descrita por estruturas topológicas, tais como Skyrmion, em analogia a vórtices Z_2 .

Esperamos que o presente trabalho motive outros estudos sobre nanomateriais topológicos para novos dispositivos de spin.

Apêndice A

Formalismo LMTO-ASA

A.1 Introdução

O formalismo LMTO foi formulado por Andersen *et al.*, [40, 53] e desenvolvido inicialmente na chamada base canônica. Posteriormente, mostraram que o LMTO pode ser escrito em função de outras bases, *e.g.*, base ortogonal e base mais localizada, ou *Tight Binding* (TB). Dessa forma, a base a ser escolhida tem dependência direta com o problema relacionado. Especificamente, para o desenvolvimento do RS-LMTO-ASA as bases mais adequadas são a base ortogonal e a base mais localizada, (TB), pois a primeira utiliza-se das propriedades de ortogonalidade das funções de onda, enquanto que na segunda as interações entre sítios vizinhos possuem o menor alcance possível.

Neste apêndice, focamos nossa atenção no que está relacionado às especificidades das bases ortogonal e TB. Os detalhes relativos às mudanças para uma base genérica e a formulação detalhada da base canônica não serão tratados aqui, podendo ser encontrados na literatura [40, 53].

A.2 O problema de autovalores

Dentro do formalismo LMTO-ASA, a resolução da equação tipo-Schrödinger para um cristal (ou equação de Kohn-Sham), consiste em escrever a função de onda ψ_j como uma expansão em termos de um conjunto de funções de base $|\chi_i\rangle$, as quais independem da energia:

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

onde nesta equação, $\mu_{i,j}$ 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 equação 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:

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

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

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 adota-se 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:

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

Após estes comentários e a apresentação das aproximações a serem utilizadas no desenvolvimento do LMTO, estamos aptos a dar prosseguimento neste apêndice, determinando o conjunto de funções de base.

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

No formalismo LMTO-ASA escolhemos as funções de base “ χ_i ”, de forma que as matrizes Hamiltoniana “ \hat{H}_{ji} ” e sobreposição “ O ”, Eqs.(A.3) e (A.4) respectivamente, gerem um conjunto mínimo de funções de base que possa descrever satisfatoriamente o sistema. Especificamente para metais de transição, os quais é 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 . Após fazermos isso, tomamos um potencial que seja esfericamente simétrico no interior dessa esfera e constante fora dela. Este tipo de potencial é conhecido na literatura por potencial *muffin-tin*. Na Fig. A.1 mostramos um potencial real em (a) e um potencial *muffin-tin* em (b).

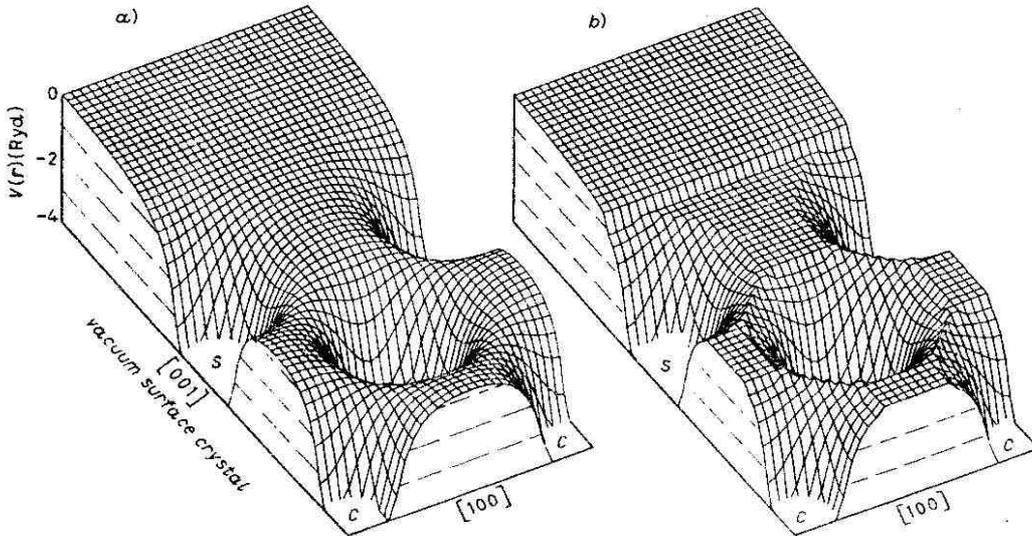


Figura A.1: Representação dos potenciais (a) real e (b) *muffin-tin*. [40].

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 , i.e., 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:

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

sendo $\vec{r}_R = \vec{r} - \vec{R}$ 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 comentado 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 capazes 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. Substituímos 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* é definido pela função $K_{RL}(r_R)$ (ver Eq.(A.6)) e pode ser substituído pela seguinte forma:

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

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

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

Tendo em vista que esta função tem como objetivo estabelecer o comportamento das funções de base canônica χ_{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, “ χ_{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 derivabilidade no contorno esférico. Tal procedimento, realizado mediante auxílio da função envelope, é conhecido na literatura por *augment*. Para realizarmos tal procedimento, deveremos seguir alguns passos. O primeiro deles, é 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:

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

para $r > s$ e com as funções $J_{R'L'}^0(\vec{r}_{R'})$ sendo nulas fora das esferas R' e no interior destas esferas são dadas por:

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

Na expressão (A.9), os coeficientes $S_{R'L',RL}^0$ são dependentes da distância entre os sítios \vec{R} e \vec{R}' , e se anulam para $R' = R$. S^0 é uma matriz 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:

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

Após fazermos todos estes procedimentos, deveremos escrever a função envelope estando associada ao sítio R em todo o espaço, a qual será denotada por K_{RL}^∞ , 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

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

Deveremos notar que k_{RL} e $j_{R'L'}^0$ são funções definidas como sendo nulas fora das esferas nas quais estão centradas.

É conveniente expressarmos a função envelope na notação de *Dirac*, as quais tomam a seguinte forma:

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

Nesta equação, os termos representados por $|K\rangle$, $|K\rangle^\infty$ 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}^∞ , damos continuidade ao processo de “*augment*” mediante à substituição de parte desta função no interior das esferas, por funções que têm relação com 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, deveremos ainda adotar alguns procedimentos, dentre os quais, 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 $\varphi_{RL}(r, E)$. Após isto, deveremos tomar 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:

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

e

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

fazendo $E = E_\nu$

Após fazermos isto, podemos escrever a base, a qual independe 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 φ_{RL} e $\dot{\varphi}_{RL}$, estão relacionadas à esfera centrada em R e o índice “ ∞ ” significa que a função se estende em todo o espaço.

Escrevendo as Eqs.(A.19), (A.20) e (A.21) em notação de *Dirac*, teremos:

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

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 caiam uma sobre a outra no contorno esférico em $r = s$ [57].

Para os valores de h^0 e o^0 , obtem-se:

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

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 Δ^0 na equação para h^0 (Eq.(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 $|\dot{\varphi}\rangle$ [40], 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 salientar, 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 resolução permite-nos encontrar os seus autovalores, em particular os da base canônica.

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 [40] 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 é dada por:

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

Desta forma 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 , dada por:

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

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 na base genérica, são dados como segue:

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

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 suficientemente boas 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 dependência com o parâmetro de mistura Q^G , cujos valores foram calculados por Andersen e Jepsen [40, 53], 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:

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

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

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

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

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 Eqs. (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 [40] 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 , Δ 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:

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

e 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 $|\varphi(E, r)\rangle$, realizada até primeira ordem em energia, expandida em torno de um dado valor de energia E_ν .

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

Para realizarmos cálculos no espaço direto, tanto as bases *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 resultando em 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 torna necessária a inclusão dos termos de segunda em $(E - E_\nu)$. 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{Q} , \bar{C} , $\bar{\Delta}$ e \bar{S} , dados por:

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

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

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

Podemos escrever os parâmetros da base mais localizada (ou de uma base genérica) em termos dos parâmetros da base ortogonal (C , Δ 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

Neste apêndice, descrevemos de forma sucinta o método de recorrência e o terminador de Beer-Pettifor, os quais são usados no método RS-LMTO-ASA.

Ao descrevermos o formalismo LMTO-ASA no apêndice anterior (ver apêndice A), vimos que a Hamiltoniana de um sistema pode ser escrita em uma base ortogonal como função dos parâmetros *tight-binding*. Na estrutura do método RS-LMTO-ASA, usamos esta Hamiltoniana para calcular as densidades de estados através da utilização do método de recorrência, o qual foi introduzido por *R. Haydock et al.* [54], que tem como objetivo efetuar uma operação de mudança de base de maneira que a matriz Hamiltoniana nesta nova base, (u_m) , tenha uma forma tridiagonal (*matriz de Jacobi*), como apresentado em seguida:

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

Os valores (a_n, b_n) são obtidos escolhendo-se o orbital inicial $|u_0\rangle$ de maneira que a sua base esteja associada ao sítio onde se deseja calcular a densidade de estados local (LDOS). Por-

tanto, teremos novas funções de base ortogonais, $|u_n\rangle$, definidas através da relação de recorrência:

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

Devemos observar que de acordo com esta nova base, um elemento $|u_n\rangle$ interage somente com o elemento anterior $|u_{n-1}\rangle$ e o elemento posterior $|u_{n+1}\rangle$. Enfatizamos que H é a matriz Hamiltoniana LMTO-ASA representada na base ortogonal, a qual é escrita em termos de parâmetros *tight-binding*. Além disso, levando em consideração a ortonormalidade da base $|u_n\rangle$ e considerando a relação $|u_{-1}\rangle = 0$, podemos escrever a relação de recorrência (equação B.1) para $n = 0$ como:

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

Fazendo o produto escalar da equação (B.2) e $\langle u_0|$, e usando a ortonormalidade, obtemos como resultado a seguinte equação:

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

Uma vez obtido a_0 , podemos também obter b_1 , por:

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

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

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

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

Uma vez determinado o termo b_1 , podemos recorrer a ele para calcularmos o termo $|u_1\rangle$, como segue:

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

A partir dos valores obtidos para os termos a_0 , b_1 e $|u_1\rangle$, podemos determinar os valores de a_1 , b_2 e $|u_2\rangle$. Da mesma forma, podemos também calcular os demais termos 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

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

Dessa forma, na nova base, os termos da Hamiltoniana serão os seguintes:

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

ou

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

onde na representação matricial temos:

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

Observemos que os orbitais $|u_n\rangle$ (ver equação (B.8)) são obtidos através de aplicações sucessivas de H a $|u_0\rangle$. Dessa forma, a medida que o valor de n aumenta, tende-se a se afastar do sítio em que $|u_0\rangle$ está centrado, ocorrendo uma diminuição da influência dos outros orbitais $|u_{n+1}\rangle$ sobre $|u_0\rangle$. Portanto, para n grande, o orbital se estende por uma região muito grande ($n + 1$ vizinhos) e $|u_{n+1}\rangle$ não contribui no sítio de $|u_0\rangle$ tendo pouca contribuição num cálculo de densidade de estados local nesse sítio. Neste processo devemos ter um encerramento da transformação, determinado quando para um determinado n tivermos $b_{n+1} = 0$. Entretanto, quando tivermos $n > LL$ (chamado parâmetro de corte) teremos contribuições de $|u_n\rangle$ muito pequenas, e os coeficientes a contar de $n = LL$ são desprezados. O tamanho do aglomerado considerado e a precisão desejada é que determinarão o valor a ser escolhido para LL . Para $n > LL$, simulamos a contribuição dos coeficientes a_n e b_n através de um terminador [58].

Ressalta-se que ao resolver o problema truncado, obtemos um espectro discreto. A continuidade da densidade de estados pode ser obtida por meio do uso de um terminador. Em

seguida mostramos como podemos obter uma densidade de estados contínua partindo de uma Hamiltoniana tridiagonalizada, através do uso da função de *Green* em forma de uma “fração continuada”.

Podemos definir a densidade de estados local (LDOS) para o orbital $|u_0\rangle$ como:

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

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

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

com

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

Os elementos da inversa da matriz $(\epsilon - H)$ podem ser obtidos tomando-se a razão entre a matriz dos cofatores e o determinante desta matriz. Seja $D_n(\epsilon)$ o determinante da matriz, a qual tem as n primeiras linhas e colunas suprimidas. Dessa forma temos:

$$G_0(\epsilon) = \frac{D_1(\epsilon)}{D_0(\epsilon)}. \quad (\text{B.16})$$

Através da expansão de $D_0(\epsilon)$ nos elementos da primeira linha, obtemos:

$$G_0(\epsilon) = \frac{D_1(\epsilon)}{D_0(\epsilon)} = \frac{D_1(\epsilon)}{(\epsilon - a_0)D_1(\epsilon) - b_1^2 D_2(\epsilon)}, \quad (\text{B.17})$$

onde aqui estamos 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, portanto:

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

com

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

e

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

Portanto, obtemos para o termo $G_0(E)$:

$$G_0(\epsilon) = \frac{D_1(\epsilon)}{D_2(\epsilon)} = \frac{1}{(\epsilon - a_0) - b_1^2 \frac{D_2(\epsilon)}{D_1(\epsilon)}}. \quad (\text{B.22})$$

Observando a eq. a seguir:

$$D_1(\epsilon) = (\epsilon - a_1)(-1)^2 D_2(\epsilon) - (-b_2)^2 D_3(\epsilon), \quad (\text{B.23})$$

ou generalizando, obtemos:

$$D_n(\epsilon) = (\epsilon - a_n) D_{n+1}(\epsilon) - (-b_{n+1})^2 D_{n+2}(\epsilon). \quad (\text{B.24})$$

Dessa forma, percebemos que podemos expressar $G_0(\epsilon)$ em termos de uma fração continuada, como segue:

$$G_0(\epsilon) = \frac{1}{(\epsilon - a_0) - \frac{b_1^2}{(\epsilon - a_1) - \frac{b_2^2 D_3(\epsilon)}{D_2(\epsilon)}}}. \quad (\text{B.25})$$

A fração continuada dada pela eq. B.25, pode ser finalizada em um determinado ponto, o que produzirá um espectro discreto, ou ainda continuar indefinidamente, o que resultará numa distribuição contínua. Portanto, costuma-se escrever a fração continuada como segue:

$$G_0(\epsilon) = \frac{1}{(\epsilon - a_0) - b_1^2 \frac{1}{(\epsilon - a_1) - b_2^2 \frac{1}{(\epsilon - a_{n-1}) - b_n^2 \frac{1}{(\epsilon - a_n) - t(\epsilon)}}}}, \quad (\text{B.26})$$

onde o termo $t(\epsilon)$ é chamado de terminador da fração continuada representando a contribuição dos termos para $n > N$.

O cálculo de $t(\epsilon)$ pode ser feito através de um procedimento descrito por Beer e Pettifor [58]. Neste procedimento, utiliza-se a_n e b_n constantes para $n > N$ e em razão da fração ser infinita podemos escrever:

$$t(\epsilon) = \frac{b_N^2}{\epsilon - a_N - t(\epsilon)}. \quad (\text{B.27})$$

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

$$[t(\epsilon)]^2 - (\epsilon - a_N) t(\epsilon) + b_N^2 = 0. \quad (\text{B.28})$$

Solucionando esta equação de 2^0 grau para $t(\epsilon)$, teremos:

$$t(\epsilon) = \frac{1}{2} \left[(\epsilon - a_N) \pm \sqrt{(\epsilon - a_N - 2b_N)(\epsilon - a_N + 2b_N)} \right]. \quad (\text{B.29})$$

Substituindo a eq. B.29 na fração continuada, eq. B.26, teremos a geração de um espectro contínuo para a densidade de estados local dentro do intervalo:

$$a_N - 2b_N < \epsilon < a_N + 2b_N. \quad (\text{B.30})$$

Portanto, o cálculo da densidade de estados total é feita mediante a soma das contribuições das densidades de estados obtidas para o conjunto de todos os orbitais de um sítio particular.

No RS-LMTO-ASA, usamos funções de base $|u_0\rangle = |\chi_{RL}^0\rangle$ com nove orbitais (sendo 1 s, 3 p e 5 d), e a densidade de estados total é dada pela soma destas 9 contribuições.

Lista de Figuras

2.1	Processo autoconsistente do método RS-LMTO-ASA - Parte Atômica.	23
2.2	Processo autoconsistente do método RS-LMTO-ASA - Parte Geral.	24
2.3	Representação esquemática das camadas de uma superfície genérica (sem inclusão de defeitos).	26
2.4	Esquema representativo da inclusão de uma impureza substitucional na camada da superfície. Cálculo autoconsistente <i>single site</i> no RS-LMTO-ASA [57].	28
2.5	Representação de uma impureza substitucional na camada da superfície com a inclusão de primeiros vizinhos no cálculo autoconsistente realizado no RS-LMTO-ASA.	29
2.6	Soluções colineares para o caso FM (a), AFM (b) e a solução não-colinear (c), onde o ângulo entre os momentos magnéticos vizinhos é de 120°	35
3.1	LDOS - Densidade de estados local para a Pt <i>bulk</i>	38
3.2	Representação esquemática da Pt(111).	39
3.3	LDOS para as camadas S, $S - 1$, $S - 2$ e $S - 3$ da superfície de Pt(111).	40
3.4	Curral com 12 átomos (Fe, Cr e Mn) adsorvido em Pt(111).	41
3.5	Configuração magnética para o curral com 12 átomos de Fe adsorvidos na Pt(111).	42
3.6	Parâmetro de troca (J_{ij}) entre os sítios de Fe como função da distância para o sistema da Fig. 3.5.	42
3.7	LDOS para o átomo denotado por 3 na Fig. 3.5 no curral com 12 átomos de Fe sobre a Pt(111).	43
3.8	Ordenamento magnético para o curral de Cr e Mn sobre a superfície de Pt(111).	43

3.9	Parâmetro de troca (J_{ij}) em função da distância entre os sítios de Mn para o curral com 12 átomos sobre a Pt(111).	44
3.10	Parâmetro de troca (J_{ij}) em função da distância entre sítios de Cr para o curral de Cr com 12 átomos sobre a Pt(111).	44
3.11	LDOS do átomo denotado por 1 na Fig. 3.8 do curral com 12 átomos de Mn sobre a Pt(111).	45
3.12	LDOS do átomo denotado por 1 na Fig. 3.8 do curral com átomos de Cr sobre a Pt(111).	45
3.13	Curral com 13 átomos de Mn sobre a Pt(111).	46
3.14	Ordenamento magnético para o sistema com 13 átomos de Mn sobre a Pt(111).	46
3.15	LDOS para o átomo de Mn central no sistema mostrado na Fig. 3.13 e para um adátomo isolado de Mn sobre a Pt(111).	47
3.16	Sistema com 13 átomos de Mn sobre a Pt(111).	47
3.17	Configuração magnética para o curral com 13 átomos de Mn sobre a Pt(111).	48
3.18	LDOS dos átomos denotados por 1, 2 e 6 na Fig. 3.16 no curral com 13 átomos de Mn sobre a Pt(111).	49
3.19	Configuração magnética para o curral com 14 átomos de Mn sobre a Pt(111).	50
3.20	Sistema com 14 átomos de Mn sobre a Pt(111).	50
3.21	Ordenamento magnético para o curral com 14 átomos de Mn sobre a Pt(111).	51
3.22	LDOS dos átomos de Mn denotados por 7, 13 e 14 na Fig. 3.20 no curral com 14 átomos de Mn sobre a Pt(111).	53
3.23	Sistema com 13 átomos de Mn sobre a Pt(111).	54
3.24	Ordenamento magnético para o curral de Mn com 13 átomos sobre a Pt(111).	54
3.25	LDOS para os átomos de Mn denotados por 1, 2 e 4 na Fig. 3.23 no curral com 13 átomos de Mn com adátomo externo sobre a Pt(111).	55
3.26	Disco hexagonal de Mn (ou Cr) com 19 átomos sobre a Pt(111).	57
3.27	Ordenamento magnético para o disco hexagonal de Mn com 19 átomos sobre a Pt(111).	57
3.28	Ordenamento magnético para o disco hexagonal de Cr com 19 átomos sobre a Pt(111).	59
3.29	LDOS para os átomos de Mn denotados por 3, 8 e 15 na Fig. 3.26.	59

3.30	LDOS para os átomos de Cr denotados por 3, 8 e 15 na Fig. 3.26.	60
3.31	Curral de parede dupla com 18 átomos de Mn sobre a Pt(111).	61
3.32	Configuração magnética do sistema de parede dupla com 18 átomos de Mn sobre a Pt(111).	62
3.33	Curral de Mn sobre a Pt(111), composto por 6 triângulos de cantos compartilha- dos A_i , B_i e C_i	63
3.34	Configuração magnética metaestável obtida no curral com 18 átomos de Mn sobre a Pt(111).	64
3.35	Configuração magnética metaestável obtida no curral com 18 átomos de Mn sobre a Pt(111).	65
3.36	Configuração magnética metaestável obtida no curral de 18 átomos de Mn sobre a Pt(111).	65
A.1	Representação dos potenciais (a) real e (b) <i>muffin-tin</i> . [40].	71

Lista de Tabelas

3.1	Interação de troca (J_{ij}) entre os pares de átomos (i-j) selecionados no curral com 13 átomos de Mn sobre a Pt(111) da Fig. 3.16.	48
3.2	Ângulos entre os momentos magnéticos de spin dos átomos do curral de Mn com 13 átomos sobre a Pt(111) ilustrado na Fig. 3.16.	49
3.3	Ângulos θ_{ij} entre os momentos de spin dos átomos de Mn no curral com 14 átomos de Mn sobre a Pt(111). Os índices ij denotam as posições dos sítios na estrutura da Fig. 3.20.	52
3.4	Interações de troca J_{ij} entre pares de átomos de Mn selecionados no curral com 14 átomos de Mn sobre a Pt(111) mostrado na Fig. 3.21.	52
3.5	Ângulos entre os momentos de spin dos átomos do curral de Mn com 13 átomos mostrado na Fig. 3.23.	54
3.6	Ângulos entre momentos para átomos (i,j) numerados no aglomerado mostrado na Fig. 3.27 para o disco com 19 átomos de Mn sobre a Pt(111).	58
3.7	Ângulos entre momentos para átomos (i,j) numerados no aglomerado mostrado na Fig. 3.26 para o disco com 19 átomos de Cr sobre a Pt(111).	58
3.8	Ângulos entre os momentos de spins para os átomos de Mn no aglomerado mostrado na Fig. 3.32 para o curral de parede dupla com 18 átomos de Mn sobre a Pt(111).	62
3.9	Interações de troca (J_{ij}) entre os pares de átomos de Mn i - j selecionados no curral com 18 átomos de Mn sobre a Pt(111), segundo notação para i e j da Fig. 3.33. .	63

Referências Bibliográficas

- [1] A. Fert and P. Grünberg, The Discovery of Giant Magnetoresistance. ([http : //www.cospa.ntu.edu.tw/aappsbulletin/data/17 – 6/001TheDiscovery.pdf](http://www.cospa.ntu.edu.tw/aappsbulletin/data/17-6/001TheDiscovery.pdf)).
- [2] M. N. Baibich *et al.*, Phys. Rev. Lett. **61**, 2472 (1988).
- [3] G. Binasch *et al.*, Phys. Rev. B **39**, 4828 (1989).
- [4] D. M. Eigler and E. K. Schweizer, Nature **344**, 524 (1990).
- [5] G. Binnig e H. Rohrer receberam o Prêmio Nobel - Física em 1986, pelo desenvolvimento do STM. ([http : //nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1986/](http://nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1986/)).
- [6] G. Binnig and H. Rohrer, Helv. Phys. Acta **55**, 726 (1982).
- [7] M. Bode, Rep. Prog. Phys. **66**, 523 (2003).
- [8] V. S. Stepanyuk *et al.*, Phys. Rev. Lett. **94**, 187201 (2005).
- [9] J. Kliewer, R. Berndt, and S. Crampin, Phys. Rev. Lett. **85**, 4936 (2000).
- [10] L. Niebergall *et al.*, Phys. Rev. Lett. **96**, 127204 (2006).
- [11] V. S. Stepanyuk *et al.*, New J. Phys. **9**, 388 (2007).
- [12] M. F. Crommie, C. P. Lutz, and D. M. Eigler, Science **262**, 218 (1993); Nature **363**, 524 (1993).
- [13] G. A. Fiete and E. J. Heller, Rev. Mod. Phys. **75**, 933 (2003).
- [14] F. Meier *et al.*, Science **320**, 82 (2008).

- [15] L. Zhou *et al.*, Nature Phys. **6**, 187 (2010).
- [16] S. Sun *et al.*, Science **287**, 1989 (2000).
- [17] H. Zeng *et al.*, Nature **420**, 395 (2002).
- [18] P. Gambardella *et al.*, Nature **416**, 301 (2002); P. Gambardella *et al.*, Science **300**, 1130 (2003); P. Gambardella *et al.*, Phys. Rev. B **64**, 045404 (2001).
- [19] C. Demangeat and J. C. Parlebas, Rep. Prog. Phys. **65**, 1679 (2002).
- [20] C. Binns, Surf. Sci. Report **44**, 1 (2001).
- [21] W. Kohn, A. D. Becke, and R. G. Parr, J. Phys. Chem. **100**, 12974 (1996).
- [22] J. Kübler *et al.*, J. Phys. F: Met. Phys. **18**, 469-483 (1988).
- [23] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. **136**, 864 (1964).
- [24] L. J. Sham and W. Kohn, Phys. Rev. **145**, 561 (1966).
- [25] Q. Li, J. Toner, and D. Belitz, Phys. Rev. B **79**, 014517 (2009).
- [26] U. K. Rößler, A. N. Bogdanov, and C. Pfleiderer, Nature **442**, 797 (2006).
- [27] S. D. Bader, Rev. Mod. Phys. **78**, 1 (2006).
- [28] R. Durrer, M. Kunz, and A. Melchiorri, Phys. Rep. **364**, 1 (2002).
- [29] C. Bäuerle *et al.*, Nature **382**, 332 (1996).
- [30] L. Brey *et al.*, Phys. Rev. Lett. **75**, 2562 (1995).
- [31] U. A. Khawaja and H. T. C. Stoof, Nature **411**, 918 (2001).
- [32] T. H. R. Skyrme, Nucl. Phys. **31**, 556 (1962).
- [33] M. C. Cross and P. C. Hohenberg, Rev. Mod. Phys. **65**, 852 (1993).
- [34] S. L. Sondhi *et al.*, Phys. Rev. B **47**, 16419 (1993).

- [35] D. C. Wright and N. D. Mermin, *Rev. Mod. Phys.* **61**, 385 (1989).
- [36] S. Frota-Pessôa, *Phys. Rev. B* **46**, 22 (1992).
- [37] A. B. Klautau and S. Frota-Pessôa, *Surf. Sci.* **579**, 27-36 (2005).
- [38] P. R. Peduto, S. Frota-Pessôa, and M. S. Methfessel, *Phys. Rev. B* **44**, 13283 (1991).
- [39] A. B. Klautau and S. Frota-Pessôa, *Surf. Sci.* **497**, 385 (2002); *Phys. Rev. B* **70**, 193407 (2004).
- [40] O. K. Andersen, O. Jepsen, and D. Glotzel, *Highlights of Condensed-Matter Theory* (North Holland, 1985).
- [41] R. Haydock, *Solid State Physics*, Vol. **35**, edited by H. Ehrenreich, F. Seitz, and D. Turnbull (Acad. Press, New York, 1980).
- [42] A. Bergman *et al.*, *Phys. Rev. B* **73**, 174434 (2006).
- [43] A. Bergman *et al.*, *Phys. Rev. B* **75**, 224425 (2007).
- [44] S. Frota-Pessôa, R. B. Muniz, and J. Kudrnovsky, *Phys. Rev. B* **62**, 5293 (2000).
- [45] K. Cappele, *Braz. J. Phys.* **36**, 1318 (2006).
- [46] R. M. Martin, *Electronic Structure*, (Cambridge University Press 2005).
- [47] J. Kübler, *Theory of Itinerant Electron Magnetism*, (Oxford University Press 2000).
- [48] U. von Barth and L. A. Hedin, *J. Phys. C* **5**, 1629 (1972).
- [49] O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* **12**, 3060 (1975).
- [50] D. D. Koelling and B. N. Harmon, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **10**, 3107 (1977).
- [51] M. S. S. Brooks and P. J. Kelly, *Phys. Rev. Lett.* **51**, 1708 (1983).
- [52] S. Blundell, *Magnetism in Condensed Matter*, (Oxford University Press 2001).
- [53] O. K. Andersen *et al.*, *Linearized Band Structure Methods*, edited by (M. Yussouff Springer, New York, 1987).

- [54] R. Haydock, V. Heine, and M. J. Kelly, *J. Phys. C* **8**, 2591 (1975).
- [55] A. B. Klautau, S. B. Legoas, R. B. Muniz, and S. Frota-Pessôa, *Phys. Rev. B* **60**, 3421 (1999).
- [56] A. B. Klautau, P. R. Peduto, and S. Frota-Pessôa, *J. Magn. Magn. Mater.* **186**, 223 (1998).
- [57] A. B. Klautau, *Cálculos Ab Initio da Estrutura Eletrônica e Propriedades Magnéticas de Sistemas Metálicos*, Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo (2000).
- [58] N. Beer and D. G. Pettifor, *The Electronic Structure of Complex Systems*, edited by W. Temmermon and P. Phariseau, Plenum N. Y., 1984.
- [59] P. R. Peduto and S. Frota-Pessôa, *Braz. J. Phys.* **27**, 574 (1997).
- [60] H. L. Skriver and N. M. Rosengaard, *Phys. Rev. B* **43**, 9538 (1991).
- [61] M. Aldén *et al.*, *Phys. Rev. B* **46**, 6303 (1992).
- [62] A. I. Liechtenstein *et al.*, *J. Magn. Magn. Mater.* **67**, 65 (1987).
- [63] A. Oswald *et al.*, *J. Phys. F.: Met. Phys.* **15**, 193 (1985).
- [64] M. Van Schiefgaarde and V. P. Antropov, *J. Appl. Phys.* **85**, 4827 (1999).
- [65] S. Frota-Pessôa and A. B. Klautau, *Int. J. Mod. Phys. B* **20**, 5281 (2006).
- [66] O. N. Mryasov *et al.*, *J. Phys. Condens. Matter* **3**, 7683 (1991).
- [67] K. Knöpfle, L. M. Sandratskii, and J. Kübler, *Phys. Rev. B* **62**, 5564 (2000).
- [68] L. Nordström and D. J. Singh, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 4420 (1996).
- [69] Ph. Kurz *et al.*, *Phys. Rev. B* **69**, 024415 (2004).
- [70] T. Jamneala, V. Madhavan, and M. F. Crommie, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 256804 (2001).
- [71] H. M. Petrilli and S. Frota-Pessôa, *J. Phys. Condens. Matter* **2**, 135 (1990).
- [72] K. K. Saha and A. Mookerjee, *J. Phys. Condens. Matter* **17**, 287 (2005).

- [73] C. Nex, *Comp. Phys. Comm.* **53**, 141 (1989).
- [74] A. Bergman, *A Theoretical Study of Magnetism in Nanostructured Materials*, Phd Thesis, Uppsala Universitet (2006).
- [75] R. Lizárraga *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 107205 (2004).
- [76] A. T. Costa, R. B. Muniz, and D. L. Mills, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 137203 (2005).