

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Belém-Pará 2012



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Propriedades Magnéticas de Nanoestruturas de Metais de Transição 3d em Superfícies de Pd

Débora Carvalho de Melo Rodrigues Orientadora: Prof^a. Dr^a. Angela Burlamaqui Klautau

> Belém-Pará 2012

Propriedades Magnéticas de Nanoestruturas de Metais de Transição 3d em Superfícies de Pd

Débora Carvalho de Melo Rodrigues

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Pará (PPGF-UFPA) como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Ciências (Física). Orientadora: Prof^a. Dr^a. Angela Burlamaqui Klautau

Banca Examinadora

Prof^a. Dr^a. Angela Burlamaqui Klautau (Orientadora)

Prof^o. Dr. Edison Zacarias da Silva (Membro Externo)

Prof^o. Dr. Waldeci Paraguassu Feio (Membro Interno)

Prof^o. Dr. Claúdio Márcio Rocha Remédios (Suplente)

Resumo

i

Motivados por estudos experimentais acerca de monocamadas de metais de transição 3d sobre superfícies de Pd, nesta dissertação investigamos o complexo magnetismo de nanoestruturas, embebidas ou adsorvidas, em superfícies metálicas através de cálculos de primeiros princípios. Utilizamos o método RS-LMTO-ASA (Real Space - Linear Muffin-Tin Orbital - Atomic Sphere Approximation), o qual é baseado na teoria do funcional da densidade (DFT - Density Functional Theory) e implementado para o cálculo de estruturas magnéticas não colineares. Com este propósito, investigamos nanoestruturas embebidas e ligas (2×2) de metais 3d (Cr, Mn, Fe, Co e Ni) na superfície Pd(110), além de nanoestruturas de Cr adsorvidas sobre a superfície de Pd(111). Primeiro, para as nanoestruturas embedidas na superfície Pd(110), analisamos a variação do momento magnético de spin orbital com relação ao número de vizinhos e de valência dos metais 3d. Também mostramos que estas estruturas têm ordenamento magnético colinear, exceto as de Cr e Mn, que apresentam magnetismo não colinear associado à frustração geométrica. Para o caso de nanofios de Cr adsorvidos sobre a superfície de Pd(111), verificamos uma configuração colinear antiferromagnética para cadeias com até 9 átomos. Para o nanofio com 10 átomos obtivemos uma configuração tipo antiferromagnética inclinada (canted). No caso de nanoestruturas de Cr bidimensionais, verificamos complexas configurações magnéticas não colineares com diferentes quiralidades.

Abstract

Motivated by experimental studies of 3d transitional metal monolayers on Pd surfaces, we studied the complex magnetism of nanostructures, intermixed or adsorbed, on metallic surfaces, via *ab initio* calculations. We used the RS-LMTO-ASA method (Real Space -Linear Muffin-Tin Orbitals - Atomic Sphere Approximation), which is based on the Density Functional Theory and has been implemented to calculate non-collinear magnetic structures. With this purpose, we investigated intermixed metallic (Cr, Mn, Fe, Co and Ni) nanostructures and alloys (2x2) in Pd(110) surface and also adsorbed nanostructures on Pd(111). For intermixed nanostructures in Pd(110), we analyzed the behavior of the spin and orbital magnetic moments as function of the number of first neighbors and the valence number of the 3d metals. We verified a collinear magnetism for most of the cases, except for the Cr and Mn geometrically frustrated structures, which present noncollinear magnetic configurations. For Cr nanowires adsorbed on Pd(111), we obtained a collinear antiferromagnetic configuration for chains with up to 9 atoms. For the nanowire with 10 atoms of Cr, the magnetic ordering is antiferromagnetic canted. For two dimensional Cr nanostructures adsorbed on Pd(111), we obtained complex noncollinear magnetic structures, with different chiralities.

"À minha família."

iii

Agradecimentos

Agradeço a todas as pessoas que, diretamente ou indiretamente, contribuíram para que eu pudesse ingressar e concluir este curso de mestrado. Dentre as quais:

- Marlene, Olivaldo, Bruno, Francisca e Felipe, que com seu amor sempre me motivaram;
- Prof^a. Dr^a. Angela Klautau, que mais que orientadora, é um dos exemplos de mulhercientista que me inspiram;
- Prof^o. Dr. Edison Zacarias da Silva, Prof^o. Dr. Waldeci Paraguassu Feio e Prof^o. Dr. Claúdio Márcio Rocha Remédios, por gentilmente aceitarem compor a banca de avaliação;
- Os colegas que compartilhei as dúvidas e soluções deste exercício diário de ser um cientista em formação;
- Os demais professores e corpo técnico da PPGF-UFPA.

Também agradeço ao CNPQ, CAPES e UFPA por financiarem este trabalho e ao CENA-PAD/Unicamp pelo apoio computacional.

Sumário

In	Introdução 9								
1	O método RS-LMTO-ASA								
	1.1	A teoria do funcional da densidade							
		1.1.1	Aproximação local para o potencial de correlação e troca	14					
		1.1.2	Acoplamento spin-órbita	16					
	1.2	O mét	odo RS-LMTO-ASA	17					
		1.2.1	Processo autoconsistente generalizado no RS-LMTO-ASA	18					
		1.2.2	Processo autoconsistente para superfícies metálicas	24					
		1.2.3	Processo autoconsistente para defeitos em superfícies metálicas	25					
		1.2.4	Ordenamento magnético e o acoplamento de troca J_{ij}	28					
		1.2.5	Magnetismo Não Colinear	29					
2	Nar	noestru	uturas de Metais 3d embebidas na superfície de Pd(110)	32					
	2.1	2.1 Cálculos Preliminares: Paládio							
		2.1.1	Pd bulk	33					
		2.1.2	Superfícies de Pd nas direções [110] e [111]	34					
	2.2	Nanoe	estruturas de Metais 3d embebidas na superfície de $Pd(110)$	36					
3	Nanoestruturas de Cr adsorvidas na superfície de Pd(111)								
	3.1	1 Nanoestruturas lineares de Cr sobre a superfície de $Pd(111)$							
	3.2	.2 Nanoestruturas triangulares de Cr sobre a superfície de $Pd(111)$							
		3.2.1	Nanofio zigue-zague de 11 átomos de Cr sobre a superfície de $\mathrm{Pd}(111)$	49					
		3.2.2	Frustração geométrica e quiralidade	51					

		3.2.3 Trímero triangular e duplo triângulo de Cr adsorvidos na superfície de					
			Pd(111)	53			
		3.2.4	Nanofios duplos de Cr adsorvidos na superfície de $Pd(111)$	54			
		3.2.5	Nanoilhas de Cr adsorvidas na superfície de $\mathrm{Pd}(111)$	58			
Considerações Finais							
Α	O F	ormali	smo LMTO-ASA	66			
	A.1	O prol	olema de autovalores	66			
	A.2	Desenv	volvimento do formalismo LMTO-ASA na Base Canônica	67			
	A.3	Forma	lismo LMTO-ASA em uma base genérica e nas bases $tight$ - $binding$ e ortogonal	72			
	A.4	Repres	sentação ortogonal da matriz Hamiltoniana como função de parâmetros da				
		represe	entação <i>tight-binding</i>	76			
в	Mét	todo de	e Recorrência e o Terminador de Beer-Pettiforr	79			
	B.1	O Mét	odo de Recorrência	79			
	B.2	O Terr	ninador de Beer-Pettiforr	81			

Introdução

Desde a descoberta da magnetoresistência gigante (GMR - *giant magnetoresistance*) [1,2] e o nascimento da spintrônica, a evolução de dispositivos para armazenamento e processamento de dados têm como horizonte estabilizar bits com a menor quantidade de átomos possível e otimização do processamento, isto associado ao menor gasto energético. Ao recordar que no início dos anos 90 do século passado os discos rígidos tinham capacidade de armazenamento de poucos Gigabytes, temos a dimensão do empenho da comunidade científica para alcançar os atuais Terabytes. Muito desse desenvolvimento é devido ao avanço de técnicas experimentais. Por exemplo, o scanning tunneling microscope (STM) possibilita o mapeamento topológico da superfície em escala atômica e a manipulação de átomos [3,4]. Este também conta com algumas aplicações particulares, como o spin polarized-STM (SP-STM) [5] que fornece informações sobre a configuração magnética na escala atômica, com possibilidade de distinção entre estados magnéticos colineares e não colineares [6-8] e a técnica de scanning tunneling spectroscopy (STS) que permite, pela medida da condutividade diferencial $(\frac{dI}{dU})$, a obtenção de uma resolução atômica capaz de separar as informações referente a topografia, estrutura eletrônica e magnetismo de uma amostra [9,10], além de medidas do acoplamento magnético entre átomos [11]. Com o uso destas técnicas, pesquisas experimentais recentes mostram a possibilidade de estabilizar bits compostos por 12 átomos à baixa temperatura [12] e a construção de nanodispositivos que realizam operações lógicas usando somente spins [13].

Tais estudos mostram que, apesar de todos os avanços obtidos, a fabricação de mídias magnéticas de alta densidade e processadores baseados em spintrônica ainda é um desafio. Portanto, em vista destas perspectivas, esta dissertação reúne o estudo teórico das propriedades magnéticas de nanoestruturas relatadas por pesquisas experimentais na literatura. Fazemos isto por meio de cálculos de primeiros princípios utilizando o método computacional *Linear Muffin-Tin Orbital - Atomic Sphere Approximation* (LMTO-ASA) com suas implementações no espaço real e cálculos de magnetismo não colinear (RS-LMTO-ASA) [14–16]. Este é baseado na teoria do funcional da densidade (*density functional theory* - DFT) [17,18], uma teoria bastante eficaz e muito utilizada para a solução de problemas de muitos elétrons interagentes. Dentre os vários métodos que utilizam a DFT, o RS-LMTO-ASA é um dos poucos que resolve o problema de autovalores no espaço real, o que permite o tratamento de sistemas com baixa simetria. Além disto, a possibilidade do tratamento do magnetismo não colinear de estruturas magnéticas complexas faz com que o RS-LMTO-ASA seja bastante adequado para o estudo das propriedades das nanoestruturas contidas nesta dissertação.

Nosso estudo é conduzido em duas linhas. Primeiro, tratamos dos resultados de cálculos ab initio para a estrutura eletrônica e propriedades magnéticas de nanoestruturas de metais 3dmisturadas à superfície de Pd(110). Esta investigação é baseada em estudos recentes, teóricos e experimentais, os quais mostraram que a deposição de monocamadas de metais de transição 3d sobre uma superfície de paládio na direção [110], a temperatura ambiente, leva a formação de nanofios de paládio sobre a superfície [10,19]. Isto ocorre devido a interdifusão de átomos do depósito pelas camadas mais superficiais do Pd(110). Tais estudos são importantes, pois, devido o amplo uso de técnicas de nanolitografia na produção de componentes eletrônicos, o autoarranjo e a auto-organização dos depósitos demandam atenção para garantir a integridade da estrutura final, bem como compreender as possíveis interferências causadas por tais defeitos nas monocamadas. Assim, nos concentramos na investigação da relevância do acoplamento spin-órbita e do momento induzindo nos átomos de Pd, para sistemas de Fe, Co e Ni na superfície Pd(110), e a ocorrência de magnetismo não colinear relacionado com a geometria das nanoestruturas, para sistemas compostos por Cr e Mn na superfície Pd(110). Segundo, apresentamos os resultados dos cálculos ab initio para a estrutura eletrônica e propriedades magnéticas de nanoestruturas de Cr sobre a superfície de Pd(111). Isto baseado em estudos teóricos e evidências experimentais relativas aos diferentes ordenamentos magnéticos associados à frustração geométrica em redes triangulares [6-8] e redes de kaqomé [20-22]. Um destes estudos experimentais mostra que o estado fundamental para a monocamada de Cr sobre a superfície Pd(111) é a estrutura de Néel com ângulos de 120°, considerando a relaxação estrutural [7], no entanto sob outras condições mais estados são possíveis [6]. Neste contexto, a análise dos estados quirais [23], expressos pelo vetor quiralidade $\vec{\kappa}$ e a quiralidade escalar χ de spin [24] é de grande utilidade para compreender a simetria das configurações magnéticas complexas. Tais grandezas, apesar de sua formulação aparentemente abstrata, relacionam-se com as respostas elétricas [25] e magnéticas [26,27] dos

materiais. Portanto, nesta dissertação visamos compreender a formação desses estados frustrados geometricamente, realizando cálculos *ab initio* para nanoestruturas de diversos tamanhos, de adátomo até nanofios e nanoilhas de Cr sobre a superfície de Pd(111). Com isto, analisamos a interação de troca entre os átomos vizinhos para os estados obtidos, além de recorremos ao estudo da quiralidade escalar, para compreensão das configurações magnéticas mais complexas e suas simetrias. Esta dissertação está organizada da seguinte forma: sobre os aspectos teóricos que dão suporte ao método utilizado, no capítulo 1, introduzimos as bases da teoria do funcional da densidade e discorremos sobre o método RS-LMTO-ASA, bem como nos apêndices A e B descrevemos o formalismo LMTO-ASA e o método de recorrência, respectivamente; com relação aos resultados dos cálculos *ab initio*, o capítulo 2 refere-se às diferentes nanoestruturas de metais 3d misturadas à superfície de Pd(110) e o capítulo 3 ao complexo magnetismo de nanoestruturas de Cr sobre a superfície de Pd(111); por fim, seguem nossas conclusões e as perceptivas do estudo desenvolvido.

Capítulo 1

O método RS-LMTO-ASA

As propriedades físicas macroscópicas dos materiais podem ser bem descritas a partir da investigação dos acontecimentos na escala microscópica, sobretudo os relacionados aos estados estacionários dos elétrons na rede cristalina. Segundo a mecânica quântica, a priori, podemos resolver a equação de Schrödinger, Eq. 1.1, e obter os autoestados $\Psi_i(\vec{r}, \vec{R})$ e autovalores E_i para um sistema cristalino,

$$H\Psi_i(\vec{r}, \vec{R}) = E_i \Psi_i(\vec{r}, \vec{R}).$$
 (1.1)

O operador Hamiltoniano H contêm as interações para elétrons e núcleos,

$$H = -\sum_{I} \frac{\hbar^2 \nabla_{I}^2}{2M_{I}} - \sum_{i} \frac{\hbar^2 \nabla_{i}^2}{2m_{i}} + \frac{e^2}{2} \sum_{J \neq I} \frac{Z_{I} Z_{J}}{|\vec{R}_{I} - \vec{R}_{J}|} + \frac{e^2}{2} \sum_{j \neq i} \frac{1}{|\vec{r}_{i} - \vec{r}_{j}|} - e^2 \sum_{I,i} \frac{Z_{I}}{|\vec{R}_{I} - \vec{r}_{i}|}, \quad (1.2)$$

no qual $\vec{r_i} \in \vec{R_I}$ são as coordenadas dos elétrons e núcleos, Z_I a carga e M_I massa dos núcleos. Na Eq. 1.2 estão os termos que descrevem as energias cinéticas dos núcleos e elétrons (1° e 2° termos) e as interações Coulombianas núcleo-núcleo, elétron-elétron e elétron-núcleo (3°, 4° e 5° termos, respectivamente).

A solução exata deste problema é restrita a poucos casos, pois além de envolver muitos corpos, ainda há o problema da fatoração da função de onda total devido ao acoplamento dos movimentos nucleares e eletrônicos representado pela interação Coulombiana do 5° termo da Eq. 1.2. Algumas sutis aproximações são feitas para contornar as dificuldades do problema. Por exemplo, devida a relação 1/1836 das massas do elétron e núcleo, entende-se que a velocidade daqueles é muito maior. Portanto, é possível a descrição na qual os elétrons respondem instantaneamente a variações na função de onda do núcleo e permanecem no mesmo estado estacionário do Hamiltoniano eletrônico, Eq. 1.3,

$$H = -\sum_{i} \frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m_i} + e^2 \sum_{I,i} \frac{Z_I}{|\vec{R}_I - \vec{r}_i|} + \frac{e^2}{2} \sum_{j \neq i} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}.$$
 (1.3)

Esta consideração é conhecida como a aproximação adiabática de Born-Oppenheimer [28], e permite a fatoração da função de onda total em

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}, t) = \psi_{nuc}(\vec{R}, t) \ \psi_{ele}(\vec{R}, \vec{r}), \tag{1.4}$$

na qual $\psi_{nuc}(\vec{R},t)$ é referente a parte nuclear e dependente do tempo, e $\psi_{ele}(\vec{R},\vec{r})$ referente a parte eletrônica e associada a Eq. 1.3. Assim, o problema eletrônico é reduzido ao cálculo de estados estacionários de elétrons, movendo-se no campo eletrostático dos núcleos fixos. Apesar disso, continuamos com um problema complexo de muitos corpos, cuja solução exata é restrita a poucos sistemas, e mesmo para tratamentos analíticos são necessárias outras aproximações.

1.1 A teoria do funcional da densidade

Uma solução viável e muito difundida para este problema de muitos corpos é mapeá-lo em um problema de um corpo, promovendo a densidade eletrônica $n(\vec{r})$ a uma variável do sistema, para a qual todos os observáveis físicos são escritos em termos desta. Conhecida como a teoria do funcional da densidade (*DFT - density functional theory*), esta solução foi primeiramente proposta nos trabalhos de Thomas [29], Fermi [30] e Dirac [31] porém, foi consolidada matematicamente por Hohenberg e Kohn [17] através seus teoremas. Posteriormente, Kohn e Sham [18] propõem uma formulação do problema como um sistema de partículas independentes com a densidade eletrônica interagente, estabelecendo um método autoconsistente para a obtenção da densidade eletrônica do estado fundamental, $n_0(\vec{r})$.

Partindo dos teoremas de Hohenberg e Kohn [17], no sistema de elétrons interagentes sujeitos a um potencial externo V_{ext} : (*i*) a $n_0(\vec{r})$ determina unicamente o V_{ext} , a menos de uma constante e (*ii*) o funcional para a energia $E[n(\vec{r})]$ tem seu valor mínimo apenas quando $n(\vec{r}) = n_0(\vec{r})$. Desta forma, o Hamiltoniano multieletrônico na Eq. 1.3 pode ser reescrito em uma nova equação,

$$[-\nabla^2 + V_{eff}(\vec{r})]\psi_i(\vec{r}) = E_i\psi_i(\vec{r}), \qquad (1.5)$$

chamada de equação de Kohn-Sham [18], em que $\psi_i(\vec{r})$ é a função de onda de uma partícula e

o potencial efetivo $V_{eff}(\vec{r})$ é escrito, em unidades atômicas,

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext} + 2 \int \frac{n(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r'}|} d\vec{r'} + V_{XC}(\vec{r}), \qquad (1.6)$$

evidenciando que, ao invés de resolver a equação de Schrödinger multieletrônica, o problema reduz-se a solução de subsistemas de uma partícula sujeita ao campo externo Coulombiano V_{ext} gerados pelos núcleos, o campo Coulombiano dos demais elétrons (2º termo da Eq. 1.6 denominado termo de Hartree) e a interação de origem quântica associada a ocupação de orbitais já ocupados por ao menos uma partícula, chamado de potencial de correlação e troca (3º termo da Eq. 1.6).

O método de solução do problema pela equação de Kohn-Sham é iterativo e autoconsistente, de modo que dada uma densidade eletrônica inicial $n_k(\vec{r})$: (*i*) há o cálculo do potencial efetivo dependente desta, e em seguida (*ii*) resolve-se a equação de Kohn-Sham retornando $\psi_{i,k}(\vec{r})$ assim, (*iii*) obtém-se a nova densidade eletrônica $n_{k+1}(\vec{r}) = \sum_i |\psi_{i,k}(\vec{r})|^2$, que se não for autoconsistente o cálculo é reiniciado com $n_{k+1}(\vec{r})$ como a densidade eletrônica inicial. A recursão ocorre até obter-se a diferença entre as densidades inicial e final na precisão estabelecida.

1.1.1 Aproximação local para o potencial de correlação e troca

No tratamento da DFT, todos os efeitos do problema de muitos corpos são concentrados no potencial de correlação e troca $V_{XC}(\vec{r})$. Entretanto, no estudo de materiais reais este só pode ser tratado por aproximações. Uma destas é a aproximação de densidade local (LDA - local density approximation) que trata o sistema não homogêneo de muitos elétrons como um conjunto de subsistemas homogêneos de gás de elétrons interagentes, e neste, os efeitos de correlação e troca têm características locais.

Supondo que a densidade $n(\vec{r})$ tenha variação suave em uma região próxima de \vec{r} (característica local), o funcional energia de correlação e troca exato pode ser aproximado pelo primeiro termo de sua expansão [18],

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int n(\vec{r}) \ \epsilon_{xc}^{hom}([n], \vec{r}) \ d\vec{r}, \tag{1.7}$$

na qual $\epsilon_{xc}^{hom}(n(\vec{r}))$ é a energia de correlação e troca por elétron de um gás homogêneo de elétrons no ponto \vec{r} e que depende apenas da densidade $n(\vec{r})$ na vizinhança deste ponto. A

derivada funcional da Eq. 1.7 é a expressão do potencial $V_{xc}(\vec{r})$,

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta(n(\vec{r}) \ \epsilon_{xc}^{hom}([n], \vec{r}))}{\delta n(\vec{r})}.$$
(1.8)

Em sistemas que há polarização de spin, foi desenvolvida a aproximação de densidade local de spin (LSDA - local spin density approximation) [32]. De forma análoga à Eq. 1.7, o funcional $E_{xc}[n]$ na aproximação LSDA é

$$E_{xc}^{LSDA}[n^{\uparrow}, n^{\downarrow}] = \int n(\vec{r}) \ \epsilon_{xc}^{hom}([n^{\uparrow}], [n^{\downarrow}], \vec{r}) \ d\vec{r}, \tag{1.9}$$

em que $n^{\uparrow}(\vec{r})$ e $n^{\downarrow}(\vec{r})$ são as densidades de spins up e down, respectivamente, e $n(\vec{r})$ a densidade total.

As densidades eletrônicas das bandas majoritárias e minoritária são independentes e têm potenciais de correlação e troca diferentes,

$$V_{xc}^{\sigma}(\vec{r}) = \frac{\delta(n(\vec{r}) \ \epsilon_{xc}^{hom}([n^{\uparrow}], [n^{\downarrow}], \vec{r})}{\delta n^{\sigma}(\vec{r})}.$$
(1.10)

 $\operatorname{com} \sigma = \uparrow \operatorname{ou} \downarrow.$

Neste caso, em que há polarização de spin, a densidade $n(\vec{r})$ é substituída por uma matriz densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ [32],

$$n(\vec{r}) \to \boldsymbol{\rho}(\vec{r}) = \frac{n(\vec{r})}{2} \mathbf{1} + \frac{\boldsymbol{m}(\vec{r})}{2} \boldsymbol{\sigma}$$
(1.11)

na qual 1 é a matriz unitária 2 × 2, m a densidade de magnetização e σ as matrizes de spin de Pauli. Se as funções de onda $\psi_i(\vec{r})$ estiverem expressas pelas componentes spinoriais,

$$\boldsymbol{\psi}_{i}(\vec{r}) = \begin{pmatrix} \alpha_{i}(\vec{r}) \\ \beta_{i}(\vec{r}) \end{pmatrix}$$
(1.12)

com $\alpha_i(\vec{r}) \in \beta_i(\vec{r})$ as projeções de spin, $\rho(\vec{r})$ é expresso em termos dos spinores como

$$\boldsymbol{\rho}(\vec{r}) = \sum_{i} \begin{pmatrix} |\alpha_{i}(\vec{r})|^{2} & \alpha_{i}(\vec{r})\beta_{i}^{*}(\vec{r}) \\ \alpha_{i}^{*}(\vec{r})\beta_{i}(\vec{r}) & |\beta_{i}(\vec{r})|^{2} \end{pmatrix}.$$
(1.13)

Portanto, as densidades de carga e de magnetização, termos da Eq. 1.11, são expressos em relação a $\psi_i(\vec{r})$ como

$$n(\vec{r}) = Tr[\rho(\vec{r})] = \sum_{i} |\psi_{i}(\vec{r})|^{2}$$
(1.14)

 \mathbf{e}

$$\boldsymbol{m}(\vec{r}) = \sum_{i} \boldsymbol{\psi}_{i}^{\dagger}(\vec{r})\boldsymbol{\sigma}(\vec{r})\boldsymbol{\psi}_{i}(\vec{r}).$$
(1.15)

O potencial externo V_{ext} também pode ser expandido como uma matriz 2 × 2, de forma que a equação de Kohn-Sham, Eq. 1.5, pode ser generalizada para um sistema de spins polarizados

$$\left[-\nabla^2 + V_{eff}^{\sigma}(\vec{r})\right]\psi_i^{\sigma}(\vec{r}) = E_i^{\sigma}\psi_i^{\sigma}(\vec{r}).$$
(1.16)

Devido a isto, o potencial V_{eff}^{σ} pode ser separado em uma parte magnética, \boldsymbol{b} , e outra não magnética, V_{NM} . Portanto, o Hamiltoniano de Kohn-Sham na aproximação LSDA é

$$\boldsymbol{H} = (-\nabla^2 + V_{NM})\boldsymbol{1} + \boldsymbol{b} \cdot \boldsymbol{\sigma}, \qquad (1.17)$$

com a concentração dos elementos não magnéticas no 1° termo e dos magnéticos no 2° termo. A Eq. 1.17 é diagonal quando o sistema apresenta apenas um eixo de quantização para os spins, logo as funções de onda para spins diferentes não hibridizam e podem ser resolvidas independentemente.

1.1.2 Acoplamento spin-órbita

Todas as considerações anteriores incorporam apenas efeitos escalares relativísticos. Entretanto para a obtenção de informação sobre os momentos orbitais e anisotropia magnética é necessário que o acoplamento de spin-órbita seja incluído.

Uma forma de fazê-lo é modelar o problema pela equação de Dirac, mas uma outra forma foi proposta, que consiste em adicionar o termo de spin-órbita à Hamiltoniana escalar relativística, Eq. 1.17, [33–35],

$$\boldsymbol{H} = \boldsymbol{H}_{SR} + \gamma \boldsymbol{L} \cdot \boldsymbol{S},\tag{1.18}$$

na qual o primeiro termo é a Hamiltoniana escalar relativística e, no segundo termo, $\gamma \propto \frac{1}{r} \frac{\partial V}{\partial r}$ é o parâmetro de acoplamento spin-órbita. Este também é proporcional ao número atômico, por isso é mais evidente para átomos pesados [36].

1.2 O método RS-LMTO-ASA

Os resultados deste trabalho foram obtidos de forma *ab initio* pelo método *Real Space* -*Linear Muffin-Tin Orbitals* - *Atomic Sphere Approximation* (RS-LMTO-ASA) [14–16], baseado no formalismo LMTO-ASA¹ [34] e no método de recorrência² [37,38] que possibilita a solução do problema de autovalores no espaço real. Desta forma, o método citado é indicado para o estudo de estruturas metálicas complexas, como ligas, defeitos e impurezas em superfícies e outros sistemas que tenham baixa simetria. Também é um método linear, que utiliza os orbitais *muffin-tin* e a aproximação de esfera atômica (ASA), em que a célula de Wigner- Seitz (WS) de cada região atômica é aproximada por uma esfera de WS com o mesmo volume daquela.

A solução da equação de Kohn-Sham, Eq. 1.5, via RS-LMTO-ASA, é mais precisa em torno de uma dada energia E_{ν} , normalmente tomada como o centro de gravidade das bandas ocupadas s, p e d, desprezando termos de ordem $(E - E_{\nu})^2$ e superiores no Hamiltoniano [15]. Utiliza-se a representação ortogonal do LMTO-ASA, e o Hamiltoniano ortogonal é expresso em termos dos parâmetros da representação *tight-binding* (TB)

$$\boldsymbol{H} = E_{\nu} + \overline{\boldsymbol{h}} (\boldsymbol{1} + \overline{\boldsymbol{oh}})^{-1}, \qquad (1.19)$$

de forma que \overline{h} é uma matriz hermitiana expressa por

$$\overline{\boldsymbol{h}} = \overline{\boldsymbol{C}} - E_{\nu} + \overline{\boldsymbol{\Delta}}^{1/2} \ \overline{\boldsymbol{S}} \ \overline{\boldsymbol{\Delta}}^{1/2}, \tag{1.20}$$

na qual a base TB é indicada pela barra superior. Os \overline{o} , \overline{C} e $\overline{\Delta}$ são parâmetros de potencial, enquanto \overline{S} é a matriz de estrutura do material.

Se \overline{oh} for pequeno, podemos expandir em série de potências o segundo termo da Eq. 1.19. Para o estudo desenvolvido nesta dissertação, escolhemos a aproximação de primeira ordem, logo o Hamiltoniano torna-se

$$\boldsymbol{H} = E_{\nu} + \overline{\boldsymbol{h}} = \overline{\boldsymbol{C}} + \overline{\boldsymbol{\Delta}}^{1/2} \ \overline{\boldsymbol{S}} \ \overline{\boldsymbol{\Delta}}^{1/2}.$$
(1.21)

A aproximação escolhida permite uma descrição precisa das partes ocupadas das bandas s, p e d. Para obter boa informação sobre os estados desocupados a aproximação deve ser de segunda ordem. Contudo, para as propriedades estudadas, termos superiores à primeira ordem

¹ver Apêndice A

²ver Apêndice B

não representam mudança na física do problema. Neste caso há apenas um pequeno acréscimo de precisão no cálculo, e em contra partida há um custo computacional elevado.

Uma vez definida a matriz Hamiltoniana pela Eq. 1.21, a solução do problema de autovalores,

$$(\boldsymbol{H} - \boldsymbol{E})\boldsymbol{u} = \boldsymbol{0},\tag{1.22}$$

é resolvida no espaço real pelo método de recorrência.

No formalismo do LMTO-ASA, a função de onda total Ψ_E é escrita como

$$\Psi_E = \sum_{R,L} [\phi_{l,\nu}(r_R) + (E - E_{\nu}) \dot{\phi}_{l,\nu}(r_R)] Y_L(\hat{r}_R) u_{R,L}(E), \qquad (1.23)$$

na qual as funções de $\phi_{l,\nu}(r_R)$ são as soluções da equação *tipo-Schrödinger*, como também denominamos a Eq. 1.5, e sua derivada em relação a energia $\dot{\phi}_{l,\nu}(r_R)$ em $E = E_{\nu}$, usualmente o centro das bandas ocupadas. Estas funções são definidas dentro da esfera de WS associada ao sítio atômico R e nulas fora desta região.

Os cálculo de estrutura eletrônica no método RS-LMTO-ASA é desenvolvido segundo um processo autoconsistente que se diferencia para cada tipo de *cluster* envolvido. Nas próximas sessões explicitamos estes processos.

1.2.1 Processo autoconsistente generalizado no RS-LMTO-ASA

O cálculo pelo método RS-LMTO-ASA consiste em dois processos autoconsistentes interligados, chamados de *parte atômica* e *parte geral*. A descrição destas etapas depende de algumas relações obtidas nos Apêndices A e B.

Na parte atômica são calculados o potencial e os parâmetros de potencial $(C_l, \Delta_l \in Q_l)^3$ para cada sítio não equivalente. Logo, nesta etapa é resolvida a equação tipo-Schrödinger no domínio das esferas muffin-tin. Desta forma, são definidos os sítios equivalentes como os que têm os mesmos parâmetros de potencial e as demais quantidades que deles dependem, como as ocupações, densidade de estados local, etc.

Na parte geral é resolvido o problema de autovalores, Eq. 1.22, utilizando a Hamiltoniana de primeira ordem, Eq. 1.21, em função dos parâmetros de potencial obtidos na etapa anterior. Desta maneira são calculadas as soluções da equação *tipo-Schrödinger* no material e as densidades de estados.

³Apêndice A

A seguir temos uma descrição mais detalhada das partes *atômica* e geral.

Parte Geral

O formalismo LMTO-ASA pode ser escrito em diferentes funções de base $\{\chi_i\}$ [39], de modo que podemos optar pela mais adequada para cada estudo. Ao invés da base canônica, na qual o LMTO foi inicialmente definido, escolhemos a base ortogonal, com funções de onda ortogonais entre si, e a base *tight-binding*(TB), definida para que as interações entre os sítios vizinhos seja de menor alcance possível. Estas bases são relacionadas à base canônica por um parâmetro de mistura Q (base ortogonal) ou \overline{Q} (base TB)⁴.

Como os valores de \overline{Q} são constantes e independentes do material, podemos obter a Hamiltoniana autoconsistente, Eq. 1.21, em duas partes independentes.

Na parte referente à estrutura do material, obtemos a matriz constante de estrutura TB

$$\overline{\boldsymbol{S}} = \boldsymbol{S}^0 (\boldsymbol{1} - \overline{\boldsymbol{Q}} \boldsymbol{S}^0)^{-1}$$
(1.24)

na qual **1** é a matriz identidade e S^0 a constante de estrutura na base canônica, cujos valores são tabelados [39]. A matriz \overline{S} relaciona vários sítios do material. No método RS-LMTO-ASA a estrutura do material permanece constante durante a autoconsistência assim, a matriz \overline{S} é calculada apenas uma vez e de forma independente das demais etapas.

Na outra parte, em posse da matriz de estrutura, calculamos os parâmetros potenciais relacionados ao centro e à largura da banda na base TB, respectivamente, $\overline{C_l} \in \overline{\Delta_l}$. Estes parâmetros têm uma estimativa inicial obtida da *parte atômica* e seus valores são atualizados durante a autoconsistência.

Com os $(C_l, \Delta_l \in Q_l)$ definidos, compomos a Hamiltoniana, Eq. 1.21, e podemos seguir com o cálculo da Eq. 1.22 utilizando o método de recorrência [37,38] no espaço real com o auxilio do terminador de Beer e Pettifor⁵ [40]. O método de recorrência é aplicado para matrizes esparsas, no caso, a Hamiltoniana TB atende este pré-requisito.

Em seguida podemos determinar a densidade de estados local $N_{R,L}(E)$ (LDOS - *local density* of states) projetada para cada sítio R não equivalente e cada orbital L = l, m destes sítios. Com as LDOS calculamos os momentos de ordem n da densidade de estados local, $m_{R,L}^{(n)}$:

$$m_{R,l}^{(n)} = \int_{-\infty}^{E_F} (E - E_{\nu,R,l})^n N_{R,l}(E) \, dE, \qquad (1.25)$$

 $^{^4{\}rm O}$ índice $^-$ representa a base TB, 0 a base canônica e os demais, sem índice, a base ortogonal. $^5{\rm Apêndice}$ B

calculada para a energia do centro de gravidade da banda, $E_{\nu,R,l}$. Desejamos descrever a banda ocupada, logo a integral varre a energia até o nível de Fermi (E_F) , de forma que a Eq. 1.25, para n = 0, fornece a ocupação de cada orbital.

Seguindo nos cálculos, devemos obter os parâmetros de potencial P_l que determinam as condições de contorno para cada esfera R, definido por:

$$P_l = 0.5 - \frac{1}{\pi} arctg(D_l),$$
(1.26)

com

$$D_l = 1 + (2l+1) \left[\left(\frac{Q_l^{-1}}{2(2l+1)} \frac{C_l - E_{\nu}}{C_l - E_{\nu} - \Delta Q_l^{-1}} \right) - 1 \right].$$
(1.27)

A Eq. 1.27 é a derivada logarítmica da solução da equação *tipo-Schrödinger* para o orbital l na fronteira r = s (contorno da esfera).

Uma vez obtidos os momentos da densidade de estados e os parâmetro P_l , o cálculo segue para a *parte atômica* que, ao chegar na sua autoconsistência, fornece novos C_l , $\Delta_l \in Q_l$. De forma independente ao cálculo descrito, ocorre também na *parte atômica* a obtenção do potencial de Madelung, VES, que dará o *shift* em energia nos valores do centro da banda e do E_{ν} , devido os sítios atômicos estarem sob influência do campo cristalino.

Neste ponto usamos os parâmetros de potencial ortogonais calculados para expressar os parâmetros na base TB por:

$$\overline{\Delta}^{1/2} = \left[\mathbf{1} - (Q - \overline{Q}) \ \frac{C - E_{\nu}}{\Delta} \right] = \frac{\overline{C} - E_{\nu}}{C - E_{\nu}}.$$
(1.28)

Com os valores obtidos na Eq. 1.28, definimos uma nova Hamiltoniana pela Eq. 1.21. Resolvemos o problema de autovalores com o método de recorrência obtendo a nova LDOS. Na sequência, calculamos os novos momentos $m_{R,l}^{(n)}$, $P_l \in E_{\nu}$. Neste ponto ocorre o teste da autoconsistência, verificando se a diferença dos valores dos momentos e de P_l recém-calculados com relação aos calculados anteriormente, excede um valor pré-estabelecido. Caso a variação seja superior, fazemos uma média ponderada entre os valores novos e os antigos destas quantidades. Com o resultado, repete-se todo o procedimento até ser atingida autoconsistência, ou seja, o valor da diferença seja menor que o valor estabelecido.

Parte Atômica

Nesta parte da autoconsistência é realizada a solução da equação tipo-Schrödinger, Eq. 1.5, dentro de cada esfera R não equivalente, de acordo com os $m_{R,l}^{(n)} \in P_l$ obtidos na parte geral. Inicialmente usamos uma estimativa para $\phi_{R,L}$, $m_{R,l}^{(n)}$ (n = 0, 1, 2) e P_l . Desta forma, obtemos a densidade eletrônica $\eta_R(r)$ para cada esfera não equivalente R, segundo

$$\eta_R(r) = \frac{1}{4\pi} \sum_l \left[m_{R,l}^{(0)} \phi_{R,l}^2 + m_{R,l}^{(2)} (\dot{\phi}_{R,l}^2 + \phi_{R,l} \ddot{\phi}_{R,l}) \right],$$
(1.29)

na qual $\dot{\phi}_{R,l} \in \ddot{\phi}_{R,l}$ são a primeira e segunda derivada, com relação a energia e $E = E_{\nu}$, da solução radial da Eq. 1.5, dentro da esfera R.

Com o valor da Eq. 1.29 calculamos o potencial eletrostático V_{El} pela equação de Poisson

$$\nabla^2 V_{El} = -8\pi \,\eta_R(r),\tag{1.30}$$

em unidades atômicas de Rydberg. Calculamos também o potencial de correlação e troca, usando $\eta_R(r)$, na aproximação LSDA, Eq. 1.10. Logo, determinamos o potencial V_R , por

$$V_R = V_{El}[\eta_R(r)] + V_{xc}[\eta_R(r)] + V_N, \qquad (1.31)$$

 $\operatorname{com} V_N = -\frac{2Z}{r}.$

Dado o novo potencial, Eq.1.31, e as condições de contorno determinadas por P_l , resolvemos novamente a equação *tipo-Schrödinger* para obter as novas $\psi_{R,l}$ e suas derivadas. Assim, calculamos a nova densidade eletrônica $\eta_R(r)$, Eq. 1.29. Neste ponto ocorre o teste da autoconsistência da *parte atômica*, verificando se a diferença das densidades eletrônicas nova e antiga excede um valor pré-estabelecido. Caso a variação seja superior, fazemos uma média ponderada pelo fator β entre os valores novos e os antigos de $\eta_R(r)$:

$$\eta_R(r) = \beta \eta_R^{novo}(r) + (1-\beta) \eta_R^{antigo}(r), \qquad (1.32)$$

para $0 \leq \beta \leq 1$. O resultado obtido é utilizado no cálculo do novo V_R , repetindo-se todo o procedimento até ser atingida autoconsistência, ou seja, o valor da diferença seja menor que o valor estabelecido. Quando a autoconsistência é atingida, são calculados os parâmetros de potencial (C_l, Δ_l, Q_l) na base ortogonal para cada sítio não equivalente.

O potencial V_R , Eq. 1.31, é referente a uma esfera isolada. Para fazer a correção do potencial, acrescentando o efeito da distribuição eletrônica dos vizinhos e a autointeração, usamos o potencial de Madelung:

$$VES_{i} = \sum_{j \neq i} \frac{2 DQ(j)}{|\vec{R}_{i} - \vec{R}_{j}|} + \frac{2 DQ(i)}{R_{WS}},$$
(1.33)

com $\vec{R_i}$ a esfera de referência, $|\vec{R_i} - \vec{R_j}|$ a distância entre os sítios $i \in j$, R_{WS} o raios de WS e DQ a transferência de carga relativa ao sítio i. O primeiro termo da Eq. 1.33 representa o potencial presente em i devido aos outros sítios j, já o segundo representa o potencial de autointeração.

Conforme já foi dito, o potencial VES fará um deslocamento na escala de energia, modificando os valores do centro da banda (parâmetro C) e da energia do centro da banda, de forma:

$$C \to C + VES,$$

 $E_{\nu} \to E_{\nu} + VES.$

A seguir temos um esquema das parte geral e parte atômica, Fig. 1.1.

Parte Atômica

Parte Geral



Figura 1.1: Esquema autoconsistente do RS-LMTO-ASA, dividido em parte geral (vermelho) e parte atômica (azul). As setas (I) e (II) indicam a interligação entre as partes do cálculo.

1.2.2 Processo autoconsistente para superfícies metálicas

Na sessão anterior foi descrito o processo autoconsistente generalizado do RS-LMTO-ASA, o qual pode ser aplicado para qualquer sistema metálico. No entanto, o potencial eletrostático VES e o nível de Fermi E_F são determinados para cada tipo de sistema estudado. Ou seja, existem diferenças nos procedimentos de cálculo da estrutura eletrônica para *bulk*, superfície, impurezas em superfície, etc.

Para o estudo de superfícies metálicas utilizando este método, a estrutura semi-infinita deste sistema é simulada por um *cluster* com alguns milhares de átomos, cujo os sítios são posicionados em planos atômicos paralelos a direção de clivagem de interesse: [001], [110] ou [111].

No cálculo autoconsistente de superfícies incluímos as esferas vazias (EV-1 e EV-2), que simulam a região de vácuo, a superfície metálica (S) e as n camadas metálicas abaixo desta (S-1, S-2, S-3, etc). Existirão tantas camadas quanto forem necessárias, de forma que todas tenham propriedades diferentes do material cristalino periódico. Assim, o restante do *cluster* tem seus parâmetros fixos aos mesmos do *bulk* e não são modificados na autoconsistência. Isto porque se espera que as camadas mais afastadas da superfície (no interior do material) mantenham suas propriedades (os parâmetros $C \in \Delta$) inalteradas pela quebra de simetria que esta representa. Na Fig. 1.2 está representado o esquema de superfícies descrito.



Figura 1.2: Representação esquemática das camadas de uma superfície genérica (sem inclusão de defeitos).

Nesta configuração semi-infinita, uma pequena quantidade de carga pode ser transferida para

as regiões fora das esferas de WS dos átomos pertencentes ao plano atômico mais superficial. Para simular este efeito são incluídas uma ou duas camadas de esferas de WS vazias, ou seja, sem carga elétrica no princípio da autoconsistência, de forma a simular o vácuo. Durante o cálculo do RS-LMTO-ASA é determinada a quantidade de carga na vizinhança da superfície.

Este escape de elétrons dos planos atômicos carrega positivamente os mesmos e negativamente as esferas vazias. Essa separação de cargas faz com que a região da superfície comporte-se como um capacitor de placas paralelas, modificando o potencial eletrostático nos sítios distantes da superfície e, portanto, deslocando o nível de Fermi de um valor constante relativo ao valor da carga transferida na região da superfície [41,42].

Assim, no caso de sistemas com simetria bidimensional, o nível de Fermi é fixado no valor encontrado no cálculo autoconsistente para o material *bulk* associado com a parte semi-infinita do sistema metálico estudado. Desta forma, subtraímos o potencial de todas as camadas por V_{bulk} .

A energia de Fermi (E_F) do material *bulk* é obtida pela condição:

$$\sum_{R,L} \int_{E}^{E_{F}} N_{R,L}(E) dE = carga \ de \ val \hat{e}ncia.$$
(1.34)

Com a E_F fixada, podemos encontrar as LDOS e determinar a transferência de carga de cada sítio, inclusive nas esferas vazias.

Para os sistemas cristalinos periódicos, o potencial VES, devido a transferência de carga dada pela Eq. 1.33, é obtido pela soma de Ewald, considerando as contribuições de multipolos do potencial mais a carga em cada esfera. Para os sistemas bidimensionais, onde temos a simetria translacional somente ao longo dos planos paralelos à superfície, cada camada possui um potencial eletrostático diferente. Neste caso, as transferências de carga são usadas na soma de Ewald bidimensional de Skriver [41,42], para obter o potencial de Madelung e o valor de VESem cada sítio.

1.2.3 Processo autoconsistente para defeitos em superfícies metálicas

O estudo de defeitos isolados, impurezas ou nanoestruturas adsorvidas em superfícies, utilizando o RS-LMTO-ASA, pressupõe que já obtemos os parâmetros deste sistema de superfície específico. Da mesma maneira que a quebra de simetria do *bulk* para a superfície gerou uma mudança nos parâmetros do material, ao introduzir algum defeito sobre uma superfície metálica causamos uma perturbação na estrutura. Para a simulação tomamos o *cluster* da superfície, com os parâmetros convergidos e sem defeitos, e substituímos um átomo da esfera vazia por uma impureza substitucional, como indicado na Fig. 1.3.



Figura 1.3: Representação esquemática das camadas de uma superfície com impureza substitucional. A vizinhança desta é representada pelos átomos circunscritos pelos círculos pontilhados

Procedemos para o cálculo de forma análoga a descrita na sessão anterior. O nível de Fermi é fixo no valor calculado para o sistema *bulk*. Os parâmetros de potencial ($C \in \Delta$), as transferências de carga e o potencial VES dos sítios afastados do defeito são fixos nos valores calculados para a superfície.

Os valores que as transferências de carga ΔQ e os potenciais VES assumem na região próxima a impureza na superfície são calculados por:

$$\Delta Q = \Delta Q_{sup} + \Delta Q_{local} \tag{1.35}$$

e

$$VES = VES_{sup} + VES_{local}, \tag{1.36}$$

nas quais os índices *sup* e *local* estão relacionados, respectivamente, a superfície perfeita e a com perturbação (defeito).

No procedimento de simulação do novo *cluster*, para o caso de um átomo adsorvido na superfície metálica, por exemplo, fixamos o nível de Fermi no valor sem perturbação.

Na construção da Hamiltoniana do novo sistema usamos uma estimativa inicial para os parâmetros de potencial do sítio do adátomo, enquanto que, para os demais átomos, os parâmetros são fixos nos mesmos obtidos no cálculo para a superfície sem defeitos. Este processo descrito é chamado de sítio único (*single site*), pois os sítios na primeira vizinhança do átomo não são incluídos diretamente no cálculo.

O processo autoconsistente ocorre de forma similar ao descrito nas sessões anteriores, no entanto, além da Eq. 1.34, também utilizamos a Eq. 1.35 e a ΔQ_{sup} para determinar a transferência de carga ΔQ_{local} no sítio do átomo. Para que a carga do sistema seja conservada, o excesso de carga é distribuído na primeira vizinhança da impureza e o potencial VES_{local} no sítio do átomo será determinado em relação a transferência de carga resultante. Em seguida, usamos a Eq. 1.36 e o VES_{sup} para obter o novo VES do sistema. Desta forma, os novos parâmetros de potencial são misturados aos antigos para construir a nova Hamiltoniana e assim reiniciando o processo de cálculo até obter a autoconsistência. Ao final temos os parâmetros do cálculo single site convergido para o átomo.

Para melhor descrição do sistema, incluímos no cálculo os sítios representantes da esfera vazia e átomos não equivalentes que estão na primeira vizinhança da impureza, Fig. 1.4.



Figura 1.4: Representação esquemática das camadas de uma superfície com impureza substitucional. A vizinhança desta é representada pelos átomos circunscritos pelos círculos pontilhados

Utilizamos inicialmente, para a impureza, os parâmetros convergidos no cálculo *single site*. Para os átomos vizinhos, e os demais átomos do *cluster*, utilizamos os parâmetros de potencial obtidos no cálculo autoconsistente da superfície sem defeitos, porém, no caso dos últimos, os parâmetros são mantidos fixos.

Do processo de cálculo se obtêm as LDOS da impureza e sua primeira vizinhança. Logo,

teremos os $m_{R,l}^{(n)}$ e as novas ΔQ . Para que ocorra a conservação de carga, distribui-se a carga excedente na segunda vizinhança da impureza, permitindo que se obtenha os novos VES para a impureza e seus primeiros vizinhos com esta distribuição de carga. Em seguida são calculados os novos parâmetros de potencial, construída a nova Hamiltoniana, prosseguindo o cálculo até a convergência da impureza e seus primeiros vizinhos.

Este processo de inclusão de vizinhos pode ser efetuado até uma determinada vizinhança que não perceba mais a influência da impureza, de forma que seus parâmetros sejam bem próximos aos determinados para a superfície sem defeitos.

1.2.4 Ordenamento magnético e o acoplamento de troca J_{ij}

O ordenamento magnético dos sistemas depende da orientação em que os spins estão dispostos. Caso apresentem um eixo global de magnetização, os spins alinham-se de forma paralela (ferromagnética - FM) ou antiparalela (antiferromagnética - AFM) entre si. Por outro lado, quando há a ausência deste eixo, o ordenamento magnético é não colinear.

Neste trabalho estudamos estruturas de metais de transição 3d embebidos na superfície de metais 4d. Na literatura existem cálculos da fase paramagnética destes [43] e foi verificado, de acordo com o critério de Stoner [44], que a transição para uma fase FM ocorrerá se este material exibir uma alta densidade de estados no nível de Fermi. Portanto, o ferromagnetismo está associado a elementos do final da série 3d, ou seja, ferro (Fe), cobalto (Co) e níquel (Ni).

Por outro lado, o ferromagnetismo pode ser instável para outros elementos e o mínimo de energia encontra-se na fase AFM. Nestes casos a susceptibilidade AFM é maior que a FM, e pode ser mostrado [45,46] que materiais com bandas semi preenchidas são propensos ao antiferromagnetismo, caso dos elementos cromo (Cr) e manganês (Mn).

Para alguns sistemas complexos o ordenamento magnético nem sempre pode ser descrito pela suscetibilidade, devido à outras interações relevantes. Em certas condições, a Hamiltoniana efetiva clássica do modelo de Heisenberg é adequada para a descrição das flutuações de spin dos elétrons itinerantes. Esta é expressa por

$$H = -\sum_{i \neq j} J_{ij} \,\hat{\boldsymbol{S}}_i \cdot \hat{\boldsymbol{S}}_j, \qquad (1.37)$$

na qual \hat{S}_i é o vetor unitário que indica a direção do momento magnético no sítio i, J_{ij} parâmetro de troca entre os momentos $\hat{S}_i \in \hat{S}_j$. O modelo de Heisenberg é mais bem definido para sistemas

no qual os momentos são localizados e, desta forma, é necessário incluir nos cálculos apenas as interações dos vizinhos mais próximos.

Com o cálculo correto dos J_{ij} podemos estudar as configurações magnéticas do estado fundamental. Assim, os J_{ij} podem ser obtidos pela equação de Liechtenstein-Katsnelson [47], que estabelece a variação na energia relacionada com rotações infinitesimais dos momentos dos sítios i e j aplicando o Teorema da Força.

No RS-LMTO-ASA o cálculo da interação de troca tem abordagem similar. Entretanto, descrevemos J_{ij} dependente das funções de Green, as quais têm dimensão de inverso de energia [48]. Utilizando a relação entre as funções de Green verdadeiras e auxiliares [49,50] na representação ortogonal do LMTO-ASA, na qual a segunda derivada da função potencial é zero, obtemos:

$$J_{ij} = \operatorname{Im}\left[\frac{1}{4\pi} \,\mathfrak{T}\left(\int_{-\infty}^{E_F} \delta_i(E) G_{ij}^{\uparrow\uparrow} \delta_j(E) G_{ij}^{\downarrow\downarrow} \, dE\right)\right],\tag{1.38}$$

com o traço (\mathfrak{T}) sobre os índices orbitais $(l = 0, 1, e 2 \text{ ou } s, p e d, \text{ respectivamente}), G_{ij}^{\sigma\sigma} é o propagador do spin <math>\sigma$ entre os sítios $i e j e \delta_{l,i}$ a matriz diagonal com os elementos

$$\delta_{l,i}(E) = \frac{C_{l,i}^{\downarrow} \Delta_{l,i}^{\uparrow} - C_{l,i}^{\uparrow} \Delta_{l,i}^{\downarrow} + (\Delta_{l,i}^{\downarrow} - \Delta_{l,i}^{\uparrow})E}{(\Delta_{l,i}^{\uparrow} \Delta_{l,i}^{\downarrow})^{1/2}}$$
(1.39)

na qual $C_{l,i}^{\sigma}$ e $\Delta_{l,i}^{\sigma}$ são os parâmetros de potencial do sítio *i* na base ortogonal. Se $\Delta_{l,i}^{\downarrow} = \Delta_{l,i}^{\uparrow}$, a Eq. 1.39 torna-se independente da energia, ficando em função apenas da diferença entre os centros das bandas de spin-up e spin-down, como consequência.

Nos cálculos das interações de troca com o método RS-LMTO-ASA, partimos de um determinado ordenamento magnético entre dois átomos, FM ou AFM. Se esta configuração for estável contra rotações de spin, resulta que $J_{ij} > 0$. Caso contrario, se $J_{ij} < 0$, a configuração magnética é instável.

1.2.5 Magnetismo Não Colinear

Como citado na sessão anterior, o magnetismo não colinear ocorre quando há a ausência de um eixo principal de quantização dos spins. Experimentalmente são relatadas observações com a técnica SP-STM de estruturas magnéticas não colineares. Teoricamente existem diversos métodos computacionais capazes de tratar este tipo de ordenamento magnético com diferentes abordagens. Uma delas é com relação se a não colinearidade é intra-atômica ou interatômica. Outra é relacionada com os tipos de estruturas que podem ser estudadas, na qual a maioria é aplicada para átomos livre e sistemas periódicos.

O RS-LMTO-ASA trata da magnetização interatômica, ou seja cada sítio atômico possui um único eixo de quantização, e é um dos poucos métodos capaz de investigar o magnetismo não colinear em materiais nanoestruturados com baixa simetria [16,51].

Na aproximação LSDA mostramos que a densidade eletrônica é expressa pela matriz densidade $\rho(\vec{r})$, Eq. 1.11, a qual é dividida em um termo da densidade eletrônica não magnética $n(\vec{r})$ e outro da densidade eletrônica de magnetização $\boldsymbol{m}(\vec{r})$.

Pelo método de recorrência⁶, a LDOS pode ser obtida a pela seguinte equação

$$N(E) = -\frac{1}{\pi} \operatorname{Im} \mathfrak{T}[\boldsymbol{G}(E)], \qquad (1.40)$$

na qual G(E) é a matriz cujo os elementos são funções de Green dadas por

$$G(E) = (E - H)^{-1}, (1.41)$$

para cada esfera atômica centrada em R e orbitais l.

De forma análoga, a densidade magnética de estados, aplicada para um arranjo colinear, é calculada como

$$m(E) = -\frac{1}{\pi} \operatorname{Im} \mathfrak{T}[\sigma_z G(E)], \qquad (1.42)$$

na qual o eixo de quantização preferencial será o eixo z, representado na Eq. 1.42 pela matriz de Pauli σ_z , resultando na magnetização $m_z(E)$.

Para tratar do magnetismo não colinear devemos calcular os termos fora da diagonal principal da Eq. 1.41. Fazer isto, usando o método de recorrência, é de grande custo computacional. No entanto podemos utilizar sucessivas transformações unitárias \mathcal{U} na Hamiltoniana $H \rightarrow H' = \mathcal{U}H\mathcal{U}^{\dagger}$, o que se estende para as funções de Green $G' = \mathcal{U}G\mathcal{U}^{\dagger}$ [16]. Desta forma, obtêm-se a densidade de estados magnética generalizada, incluindo a possibilidade de ordenamento não colinear,

$$m(E) = -\frac{1}{\pi} \operatorname{Im} \mathfrak{T}[\boldsymbol{\sigma}' \boldsymbol{G}'(E)], \qquad (1.43)$$

com σ' e G', respectivamente, uma matriz de Pauli e a função de Green após a transformação unitária escolhida. Esta corresponde a uma rotação de spin onde a matriz de transformação \mathcal{U}

⁶Apêndice B

pode ser calculada utilizando as matrizes de rotação de spin-1/2, de modo que

$$\mathcal{U}\sigma_j \mathcal{U}^{\dagger} = \sigma'_z \ (j = x, y, z). \tag{1.44}$$

Contudo, \mathcal{U} é definida de forma diferente para cada direção, para que cada uma das transformações representadas pela Eq. 1.44 resulte em uma matriz diagonal. Isto significa que ao efetuarmos rotações em σ para obter σ' , o faremos de forma que σ'_x seja uma matriz diagonal e por consequência poderemos encontrar a componente $m_x(E)$ da Eq. 1.43. Em analogia, podemos encontrar a componente $m_y(E)$ a partir de σ'_y , também diagonal.

Ao decompormos a Hamiltoniana em uma parte dependente de spin (\boldsymbol{b}) e outra independente deste (H^0) , a transformação unitária \mathcal{U} atua apenas na primeira. Desta maneira

$$\boldsymbol{H}' = H^0 \, \mathbf{1} + \boldsymbol{b} \cdot \mathcal{U} \boldsymbol{\sigma} \mathcal{U}^{\dagger}. \tag{1.45}$$

Em seguida, os elementos da Eq. 1.45 são construídos usando parâmetros do LMTO na base *tight-binding* e a aproximação de primeira ordem. Portanto, a parte independente do spin é dada por

$$H^{0}_{Q,Q'} = \overline{C}^{0}_{Q} + \overline{\Delta}^{0 \ 1/2}_{Q} \overline{S}_{Q,Q'} \overline{\Delta}^{0 \ 1/2}_{Q'} + \overline{\Delta}^{1 \ 1/2}_{Q} \overline{S}_{Q,Q'} \overline{\Delta}^{1 \ 1/2}_{Q'} \boldsymbol{m}_{Q} \cdot \boldsymbol{m}_{Q'}, \qquad (1.46)$$

e a parte dependente

nas quais Q = R, L e os índices 0 e 1 denotam os parâmetros de potencial independentes e dependentes do spin, respectivamente.

A Hamiltoniana na Eq. 1.45 é resolvida pelo método de recorrência três vezes, uma vez que é feita uma transformação unitária para cada direção. Ao final obtemos $m_x(E)$, $m_y(E)$ e $m_z(E)$, que ao serem integradas até o nível de Fermi correspondem a direção do momento de spin local.

Capítulo 2

Nanoestruturas de Metais 3d embebidas na superfície de Pd(110)

A importância dos componentes eletrônicos baseados em nanotecnologia incentiva a pesquisa sobre as técnicas de produção, incluindo investigações teóricas e experimentais sobre autoarranjo (self-assembly) e a auto-organização (self-organization). Recentemente, estudos mostraram que a deposição de metais 3d sobre monocamadas de Pd(110), a temperatura ambiente, leva a formação de nanofios de Pd, como resultado da interdifusão dos átomos depositados na camada superior do substrato [10,19]. Entretanto, apenas a parte estrutural foi explorada e não há estudos específicos sobre as propriedades magnéticas desses sistemas. Com vista nestas motivações, este capítulo trata dos cálculos *ab initio* da estrutura eletrônica e propriedades magnéticas de nanoestruturas de metais 3d embebidas na superfície Pd(110), via o método RS-LMTO-ASA [14–16], considerando o acoplamento spin-órbita e sem relaxação estrutural.

2.1 Cálculos Preliminares: Paládio

Neste trabalho, escolhemos o paládio (Pd) como substrato para simular nanoestruturas metálicas adsorvidas devido sua alta densidade de estados no nível de Fermi, o que indica que este material tem elevada susceptibilidade magnética, segundo o critério de Stoner [44]. Nosso estudo também foi motivado por recentes aplicações do Pd em trabalhos experimentais e investigações teóricas, conforme citado na abertura deste capítulo. Um dos estudos mostra que após a deposição de metais 3d sobre a superfícies de Pd(110), alguns destes átomos expelem Pd da camada superior e os substituem como impurezas. Os átomos de Pd que foram expelidos formam nanofios adsorvidos sobre a superfície, dos quais uns são monoatômicos, apenas Pd, e outros contém alguns átomos 3d metálicos [19]. Em experimentos utilizando técnicas de microscopia e espectroscopia de tunelamento (*scanning tunneling microscopy* - STM e *scanning tunneling spectroscopy* - STS) foi verificado que a deposição de Cr, Mn, Fe, Co e Ni no Pd(110), à temperatura ambiente, causa a formação de fios monoatômicos de Pd [10]. Em nossa pesquisa, simulamos estruturas análogas às observadas experimentalmente e investigamos as propriedades magnéticas de tais estruturas.

2.1.1 Pd *bulk*

No método RS-LMTO-ASA, antes de realizar os cálculos de estruturas mais complexas é necessária a obtenção dos parâmetros de potencial do material *bulk* e das superfícies nas direções desejadas. Inicialmente calculamos o Pd *bulk* utilizando um *cluster* com cerca de 7400 átomos, de estrutura cristalina *face centered cubic* (*fcc*) com parâmetro de rede experimental do Pd puro $(a = 3.890 \text{\AA})$ e raio de "Wigner Seitz" $R_{ws} = 1.520 \text{\AA} = 2.873 u.a.$ A Hamiltoniana utilizada na autoconsistência inclui a interação de spin-órbita.



Figura 2.1: LDOS do Pd bulk.

Na Fig. 2.1 apresentamos a densidade local de estados (*local density of states* - LDOS) calculada para o Pd *bulk*, onde verifica-se um elevado valor da LDOS no nível de Fermi (E_F) .

Podemos obter o momento magnético de spin fazendo a diferença entre as ocupações das bandas majoritárias e minoritárias, resultando em um valor nulo para o Pd *bulk*. O momento magnético orbital é proporcional a diferença das ocupações no nível de Fermi, e da mesma forma, possui valor nulo.

2.1.2 Superfícies de Pd nas direções [110] e [111]

Para o cálculo das superfícies de Pd tomamos sistemas compostos por camadas de esfera vazia (EV), simulando a região de vácuo, e camadas de Pd a serem calculadas (S, S - 1, S - 2, ...), consideradas em número suficiente para que a última tenha a LDOS similar a do Pd *bulk* (Fig.2.1). Com isso as camadas subsequentes a esta não são modificadas na autoconsistência, sendo mantidas fixas às propriedades do *bulk*.

Partindo de um *cluster fcc* e usando a energia de Fermi e parâmetros potenciais calculados para o Pd *bulk*, escolhemos as direções de clivagem [110] e [111] gerando sistemas de superfície com cerca de 6200 e 13300 átomos, respectivamente. A superfície de Pd(110) é composta por uma esfera vazia (EV1) e três planos de Pd (S, S-1 e S-2) com uma distância entre os planos $d = \frac{\sqrt{2}}{4}a \approx 1.377\text{\AA}$. Já a Pd(111) é composta por duas esferas vazias (EV1 e EV2) e quatro camadas de Pd (S, S-1, S-2 e S-3), com $d = \frac{\sqrt{3}}{3}a \approx 2.245\text{\AA}$. Como consequência, os átomos de uma mesma camada têm números de coordenação diferentes em cada sistema. Por exemplo, ao escolhermos um sítio da camada S este possui um total de 7 primeiros vizinhos no sistema [110] e 9 no sistema [111], ilustrados na Fig. 2.2.



Figura 2.2: Ilustração dos primeiros vizinhos de um sítio na camada S nas superfícies (110) e (111) em um cluster fcc. Os sítios vizinhos são indicados pela camada a qual pertencem e seguidos de *.

ΔQ	EV 1	EV 2	S	S-1	S-2	S-3
Pd(110)	0.32		- 0.37	0.03	0.03	
Pd(111)	0.00	0.12	- 0.15	0.03	0.00	0.00

Tabela 2.1: Transferência de carga para as superfície Pd(110) e Pd(111).

A partir dos cálculos autoconsistentes obtivemos as LDOS das superfícies Pd(110) e Pd(111), Fig. 2.3 e Fig. 2.4, respectivamente.



Figura 2.3: LDOS das camadas (S),(S-1) e (S-2) para a superfície Pd(110) e LDOS do Pd bulk para comparação.


Figura 2.4: LDOS das camadas (S), (S-1), (S-2), (S-3) para a superfície Pd(111).

A LDOS relacionada à banda d do plano S na direção [111] é mais larga que na direção [110] devido a primeira possuir maior número de coordenação que a segunda, e ambas são mais estreitas que a do Pd *bulk*. O estreitamento das bandas da LDOS não leva a valores maiores das LDOS em E_F para as camadas das superfícies, comparada ao valor do *bulk*. Desta forma, obtivemos que as superfícies de Pd também apresentam elevada susceptibilidade magnética, mas com momentos magnéticos de spin e orbital nulos.

2.2 Nanoestruturas de Metais 3d embebidas na superfície de Pd(110)

Estudamos dois tipos de sistemas. O primeiro é composto por X+1 átomos de Pd, simulando

fios monoatômicos de Pd adsorvidos sobre Pd(110), e X átomos de metais 3*d* embebidos na camada S de Pd(110) (Tipo 1). Para este caso, investigamos as propriedades magnéticas de impurezas substitucionais de manganês (Mn) e cromo (Cr), com X = 1, 2, 3, e ferro (Fe), cobalto (Co) e níquel (Ni), com X = 1, 2, 3, 4. O outro tipo refere-se a ligas (2×2) em cadeias A-Pd-A-Pd, nas quais A é o metal de transição 3d e a quantidade X destes átomos pode ser X = 3ou 4 (Tipo 2). Na Fig. 2.5 temos a representação das nanoestruturas do Tipo 1, com X = 2e nanofio de Pd com X + 1 = 3 átomos (à esquerda), e do Tipo 2, com X = 3 (à direita). Os átomos considerados na autoconsistência estão na área em destaque.



Figura 2.5: Nanoestruturas metálicas embebidas na superfície Pd(110): impurezas substitucionais na camada S e nanofios de Pd sobre a superfície (Tipo 1 - à esquerda); e impurezas e átomos metálicos adsorvidos simulando cadeias A-Pd-A-Pd de liga (2×2) (Tipo 2 - à direita), mais detalhes na figura inferior.

 $\mathbf{38}$

Para átomos de Fe embebidos em Pd(110), obtivemos os momentos magnéticos de spin altos, $m_s \sim 3.22 \ \mu_B$, próximo da saturação, e momento orbital $m_o \sim 0.09 \ \mu_B$. Análogo ao que ocorre para as impurezas de Fe no Pd *bulk* [52,53], também obtivemos um elevado momento induzido nos vizinhos Pd, $m_s \sim 0.2 \ \mu_B$, levando a um momento magnético gigante para o sistema.

No caso de Co em Pd(110), obtivemos $m_s \sim 2.09 \ \mu_B$ e elevado momento orbital $m_o \sim 0.22 \ \mu_B$. O momento magnético induzido nos vizinhos Pd é de $m_s \sim 0.17 \ \mu_B$.

Para os átomos de Ni em Pd(110) obtivemos o momento magnético de spin $m_s \sim 0.71 \ \mu_B$, e momento orbital de $m_o \sim 0.13 \ \mu_B$. O momento induzido nos vizinhos Pd é $m_s \sim 0.08 \ \mu_B$.

No caso de átomos de Cr em Pd(110), os momentos magnéticos nos sítios de Cr são $m_s \sim 3.25 \ \mu_B$ e momento orbital $m_o \sim 0.03 \ \mu_B$. O momento induzido nos vizinhos Pd é $m_s \sim 0.1 \ \mu_B$. De forma análoga, para os átomos de Mn em Pd(110) o $m_s \sim 4.06 \ \mu_B$ e $m_o \sim 0.03 \ \mu_B$ e o momento induzido nos vizinhos Pd é $m_s \sim 0.18 \ \mu_B$.

Na Fig. 2.6 apresentamos os momentos magnéticos de spin e orbital, para um cálculo ferromagnético, de todas as estruturas estudadas de metais 3d embebidas em Pd(110). Verificamos que o momento de spin nos sítios de metais 3d decresce com o aumento do número de valência. O momento orbital nos átomos de Cr e Mn são pequenos, como resultado de uma configuração d^5 nas LDOS. Com o preenchimento da banda $d^{5\downarrow}$, é aumentada a diferença entre as ocupações no E_F , levando a maiores valores de m_o para os sítios de Co, e os de Fe e Ni um pouco menores (ver Fig. 2.7), conforme discutido na Ref. [43].

Os parâmetros de troca (J_{ij}) para primeiros vizinhos Fe são sempre positivos e muito mais intensos que outras interações entre pares mais distantes (ver Fig. 2.8) levando a configurações ferromagnéticas para todas as estruturas estudadas. Os J_{ij} para os primeiros vizinhos de Co, e Ni, são positivos e, apesar de serem menos intensos em relação ao Fe, levam também a configurações ferromagnéticas para todas as estruturas.

Os J_{ij} entre os primeiros vizinhos Cr são sempre negativos e mais intensos que outras interações entre os pares mais distantes (ver Fig. 2.8), levando a configurações antiferromagnéticas para todas as estruturas do Tipo 1. O magnetismo não colinear é obtido para a estrutura do Tipo 2, com X = 3, de modo que no estado mais estável os m_s dos átomos de Cr formam ângulos de 120° entre si. Para os primeiros vizinhos de Mn os J_{ij} também são negativos, levando a configurações antiferromagnéticas para as estruturas do Tipo 1, e ao magnetismo não colinear para as do Tipo 2, com X = 3, de forma que os m_s dos átomos de Mn também formam ângulos de 120° entre si. Na Fig. 2.9 mostramos a representação do estado não colinear citado.



Figura 2.6: Valores m_s (superior) e m_o (inferior) mais altos para as nanoestruturas do Tipo 1 e Tipo 2 em função do número de valência. Apresentamos apenas os valores mais elevados de m_s e m_o de cada nanoestrutura representada na Fig. 2.5 e os números entre parênteses indicam o Tipo da nanoestrutura.

40



Figura 2.7: LDOS do átomo em destaque da estrutura do Tipo 1, com X=3, para os metais 3d estudados. Observe o valor da LDOS minoritária em E_F .

41



Figura 2.8: Parâmetros de troca em função da distância dos pares de átomos para as estruturas de metais 3d misturadas em Pd(110), considerando uma configuração colinear ferromagnética.
Os números entre parênteses indicam o Tipo da nanoestrutura e a distância entre os átomos está em unidades do parâmetro de rede (a=3.890 Å).



Figura 2.9: Configuração magnética não colinear com ângulos de 120° entre os m_s para as estruturas do Tipo 2, com X = 3, para os átomos Cr e Mn em Pd(110).

Em síntese, neste capítulo obtivemos que o momento magnético induzido nos sítios Pd tem valores consideráveis, principalmente as estruturas de Fe (momento magnético gigante). Verificamos que os m_s nos sítios de metais 3*d* decresce com o número de valência destes metais e o número 1^{os} vizinhos. De forma geral, o momento orbital nos sítios 3*d* é baixo, exceto para os de Co. Obtivemos uma configuração magnética colinear para todas as estruturas Fe, Co e Ni, além das de Cr e Mn que não tenham frustração geométrica. Já estruturas de Mn e Cr, com geometria triangular, apresentam configuração magnética não colinear devido a frustração geométrica. Devido a isto, é sugestivo investigar o magnetismo não colinear em ligas Cr-Pd e Mn-Pd, visto que existem trabalhos experimentais caracterizando estas ligas [54].

Capítulo 3

Nanoestruturas de Cr adsorvidas na superfície de Pd(111)

O magnetismo itinerante do Cr possibilita que a interação de troca seja relevante entre primeiros, segundos e terceiros vizinhos Cr, e dependendo do substrato de deposição, e a hibridização com este, as nanoestruturas assumem diversos estados magnéticos [6,7]. Recentemente, foi mostrado por estudos teóricos e evidenciado por experimentos com o SP-STM (*Spin-Polarized Scanning Tunneling Microscopy*) diferentes configurações magnéticas para átomos antiferromagnéticos em superfícies triangulares [6–8,23,51,55], relacionadas a frustração geométrica. Por exemplo, estudos reportam que dos estados possíveis do diagrama de fase $J_1 - J_2$, o estado fundamental para uma monocamada de Cr sobre a superfície de Pd(111) é a estrutura de Néel com ângulos de 120° entre os momentos magnéticos dos átomos de Cr [7].

Visando compreender a formação de tais estados magnéticos relacionando a influência da frustração geométrica e o acoplamento de troca entre momentos de spin, estudamos neste trabalho nanoestruturas de Cr adsorvidas sobre a superfície Pd(111). Estas estruturas foram separadas em três grupos de análise: estruturas lineares (Fig. 3.1a-g): adátomo, dímero, trímero linear (TL), nanofios lineares (FL) com 4, 5, 9 e 10 átomos; nanofio zigue-zague (FZ) com 11 átomos (Fig. 3.1h); e estruturas triangulares (Fig. 3.1i-p): trímero triangular (TT), nanofios duplos (FD) com 8, 9 e 10 átomos, duplo triângulo (DT) e nanoilhas (NI) de 7, 12 e 13 átomos. Os cálculos via RS-LMTO-ASA foram realizados considerando o acoplamento spin-órbita e sem relaxação estrutural.



Figura 3.1: Nanoestruturas lineares de Cr sobre o Pd(111) (a) adátomo, (b) dímero, (c) trímero linear (TL), (d)-(g) nanofios lineares (FL) e nanoestruturas triangulares (h) nanofio zigue-zague (FZ),(i) trímero triangular (TT), (j)-(l) nanofios duplos (FD), (m) duplo triângulo (DT) e (n)-(p) nanoilhas (NI).

A Fig. 3.2 explicita que os momentos magnéticos de spin (m_s) decaem de forma aproximadamente linear com relação ao número de primeiros vizinhos Cr (n_{Cr}) , variando de $m_s \sim 4.46 \mu_B$, para o adátomo, à $m_s \sim 2.65 \mu_B$ para um sítio central do FD com 8 e 9 átomos de Cr, o que ocorre em virtude da maior hibridização dos átomos. Para os sítios de Pd o momento magnético induzido é $m_s \sim 0.1 \mu_B$. O momento orbital para ambos os sítios de Cr e Pd é pequeno, $m_o \sim 0.01 \mu_B$ e $m_o \sim 0.004 \mu_B$, respectivamente. Estes cálculos foram realizados considerando uma configuração colinear ferromagnética. Na Fig. 3.2-a apresentamos os valores de m_s médio por sítios de Cr que têm o mesmo n_{Cr} nas diferentes nanoestruturas estudadas. Note que há uma dispersão nos valores de m_s para cada valor de n_{Cr} . Na Fig. 3.2-b mostramos os valores de m_s médio por nanoestrutura estudada $(\overline{m}_s)^1$ em função do n_{Cr} médio por estrutura $(\overline{n}_{Cr})^2$, na qual podemos notar uma relação menos dispersiva e aproximadamente linear. O \overline{n}_{Cr} é calculado somando-se o n_{Cr} de cada átomo de Cr de uma dada nanoestrutura e dividindo pelo número total de átomos de Cr da referida estrutura.



Figura 3.2: (a) Momento de spin médio por sítios de Cr que têm o mesmo número de primeiros vizinhos Cr (m_s) em função do número de vizinhos Cr (n_{Cr}) para as estruturas de Cr sobre a superfície de Pd(111) mostradas nas Fig. 3.1 (b) Momentos de spin médio (\overline{m}_s) por nanoestrutura em função do número médio de primeiros vizinhos Cr (\overline{n}_{Cr}) . As letras e símbolos da figura referem-se as nanoestruturas da Fig. 3.1.

 ${}^{1}\overline{m}_{s} = \sum_{i}^{N} m_{s,i}/N$, com N o número total de átomos de Cr na nanoestrutura. ${}^{2}\overline{n}_{Cr} = \sum_{i}^{N} n_{Cr,i}/N$, com $n_{Cr,i}$ o número de primeiros vizinhos do sítio i de Cr.

3.1 Nanoestruturas lineares de Cr sobre a superfície de Pd(111)

Analisando os fios lineares, Fig. 3.1b - g, para as quais os átomos de Cr possuem no máximo dois primeiros vizinhos magnéticos, o acoplamento de troca (J_{ij}) é antiferromagnético entre os momentos de spin de sítios primeiros vizinhos.

Na Fig. 3.3 apresentamos os valores de J_{ij} entre o m_s do primeiro átomo de Cr e os demais, em função da separação entre estes. Podemos notar que o acoplamento assume valores significativos apenas para primeiros e segundos vizinhos, diminuindo em módulo com a distância interatômica, e oscilando entre valores positivos e negativos para os demais pares, tendendo a zero. Para efeito comparativo com as estruturas triangulares, na Fig. 3.3 também estão os J_{ij} do fio zigue-zague.



Figura 3.3: Valores do J_{ij} para os nanofios lineares (FL) e o nanofio zigue-zague (FZ) de Cr sobre a superfície de Pd(111). A distância entre os átomos está em unidades do parâmetro de rede (a=3.890 Å).

Como as estruturas de FL não são frustradas geometricamente e nem foi verificada a competição relacionada à interação de troca de primeiros e segundos vizinhos para tais estruturas, logo os estados encontrados têm apenas um eixo de quantização. Há uma exceção apresentada em seguida. Além disso, devido ao forte acoplamento citado entre os primeiros vizinhos Cr de fios lineares, as configurações antiferromagnéticas (AFM) são energicamente mais favoráveis. Com relação ao eixo de quantização (ou a direção de magnetização) destes estados AFM, foram obtidas diferentes soluções próximas em energia, as quais são apresentadas em seguida. Nos cálculos para o dímero encontramos possíveis eixos de quantização cuja diferença em energia entre estes estados é menor do que a precisão do método utilizado. Nas Fig. 3.4-1a e Fig. 3.4-1b a direção de magnetização está a 72° e 9° , respectivamente, do eixo perpendicular ao plano da estrutura.



Figura 3.4: Estruturas magnéticas para o dímero (1a-1b), trímero linear (2a-2c), fios lineares de 4 (3a-3b) e 5 átomos (4a-4b) de Cr sobre a superfície de Pd(111).

Para o trímero encontramos três possíveis eixos de quantização com valores muito próximos em energia (ver Fig. 3.4-2a, 2b e 2c), onde o estado apresentado na Fig. 3.4-2a é o estado fundamental. A diferença em energia entre estas configurações é: $E_{2a} - E_{2b} = E_{2a} - E_{2c} =$ -0.2mRy (\approx -2.7 meV), de forma que os índices estão relacionados com a referência das figuras. Nas Fig. 3.4-2a e Fig. 3.4-2b a direção de magnetização está a 61° e 3°, respectivamente, do eixo perpendicular ao plano da estrutura. O estado referente à Fig. 3.4-2c têm eixo de magnetização mais próximo à direção de crescimento do fio, fazendo aproximadamente 28° com relação a um eixo paralelo ao fio.

Os FL com 4 (ver Fig. 3.4-3a e 3b) e 5 átomos (ver Fig. 3.4-4a e 4b) contam com dois estados com valores muito próximos em energia, dos quais um é de configuração AFM perpendicular ao plano do substrato, Fig. 3.4-3a e 4a, e o outro com eixo de magnetização sob o ângulo de 42° e 46° com relação a direção paralela ao fio, Fig. 3.4-3b e 4b, respectivamente.



Figura 3.5: Estruturas magnéticas para os FL com 9 (5a e 5b) e 10 átomos (5c e 5d) de Cr sobre o Pd(111).

No cálculo para os fios com maior número de átomos, obtivemos apenas uma configuração de spin para cada estrutura. Referente ao caso de FL com 9 átomos, Fig. 3.5-5a e 5b, o eixo de magnetização está a 25° do eixo paralelo ao fio. No entanto, para o FL com 10 átomos, Fig. 3.5-5c e 5d, obtivemos uma configuração AFM inclinada (*canted*), onde há uma variação do alinhamento dos spins ao longo do FL 10, segundo uma discreta deflexão de 10° ($55^{\circ} < \theta < 65^{\circ}$). Inferimos que este estado magnético não colinear deve-se a diminuição da interação de troca entre primeiros vizinhos para fios mais longos (ver Fig. 3.3) levando a uma pequena competição entre as interações entre primeiros e segundos vizinhos. Cabe ressaltar que uma interação de Dzyaloshinskii-Moriya (DM) [56,57] não desprezível pode estar presente nesta estrutura, devido ao elevado acoplamento spin-órbita relativo ao substrato de Pd. Em trabalho futuro pretendemos investigar tal efeito.

3.2 Nanoestruturas triangulares de Cr sobre a superfície de Pd(111)

Nesta seção, investigamos o nanofio zigue-zague de 11 átomos, os nanofios duplos e nanoilhas de 7 e 13 átomos, compostos por setores triangulares, e a nanoilha de 12 átomos, parte de uma rede de *kagomé* composta por duplos triângulos.

3.2.1 Nanofio zigue-zague de 11 átomos de Cr sobre a superfície de Pd(111)

Para a estrutura zigue-zague, os átomos de Cr possuem dois ou quatro primeiros vizinhos Cr, não diferindo significantemente dos valores de J_{ij} com relação os fios lineares (ver Fig. 3.3).



Figura 3.6: Configuração magnética para os fios zigue-zague com 11 átomos (6a e 6b) de Cr sobre a superfície de Pd(111).

O arranjo dos momentos magnéticos para o fio zigue-zague é não colinear, Fig. 3.6-6a, devido a frustração geométrica. Isto significa que, por não haver solução que satisfaça todos os acoplamentos AFM entre primeiros vizinhos, uma configuração magnética para a qual há mais de um eixo de quantização é favorável energeticamente.

Obtivemos para o FZ três sub-redes de spin, onde os sítios (1, 5, 9) definem a 1^a sub-rede (**vermelho**) e os sítios (3, 7, 11) a 2^a sub-rede (**índigo**). A 3^a sub-rede é formada pelos sítios (2, 6, 10) em **laranja** e os (4, 8) em **verde**. Os ângulos entre os momentos de spin de sítios que compõem a mesma sub-rede são sempre inferiores a 20^o. A relação dos ângulos entre as

 135°

 115°

0

 14°

 132°

 128°

 14°

0

sub-redes	está	apresentada	na	Tabela	3.1.
-----------	------	-------------	----	--------	------

Sub-rede \times Ângulos

vermelho

índigo

laranja

verde

Tabela 3.1: Ângulos entre os m_s das sub-redes do FZ de Cr sobre o Pd(111) representadas na Fig. 3.6.

vermelho

0

 110°

 135°

 132°

 110°

0

 115°

 128°

A frustração geométrica dos spins está associada ao fato de não haver solução que satisfaça as interações antiferromagnéticas entre primeiros vizinhos numa geometria triangular, ou ainda, que o mínimo de energia do sistema está dissociado do mínimo de energia das interações locais J_{ij} [58]. No caso de 3 átomos dispostos na forma de um triângulo equilátero, se $J_{12} < 0$, $J_{13} < 0$ e $J_{23} < 0$, podemos encontrar os valores dos ângulos entre os m_s que minimizem a Hamiltoniana de Heisenberg, e que não obrigatoriamente seja um estado colinear. Considerando que os spins S_i dispostos nesta configuração tenham amplitude S e façam o angulo θ_i com o eixo x, a energia associada será [58]

$$E = J \sum_{i} \mathbf{S}_{i} \cdot \mathbf{S}_{j}$$

= $J(\mathbf{S}_{1} \cdot \mathbf{S}_{2} + \mathbf{S}_{2} \cdot \mathbf{S}_{3} + \mathbf{S}_{3} \cdot \mathbf{S}_{1})$
= $JS^{2}(\cos(\theta_{1} - \theta_{2}) + \cos(\theta_{2} - \theta_{3}) + \cos(\theta_{3} - \theta_{1}).$ (3.1)

Para encontrar os valores de θ_1 , θ_2 e θ_3 que minimizam a Eq. 3.1, faremos cada derivada desta com relação as θ_i igual a zero

$$\frac{\partial E}{\partial \theta_1} = -JS^2 \left[\sin(\theta_1 - \theta_2) - \sin(\theta_3 - \theta_1) \right] = 0, \qquad (3.2)$$

$$\frac{\partial E}{\partial \theta_2} = -JS^2 \left[\sin(\theta_2 - \theta_3) - \sin(\theta_1 - \theta_2) \right] = 0, \qquad (3.3)$$

$$\frac{\partial E}{\partial \theta_3} = -JS^2 \left[\sin(\theta_3 - \theta_1) - \sin(\theta_2 - \theta_3) \right] = 0.$$
(3.4)

desta forma resta que $(\theta_1 - \theta_2) = (\theta_3 - \theta_2) = (\theta_3 - \theta_1) = 120^{\circ}$ [58], levando a configuração magnética para a qual exista mais de um eixo de quantização, ou, estado não colinear (ver Fig. 3.7). Na Fig. 3.6 alguns dos átomos de Cr possuem até 4 primeiros vizinhos, e que também associado a interação com o substrato, altera a orientação dos spins gerando um estado com ângulos diferentes de 120°. Note que para este sistema o modelo de Heisenberg não é suficiente para caracterizar a configuração magnética obtida por cálculo de primeiros princípios.

3.2.2 Frustração geométrica e quiralidade

A frustração geométrica pode levar a texturas de spin complexas, como na Fig. 3.6, para as quais a quiralidade é um importante parâmetro de ordenamento magnético. A quiralidade é definida como uma grandeza multispin relacionada às simetrias de uma dada estrutura não colinear de spins, calculada em duas formas: quiralidade vetorial (*vector spin chirality* - κ , Eq. 3.5) e a quiralidade escalar (*escalar spin chirality* - χ , Eq. 3.6) [24],

$$\vec{\kappa} = \frac{2}{3\sqrt{3}} \sum_{jk} (\vec{S}_j \times \vec{S}_k) \tag{3.5}$$

$$\chi = \vec{S}_i \cdot (\vec{S}_j \times \vec{S}_k) \tag{3.6}$$

nas quais i, j, k representam primeiros vizinhos.



Figura 3.7: Estados fundamentais, segundo o modelo de Heisenberg, com spins planares e $\theta_{ij} = 120^{\circ}$ entre os spins: (esquerda) dois estados quirais $\vec{\kappa} \to \kappa_z < 0$ e $\kappa_z > 0$ para o trímero triangular; (direita) estado quiral para o duplo triângulo com ambos setores com $\kappa = \kappa_z > 0$.

Para o caso de três átomos posicionados nos vértices de um triângulo equilátero, Fig. 3.7, a Eq. 3.5 é uma soma sobre os pares de primeiros vizinhos, a medida que se caminha no triângulo no sentido horário (j,k: 1,2 ; 2,3 e 3,1), de forma que $\kappa_z > 0$ e $\kappa_z < 0$ estão relacionados, respectivamente, aos produtos vetoriais no sentido horário e sentido anti-horário, e definem os dois estados quirais (ver Fig. 3.7). Portanto, valores não nulos de κ estão associados a quebra da simetria de paridade. Estudos indicam que para uma configuração espiral de spins *spin* spiral unidimensional, $\kappa \neq 0$ está relacionado com a corrente de spin entre os átomos vizinhos $\vec{j}_{j,k} \sim \vec{S}_j \times \vec{S}_k$ que induz a polarização elétrica $\vec{P} \sim \vec{e}_{j,k} \times \vec{j}_{j,k}$, e desta forma pode ser inferido experimentalmente o valor de κ [25,59–61].

O segundo tipo de quiralidade, Eq. 3.6, por sua definição revela que o ordenamento dos spins de átomos vizinhos na seção triangular são não coplanares se $\chi \neq 0$. Isto pode ser inerente da configuração de spin ou induzido por um campo magnético. Nota-se que os valores de χ definem estados quirais pela quebra da simetria de reversão temporal e de inversão, e que também, é proporcional ao ângulo sólido formado pelos momentos S_1 , S_2 e S_3 [27].



Figura 3.8: Quiralidade de spin para os m_s do fio zigue-zague representado na Fig. 3.6: (6c) $\vec{\kappa} \sim S_j \times S_{j+1}$ (j : 1, ..., 10) (vetores amarelos), calculados entre sítios consecutivos; (6d) valores de χ inscrito no seu respectivo setor triangular.

Sabemos que a corrente é uma grandeza física que possui essas mesmas características de quebra de simetria. Desta forma, para isolantes, podemos relacionar $\chi \neq 0$ com o surgimento espontâneo de corrente elétrica orbital $j_{i,jk} \neq 0$, percorrendo o "circuito" definido pelos 3 átomos, e de momento orbital $L_{i,jk} \neq 0$. Dada a relação $L_{i,jk} \propto j_{i,jk} \propto \chi_{i,jk}$, sabendo que o momento orbital interage com o campo magnético \vec{H} , conclui-se que $-\vec{L} \cdot \vec{H} \sim -\chi H$. Portanto é possível inferir experimentalmente o valor de χ [26,62]. Na literatura também é citada a relação de $\chi \neq 0$ e o efeito Hall anômalo, mostrando que a presença deste tipo de quiralidade pode ter importantes consequências em sistemas eletrônicos fortemente correlacionados [27].

Usando a Eq. 3.5, Eq. 3.6 e os valores dos m_s calculados por primeiros princípios para o FZ de Cr sobre o Pd(111) obtemos os valores de κ e χ , Fig. 3.8-6c e 6d. Nota-se que a quiralidade escalar χ mostra de forma mais clara as diferenças entre os ordenamentos magnéticos nos setores triangulares e, portanto, optamos pelo cálculo desta em nossa análise.

3.2.3 Trímero triangular e duplo triângulo de Cr adsorvidos na superfície de Pd(111)

Para compreender a influência da frustração geométrica e do acoplamento de troca na formação dos estados magnéticos deste trabalho, selecionamos como base duas estruturas triangulares, o trímero triangular (TT), Fig. 3.1-i, e o duplo triângulo (DT), Fig. 3.1-m, dos quais o último é composto por dois trímeros triangulares que compartilham um vértice.

Os ângulos entre os momentos de spin calculados para o trímero triangular sobre a superfície Pd(111) são de 120° portanto, estão de acordo com o previsto no modelo de Heisenberg para configurações com frustração geométrica. Note-se, no entanto, que os momentos magnéticos não estão no mesmo plano. Para o duplo triângulo, o resultado da autoconsistência revela ângulos diferentes da predição de 120° (ver Tabela 3.2). As configurações magnéticas para estas estruturas estão na Fig. 3.9. Estas diferenças entre os resultados previstos no modelo de Heisenberg e os cálculos de primeiros princípios são atribuídas à interação com o substrato de Pd.

$ heta_{ij}$	1	2	3	4	5
1	0	134	112	135	2
2	134	0	113	1	135
3	112	113	0	113	111
4	135	1	113	0	136
5	2	135	111	136	0

Tabela 3.2: Ângulos entre os m_s do duplo triângulo sobre o Pd(111) (ver Fig. 3.9). Os índices referem-se aos átomos representados na Fig. 3.1-m.

Como os m_s obtidos por autoconsistência para o DT são não coplanares, apresentamos os valores de χ na Fig. 3.10, na qual nota-se que os dois setores triangulares têm quiralidade diferentes.



Figura 3.9: Estados fundamentais calculados por primeiros princípios para o trímero triangular (esquerda) e para o duplo triângulo (direita).



Figura 3.10: Valores da χ para duplo triângulo com configuração magnética representada na Fig. 3.9. Observe que os dois setores triangulares têm quiralidades diferentes.

3.2.4 Nanofios duplos de Cr adsorvidos na superfície de Pd(111)

Os nanofios duplos (FD) são estruturas compostas por dois nanofios lineares paralelos, um composto pelos sítios pares (par) e o outro pelos sítios ímpares (impar), como ilustrado na Fig. 3.1j-*l*. Por exemplo, um FD com 9 átomos de Cr é composto por um fio *par* (sítios: 2,4,6,8) e outro *impar* (sítios: 1,3,5,7,9).

Calculamos as propriedades magnéticas para os FD com número total de 8, 9 e 10 átomos de Cr. Neste arranjo bidimensional os átomos de Cr, que possuem de dois a quatro primeiros vizinhos Cr, formam uma rede de trímeros triangulares. O acoplamento de troca é antiferromagnético e assume valores significativos apenas para primeiros e segundos vizinhos, diminuindo em módulo com a distância interatômica, oscilando entre valores positivos e negativos para os demais pares e, por fim, tendendo a zero.



Figura 3.11: J_{ij} para os FD de 8, 9 e 10 átomos de Cr sobre o Pd(111) em comparação ao FS de 4 (linha tracejada) e 5 (linha pontilhada) átomos. A distância entre os átomos está em unidades do parâmetro de rede (a=3.890 Å).

Para melhor análise, separamos os nanofios duplos em fios pares e ímpares segundo a numeração dos átomos na Fig. 3.1j-*l*. Desta forma, na Fig. 3.11 estão representados os valores do J_{ij} entre um átomo de Cr na extremidade do nanofio em análise e os demais átomos, em função da distância entre estes, considerando uma configuração colinear ferromagnética. Comparando estes resultados de J_{ij} com os obtidos para os FL de 4 e 5 átomos verificamos que há diminuição do módulo de J_{ij} devida a maior hibridização, visto que nos FL os átomos possuem no máximo 2 primeiros vizinhos Cr (n_{Cr}) e nos FD este valor pode chegar a $n_{Cr} = 4$.

Para os nanofios duplos, a estrutura magnética mais estável é não colinear devida a frustração geométrica nos setores triangulares, Fig. 3.12. Verificamos que a soma dos ângulos entre os momentos magnéticos nos sítios de Cr têm de aproximadamente 360° em cada setor triangular (ver Tabela 3.3, 3.4 e 3.5). Também na Fig. 3.12 estão os valores calculados da quiralidade χ para cada setor triangular, de modo que os estados quirais $\chi > 0$ são localizados mais no centro das estruturas do que os estados com $\chi < 0$. Assim, o uso da quiralidade χ caracteriza de forma clara a simetria do ordenamento magnético.





Figura 3.12: Configuração magnética não colinear para os nanofios duplos de Cr sobre o Pd(111)e os respectivos valores de χ para cada setor triangular.

θ_{ij}	1	2	3	4	5	6	7	8
1	0	141	128	11	95	148	57	84
2	141	0	91	151	46	71	163	56
3	128	91	0	118	137	20	72	147
4	11	151	118	0	106	137	46	95
5	95	46	137	106	0	117	152	11
6	148	71	20	137	117	0	91	128
7	57	163	72	46	152	91	0	141
8	84	56	147	95	11	128	141	0

Tabela 3.3: Ângulos entre os m_s do FD de 8 átomos sobre o Pd(111)Os índices referem-se aos átomos representados na Fig. 3.1-j.

θ_{ij}	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	0	140	126	12	99	149	34	58	161
2	140	0	93	152	41	71	174	82	59
3	126	93	0	114	134	23	92	174	35
4	12	152	114	0	111	137	22	70	149
5	99	41	134	111	0	112	133	41	100
6	149	71	23	137	112	0	115	153	12
7	34	174	92	22	133	115	0	92	127
8	58	82	174	70	41	153	92	0	140
9	161	59	35	149	100	12	127	140	0

Tabela 3.4: Ângulos entre os m_s do FD de 9 átomos sobre o Pd(111). Os índices referem-se aos átomos representados na Fig. 3.1-k.

θ_{ij}	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	0	142	126	10	99	143	35	82	171	46
2	142	0	92	152	43	75	175	60	32	170
3	126	92	0	116	135	17	92	152	61	80
4	10	152	116	0	109	133	25	92	173	36
5	99	43	135	109	0	118	133	17	75	144
6	143	75	17	133	118	0	109	135	43	98
7	35	175	92	25	133	109	0	116	152	12
8	82	60	152	92	17	135	116	0	91	128
9	171	32	61	173	75	43	152	91	0	141
10	46	170	80	36	144	98	12	128	141	0

Tabela 3.5: Ângulos entre os m_s do FD de 10 átomos sobre o Pd(111). Os índices referem-se aos átomos representados na Fig. 3.1-l.

3.2.5 Nanoilhas de Cr adsorvidas na superfície de Pd(111)

O magnetismo itinerante do Cr torna possível que J_{ij} além dos primeiros vizinhos sejam relevantes. Assim, dependendo do substrato de deposição e a hibridização com este as nanoestruturas assumem diversos estados magnéticos. O diagrama de fase das relações entre os J_{ij} (primeiros e segundos vizinhos), segundo o modelo de Heisenberg, para redes triangulares à T = 0 K [6,7], mostra como são possíveis arranjos ferromagnéticos, estados de Néel com ângulos de 120°, spin spiral e cadeias com arranjo colinear chamado collinear row-wise antiferromagnetic. Estudos experimentais mostram que o estado fundamental para a monocamada de Cr sobre Pd(111) é a estrutura de Néel com ângulos de 120° entre os m_s de primeiros vizinhos Cr, considerando a relaxação estrutural [7]. Para compreender a formação desses estados frustrados geometricamente, estudamos as nanoilhas (NI) de 7 e 13 átomos de Cr sobre o Pd(111), Fig. 3.1-n e p, respectivamente.

Por outro lado, a rede de *kagomé* 2D antiferromagnética, formada por duplos triângulos, é um dos principais exemplos de frustração geométrica. Estudos recentes sobre compostos em rede de *kagomé* elencam propriedades quirais dos estados magnéticos e sua relação com a interação de Dzyaloshinskii-Moriya [20–22]. Desta forma, motivados por estes estudos, escolhemos também estudar a nanoilha de 12 átomos de Cr sobre o Pd(111), Fig. 3.1-o, que pode ser relacionada como uma unidade da superfície de *kagomé*, para a análise de suas propriedades magnéticas.

Para as NI de 7 e 13 átomos o estado ferromagnético não é estável em nossos cálculos, assim as interações entre primeiros vizinhos são AFM. Ao comparar os valores médios de J_{ij} entre o átomo central de Cr e seus 6 primeiros vizinhos destas NI, verificamos que há uma diminuição de 2.6 mRy no módulo de J_{ij} na NI de 13 átomos, com relação aos J_{ij} entre os mesmos sítios na NI de 7 átomos. Isto é devido a maior hibridização do átomo central pela presença da segunda camada de vizinhos para NI de 13 átomos. Na Fig. 3.13 estão os valores médios dos J_{ij} para cada tipo de acoplamento, FM ou AFM, indicados com cores.

Para a NI de 12 átomos o cálculo foi realizado para uma configuração colinear ferromagnética. Para primeiros vizinhos os $J_{ij} < 0$, logo o acoplamento é AFM e apresenta valores significativos. Para os terceiros vizinhos o J_{ij} também é elevado e favorece o acoplamento FM. Na Fig. 3.14 estão os valores médios dos J_{ij} para cada tipo de acoplamento, também indicados com cores.



Figura 3.13: Os J_{ij} para as nanoilhas de 7 (NI 7) e 13 (NI 13) átomos entre 1^{os} e 2^{os} vizinhos: FM (verde e laranja) e AFM (magenta e vermelho).



Figura 3.14: Os J_{ij} para a nanoilha de 12 átomos (NI 12) entre 1^{os} (FM instável) e 3^{os} vizinhos (FM estável).

Para a NI de 7 átomos obtivemos uma configuração magnética não colinear, com a formação de duas sub-redes compostas pelos sítios de 2^{os} vizinhos 1-5-6 (\circ) e 2-3-7 (\circ), com seus m_s aproximadamente paralelos (ver Fig. 3.15). As sub-redes têm o ângulo de aproximadamente 154^o entre estas e o átomo central de Cr tem $\theta \sim 100^{\circ}$ em relação aos demais.



Figura 3.15: Configuração magnética calculada para as nanoilhas de 7 (NI 7) e 13 átomos (NI 13) de Cr sobre a Pd(111) e os valores de χ para cada setor triangular dos respectivos estados.

Para a NI de 13 átomos o estado estável é um arranjo em que o m_s do átomo central está AFM canted em relação aos momentos de seus primeiros vizinhos e FM canted em relação aos segundos vizinhos, formando uma estruturas em anéis antiferromagnéticos inclinados (canted ringed antiferromagnetic) representado na Fig. 3.15. Os ângulos entre os m_s dos átomos, além da orientação dos momentos em relação ao eixo perpendicular ao plano da estrutura, estão na Tabela 3.6.

Na Fig. 3.15 também estão os valores de χ calculados para cada configuração magnética

das NI de 7 e 13 átomos. A NI de 7 átomos possui setores triangulares com valores positivos e negativos de χ . No entanto, a NI de 13 átomos têm em todos os setores $\chi > 0$. Isto mostra que apesar dos momentos serem inclinados uns em relação aos outros, o ordenamento magnético é simétrico em todos os setores da estrutura.

θ_{ij}	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	\perp
1	0	14	12	16	13	1	173	175	163	166	173	174	171	59
2	14	0	5	4	4	14	172	170	177	179	171	171	175	72
3	12	5	0	4	7	12	173	173	174	176	175	172	176	71
4	16	4	4	0	8	16	170	169	178	176	171	169	173	75
5	13	4	7	8	0	13	174	170	173	176	171	173	175	69
6	1	14	12	16	13	0	173	175	163	166	173	173	171	59
7	173	172	173	170	174	173	0	4	11	8	5	1	3	116
8	175	170	173	169	170	175	4	0	12	9	2	5	5	116
9	163	177	174	178	173	163	11	12	0	3	10	12	8	105
10	166	179	176	176	176	166	8	9	3	0	8	8	5	108
11	173	171	175	171	171	173	5	2	10	8	0	6	4	114
12	174	171	172	169	173	173	1	5	12	8	6	0	4	117
13	171	175	176	173	175	171	3	5	8	5	4	4	0	112

Tabela 3.6: Ângulos entre os m_s da NI de 13 átomos sobre o Pd(111). Os índices ij referemse aos átomos representados na Fig. 3.1-p $e \perp$ representa o eixo perpendicular ao plano da estrutura.

Para a NI de 12 (célula unitária da rede de kagomé) átomos obtivemos dois estados estáveis cuja a diferença em energia entre estes é menor do que a precisão do método utilizado, Fig. 3.16. As duas configurações são não colineares, com a formação de três sub-redes compostas pelos sítios de 3° vizinhos 3-4-7-12 (°), 1-6-9-10 (°) e 2-5-8-11 (°), com os momentos de cada sub-rede aproximadamente paralelos e $\theta \sim 120^{\circ}$ entre as sub-redes (ver Fig. 3.14).

Um dos estados, Fig. 3.16-I, está mais próximo da solução referente ao modelo de Heisenberg. No outro estado, Fig. 3.16-II, cada sub-rede faz um ângulo diferente com o eixo perpendicular ao plano da NI: ~ 4° para (°), ~ 58° para (°) e ~ 62° para (°).

Na Fig. 3.16 também estão os valores de χ calculados para cada configuração magnética obtida para a NI de 12 átomos. O estado representado na Fig. 3.16-I possui setores triangulares com valores positivos e negativos de χ , distribuídos de forma simétrica. O estado na Fig. 3.16-II tem em todos os setores triangulares $\chi < 0$, portanto o ordenamento magnético é simétrico em todos os setores da estrutura.



Figura 3.16: Configurações magnéticas (I e II) calculadas para a nanoilha de 12 átomos (NI 12) de Cr sobre a Pd(111) e os valores de χ para cada setor triangular dos respectivos estados.

A comparação da estrutura quiral da NI de 12 átomos (II) com a da NI de 13 átomos, Fig. 3.17, indica que a ausência do átomo central, ou seja, um defeito na estrutura, altera o ordenamento magnético, provocando a inversão dos valores de χ .

Em síntese, neste capítulo verificamos que para todas as nanoestruturas estudas o m_s nos sítios de Cr decresce de forma aproximadamente linear com o aumento do número de primeiros vizinhos. Obtivemos para as estruturas lineares uma configuração magnética colinear estável, com diferentes orientações dos eixos de magnetização, exceto para o nanofio de 10 átomos que apresenta configuração antiferromagnética *canted*. Para as nanoestruturas triangulares os estados não colineares são mais estáveis. Descrevemos o ordenamento magnético das estruturas segundo sub-redes de spin, mas devido à complexidade de alguns casos, utilizamos o conceito de quiralidade para melhor caracterização dos estados. Verificamos que a quiralidade escalar



Figura 3.17: Comparação das estruturas quirais representadas nas Fig. 3.16-II (NI 12) e Fig. 3.15 (NI 13).

 χ revela de forma mais simples as simetrias do ordenamento magnético das nanoestruturas triangulares, ao invés do vetor quiralidade de spin κ .

63

Considerações Finais

Neste estudo tivemos como objetivo principal investigar o complexo magnetismo de nanoestruturas, embebidas ou adsorvidas, em superfícies metálicas, através de cálculos de primeiros princípios usando o método RS-LMTO-ASA. Para tal, investigamos impurezas substitucionais e ligas (2×2) de metais de transição 3*d* (Cr, Mn, Fe, Co e Ni) misturadas à superfície Pd(110), além de nanoestruturas de Cr adsorvidas sobre a superfície de Pd(111).

Para o primeiro caso, exposto no capítulo 2, obtivemos que o momento magnético induzido nos sítios Pd tem valores consideráveis, dos quais destacamos o relativo às estruturas de Fe, que atribuem um momento magnético gigante para este sistema. Verificamos também que o momento de spin nos sítios de metais 3*d* decresce com o aumento do número de valência destes metais, bem como com o aumento do número primeiros vizinhos. De forma geral o momento orbital nos sítios 3*d* é baixo, exceto para os de Co. Constatamos que o acoplamento de troca entre os sítios de primeiros vizinhos é ferromagnético para Fe, Co e Ni, e antiferromagnético para Cr e Mn, em todas as estruturas estudadas. Em virtude disto, temos uma configuração magnética colinear para todas as estruturas Fe, Co e Ni, além das de Cr e Mn que não tenham frustração geométrica. As estruturas de Mn e Cr, com geometria triangular entre os átomos 3d, apresentam configuração magnética não colinear devido a frustração geométrica. Em estudos futuros pretendemos investigar o magnetismo não colinear em ligas Cr-Pd e Mn-Pd.

Para o segundo caso, referente as estruturas de Cr sobre a superfície Pd(111), exposto no capítulo 3, verificamos que o momento de spin nos sítios de Cr decresce de forma aproximadamente linear com o aumento do número de primeiros vizinhos. Obtivemos que o acoplamento de troca entre os sítios de primeiros vizinhos Cr é antiferromagnético para todas as estruturas estudadas. Devido isto, para as estruturas lineares uma configuração magnética colinear é mais estável. No entanto, os estados encontrados se diferenciam na orientação dos eixos de magnetização. A exceção é o caso do nanofio de 10 átomos que têm uma configuração antiferromagnética *canted*. Para as nanoestruturas triangulares obtivemos um ordenamento magnético complexo, representado pelos estados não colineares. Isto é devido à frustração geométrica, além da interação com o substrato de Pd e, possivelmente, a interação de Dzyaloshinskii-Moriya. Descrevemos o ordenamento magnético do fio zigue-zague de 11 átomos e das nanoilhas segundo sub-redes de spin. Entretanto, devido à complexidade do arranjo dos spins atômicos, isto não é possível para os nanofios duplos. Desta forma, utilizamos o conceito de quiralidade para a compreensão das simetrias envolvidas e melhor caracterização dos estados. Verificamos que a quiralidade escalar χ revela de forma mais simples as simetrias do ordenamento magnético das nanoestruturas triangulares, ao invés do vetor quiralidade de spin. Portanto, calculamos a quiralidade escalar para os setores triangulares de todas aquelas estruturas e obtivemos valores não nulos, o que representa que os spins atômicos são não coplanares. Para os fios duplos, encontramos que os estados $\chi > 0$ concentram-se na região mais central e os $\chi < 0$ estão mais nas bordas desta nanoestrutura. Para o nanofio zigue-zague os setores triangulares têm sua maioria χ positivos. Com relação às nanoilhas destacamos que para a estrutura com 13 átomos a quiralidade χ tem valores positivos em todos os setores, devido ao ordenamento magnético ser aproximadamente antiferromagnético. Para a estrutura com 12 átomos, obtivemos dois estados com valores próximos em energia que se diferenciam pelo ordenamento magnético e os estados quirais. Um destes estados apresenta $\chi < 0$ para todos os setores triangulares, o que em comparação com os valores de χ da nanoilha de 13 átomos, leva a conclusão que a mudança no arranjo magnético causado pela ausência do m_s do átomo central levou a inversão da quiralidade. Como perspectivas, pretendemos investigar o papel da interação de Dzvaloshinskii-Moriva para a formação dos estados magnéticos apresentados.

Destacamos que os materiais investigados nesta dissertação têm relação direta com pesquisas experimentais realizadas nos últimos anos e, portanto, esperamos que nossos estudos ampliem o entendimento teórico das propriedades magnéticas e estimulem estudos das aplicações destes sistemas tanto na área de fabricação de dispositivos eletrônicos e como de spintrônica.

Apêndice A

O Formalismo LMTO-ASA

Uma das formas de resolver a equação de Kohn-Sham é através de métodos lineares, em que as funções de base $\{\chi_j\}$ para a expansão das funções de onda ψ_i são independentes da energia. À exemplo destes, o método linear LMTO-ASA (*linear muffin-tin orbital - atomic sphere approximation*) pode ser escrito na base canônica, base ortogonal e base tight-binding(TB), de modo que há possibilidade de escolha da base mais apropriada para a solução de um dado problema. No contexto deste trabalho utilizamos a base ortogonal, na qual as ψ_i são ortogonais entre si, e a base TB, que localiza as ψ_i e permite interações de menor alcance entre os sítios vizinhos. Estas são descritas nesse apêndice, e para uma formulação mais geral para as bases sugerimos a referência [39].

A.1 O problema de autovalores

No capítulo 1 vimos que a DFT reduz o problema de muitos corpos interagentes no problema de um elétron movendo-se sobre a ação de um potencial efetivo que condensa diversas interações, representado pela equação de Kohn-Sham, Eq. 1.5. Esta é uma equação *tipo-Schrödinger* cuja solução ψ_i é expandida no conjunto de funções base $\{\chi_j\}$ independentes da energia,

$$\psi_i = \sum_j \chi_j \ u_{j,i} \ , \tag{A.1}$$

em que $u_{j,i}$ são coeficientes da expansão. Substituindo a Eq. A.1 na equação tipo-Schrödinger obtemos a equação secular

$$(\boldsymbol{H} - \boldsymbol{E} \ \boldsymbol{O})\boldsymbol{u} = \boldsymbol{0},\tag{A.2}$$

com \boldsymbol{u} a matriz coluna de coeficientes $u_{j,i}$, \boldsymbol{H} a matriz Hamiltoniana e \boldsymbol{O} a matriz de superposição (*overlap*), tal que as últimas são descritas por

$$H_{j,k} = \langle \chi_j | (-\nabla^2 + V_{eff}) | \chi_k \rangle \tag{A.3}$$

е

$$O_{j,k} = \langle \chi_j | \chi_k \rangle. \tag{A.4}$$

Além das aproximações feitas no capítulo 1, outras são necessárias. Uma delas é a ASA (*atomic sphere approximation*), na qual considera-se que cada região atômica em um sólido densamente empacotado é simulada por uma condição de fronteira de simetria esférica, ou seja, a célula de Wigner-Seitz (WS) do cristal é aproximada como uma esfera atômica de raio a, de forma que a esfera tenha o mesmo volume da célula WS. Portanto, o cristal é preenchido por esferas centradas em cada sítio atômico R, desprezando as regiões intersticiais e as de superposição destas.

Outra aproximação é a MTO (*muffin-tin orbitals*), na qual o potencial efetivo total é aproximado como um potencial *muffin-tin*: esfericamente simétrico $V_{eff}(\vec{r}) \rightarrow V_{eff}(r) = V_R$ em cada esfera atômica R.

A.2 Desenvolvimento do formalismo LMTO-ASA na Base Canônica

No formalismo LMTO-ASA, as bases $\{\chi_j\}$ são escolhidas de forma apropriada para formarem um conjunto com número mínimo de elementos e que descrevam satisfatoriamente o sistema nas matrizes Hamiltoniana, Eq. A.3, e de superposição, Eq. A.4. Para os sistemas de metais de transição estudados são nove orbitais por sítio atômico associados ao número quântico l: um s(l = 0), três p (l = 1) e cinco d (l = 2). Essa característica precisa ser expressa nas bases.

Por simplicidade, considera-se inicialmente uma esfera atômica isolada de raio s e centrada no sítio \vec{R} . Dado um potencial *muffin-tin*, a solução da equação *tipo-Schrödinger* deve ser contínua e diferenciável em todo o espaço. A solução radial da Eq. 1.5 dentro dessa esfera \vec{R} (potencial esfericamente simétrico) depende da forma da solução fora da esfera (potencial constante) através da imposição de condições de continuidade da função de base e de sua derivada no contorno (em r = s). Além disto, na região fora da esfera atômica, é conveniente na aproximação ASA considerar o valor da energia cinética como nulo, uma vez que os espaços intersticiais são desconsiderados. Portanto, na região fora da esfera, a Eq. 1.5 torna-se a equação de Laplace, cuja solução no infinito é

$$K_{R,L}(r_R) = \left| \frac{\vec{r_R}}{a} \right|^{-(l+1)} Y_L(\hat{r}_R) , \qquad (A.5)$$

na qual $\vec{r}_R = \vec{r} - \vec{R}$ e Y_L são os harmônicos esféricos. O índice L = l, m é composto pelos números quânticos de momento angular l e de momento magnético m. A constante a é, usualmente, o raio de WS do material.

Para um orbital *muffin-tin* isolado obtemos a Eq. A.5 e esta solução é definida para todo o espaço externo a esfera R. Por tanto, para um conjunto destas esferas atômicas que simulam um cristal, podemos utilizar $K_{R,L}$ para elaborar as funções de base que descrevem o sistema. Em vista disto, basta corrigir a parte de $K_{R,L}$ em certos trechos de seu domínio, nos quais agora estão ocupados pelo interior das esferas centradas nos sítios $\vec{R}' \neq \vec{R}$. Essa substituição se dá por funções relacionadas com a solução da equação de *tipo-Schrödinger* dentro das esferas \vec{R}' , para um potencial esfericamente simétrico a ser obtido por autoconsistência. Este conjunto de funções é denominado "envelope" e estabelece as condições de contorno na borda das esferas R'.

No caso da base canônica, o conjunto de funções "envelope"é definido pela Eq. A.5, reescrita como

$$K_{R,L}(\vec{r}_R) = k_{R,L}(r_R) Y_L(\hat{r}_R)$$
 (A.6)

com a parte radial dada por

$$k_{R,L}(r_R) = \left(\frac{r_R}{a}\right)^{-(l+1)}.$$
(A.7)

A função expressa pela Eq. A.7 diverge na origem contudo, esta foi definida apenas para descrever o comportamento das funções de base $\chi^0_{R,L}$ na borda das esferas. Estas funções são ortogonais aos orbitais de caroço na região do sítio R'.

Este processo de substituição de parte da função $K_{R,L}$ nas regiões internas das esferas R'é chamado de *augment* e é feito com auxílio da função envelope, vinculada as condições de continuidade e diferenciabilidade no contorno das esferas.

Primeiramente tomamos a parte de $K_{R,L}$ que se estende na região ocupada pela esferas centradas em $\vec{R}' \neq \vec{R}$ do seu domínio. Nestes setores $K_{R,L} \rightarrow K^0_{R,L}$, que é definida como

$$K_{R,L}^{0} = -\sum_{R',L'} J_{R',L'}^{0}(r_{R'}) S_{R',L';R,L}^{0} \qquad (r > s),$$
(A.8)

que é uma expansão em termos das soluções da equação de Laplace regulares na origem e centradas em cada sítio (R', L'). Na Eq.A.8, as funções $J^0_{R',L'}(r_{R'}) = 0$ no exterior das esferas R' e no interior são

$$J^{0}_{R',L'}(r_{R'}) = j^{0}_{R',L'}(r_{R'}) Y_{L'}(\hat{r}'_{R}),$$
(A.9)

em que

$$j_{R',L'}^{0}(r_{R'}) = \left|\frac{\vec{r}_{R}}{a}\right|^{l'} \frac{1}{2(2l'+1)}.$$
(A.10)

Ainda na Eq.A.8, $S^0_{R',L';\ R,L}$ é denominada matriz de estrutura canônica, definida por

$$S^{0}_{R',L';\ R,L} = \frac{1}{(4\pi)^{1/2}} G_{l',m';l,m} \left| \frac{\vec{R} - \vec{R}'}{a} \right|^{-(l'+l+1)} Y^{*}_{l'+1,m'-m}(R-R').$$
(A.11)

Seus elementos são os coeficientes da expansão da função $K_{R,L}$ em torno de R' e são nulos se $\vec{R} = \vec{R'}$, e $G_{l',m';l,m}$, sendo dada por

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

Por fim, podemos definir a função envelope em todo o espaço, $K_{R,L}^{\infty}$, como uma função composta pela $K_{R,L}$ centrada em R, Eq. A.6, e pela expansão desta nas outras esferas $K_{R,L}^{0}$, Eq. A.8:

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

Uma vez obtida a Eq. A.13, o *augment* é realizado substituindo a parte da função envelope no interior das esferas R'. Para tal, obtemos a solução normalizada da equação *tipo-Schrödinger* radial para o potencial esférico dentro de cada esfera R' não equivalente do material, denotada por $\phi_{R,l}(r, E)$, Eq. A.14. Tomando os valores desta função e sua derivada, Eq. A.15, em uma dada energia $E = E_{\nu,R,l}$ fixa e arbitrária,

$$\phi_{R,l}(r) = \phi_{R,l}(r, E_{\nu}) \tag{A.14}$$

e

$$\dot{\phi}_{R,l}(r) = \frac{\partial}{\partial E} \phi_{R,l}(r,E)|_{E=E_{\nu}} .$$
 (A.15)

A combinação linear das equações acima pode descrever a base canônica independente da energia $\chi^0_{R,L} \propto 0$ em todo o espaço, ou seja,

$$\chi^{0\ \infty}_{R,L}(\vec{r}) = \phi_{R,l}(r_R)Y_L(\hat{r}_R) + \sum_{R',L'} \dot{\phi}^0_{R',l'}(r_{R'})Y_{L'}(\hat{r}_{R'}) h^0_{R',L';R,L} .$$
(A.16)

Redefinindo a derivada de ϕ temos

$$\dot{\phi}^{0}_{R',l'}(r_{R'}) = \dot{\phi}^{0}_{R',l'}(r_{R}) + \phi_{R',l'} \ o^{0}_{R',l'}. \tag{A.17}$$

Substituindo a Eq. A.17 na Eq. A.16, obtemos a expressão da base canônica

$$\chi_{R,L}^{0\ \infty}(\hat{r}) = \phi_{R,L}(r_R)Y_L(\hat{r}_R) + \sum_{R',L'} \left[\dot{\phi}_{R',l'}(r_R) + \phi_{R',l'}(r_R) \ o^0_{R',l'}\right]Y_{L'}(r_{R'}) \ h^0_{R',L';R,L} \ , \quad (A.18)$$

na qual as funções $\phi_{R,l} e \dot{\phi}_{R,l}$ são definidas somente na esfera R. Na notação de vetores de Dirac, a função envelope, Eq. A.13, é escrita como:

$$|K\rangle_{\infty} = |K\rangle - |J^0\rangle \ \boldsymbol{S}^0. \tag{A.19}$$

As Eq. A.16-A.18 também são escritas como:

$$|\chi^0\rangle_{\infty} = |\phi\rangle + |\dot{\phi}^0\rangle h^0, \tag{A.20}$$

 com

$$|\dot{\phi}^{0}\rangle_{\infty} = |\dot{\phi}\rangle + |\phi^{0}\rangle\boldsymbol{o}^{0}, \tag{A.21}$$

(A.22)

de forma que a base canônica na notação de Dirac é:

$$|\chi^0\rangle_{\infty} = |\phi\rangle(1 + \boldsymbol{o}^0 \ \boldsymbol{h}^0) + |\dot{\phi}\rangle \ \boldsymbol{h}^0, \tag{A.23}$$

onde a parte radial é representada por $|\rangle$, que denota os vetores linha e as partes angulares são dadas pelos por harmônicos esféricos em torno do sítio R e estão normalizadas à unidade. As S^0 , $h^0 \in o^0$ são matrizes.

As $h^0 e o^0$ definem os coeficientes da expansão linear da base canônica em termos de $\phi_{R,l}(r)$ e $\dot{\phi_{R,l}}(r)$, Eq. A.23. Tais matrizes são determinadas para que os autovetores radiais $(|K\rangle, |J^0\rangle)$ da Eq. A.19 conectem-se com uma combinação linear dos $(|\phi\rangle, |\dot{\phi}\rangle)$ da Eq. A.23, de forma estes sejam iguais na fronteira r = s. Portanto,

$$\boldsymbol{h}^{0} = \left[-\frac{\boldsymbol{W}(k,\phi)}{\boldsymbol{W}(k,\phi^{0})} + \left(\frac{2}{a}\right)^{1/2} \boldsymbol{W}(j^{0},\phi) \boldsymbol{S}^{0} \boldsymbol{W}(j^{0},\phi) \left(\frac{2}{a}\right)^{1/2} \right]$$
(A.24)

e

$$o^0 = -\frac{W(j^0, \phi)}{W(j^0, \phi)},$$
 (A.25)

nas quais foram omitidos os símbolos R, L. Nas equações acima a W(a, b), para $a, b = f(r)|_s = f(s)$, são matrizes diagonais chamadas de Wronskiano de $a \in b$, definidas por

$$W(a,b) = s^{2}[a(s)b'(s) - a'(s)b(s)],$$
(A.26)

em que ' denota a derivada de $\frac{\partial f(r)}{\partial r}|_{r=s}$. No formalismo LMTO-ASA os coeficiente $h^0_{R',L';R,L}$ da função de base são descritos em termos dos parâmetros $\Delta^0 \in C^0$, de maneira que

$$h^{0}_{R',L';R,L} = (C^{0}_{R,l} - E_{\nu,R,l})\delta_{R,R'} \ \delta L, L' + \Delta^{0}_{R,l} \ S^{0}_{R',L';R,L} \ \Delta^{0}_{R',l'} \ (A.27)$$

onde

$$C_{R,l}^{0} = E_{\nu,R,l} - \frac{W(k_{R,l}, \phi_{R,l})}{W(k_{R,l}, \dot{\phi}_{R,l})}$$
(A.28)

е

$$\Delta_{R,l}^{0\ 1/2} = \left(\frac{2}{a}\right)^{1/2} W(j_{R,l}^0, \phi_{R,l}).$$
(A.29)

Desta forma, temos h^0 expresso em termos da matriz S^0 , com elementos dependentes somente das posições atômicas, e dos parâmetros C^0 e Δ^0 , dependentes das condições de contorno nas esferas através dos Wronskianos e, portanto, dependem do potencial. Por isto, C^0 e Δ^0 são denominados parâmetros de potencial.

Uma vez que os coeficientes da Eq. A.23 foram definidos nas Eq. A.27 e A.25, a base canônica está determinada. Logo, podemos obter a matriz Hamiltoniana e a de *overlap* na base canônica

$$H^{0} =_{\infty} \langle \chi^{0} | -\nabla^{2} + V | \chi^{0} \rangle_{\infty}$$
(A.30)

e

$$O^0 =_{\infty} \langle \chi^0 | \chi^0 \rangle_{\infty}. \tag{A.31}$$

onde expressamos H^0 e O^0 em termos de h^0 e o^0 , usando a Eq. A.23 e as propriedades de ortogonalidade das funções $|\phi\rangle$ e $|\dot{\phi}\rangle$, segundo

$$H^{0} = h^{0} + (o^{0} h^{0})^{\dagger} h^{0} + E_{\nu} O^{0}$$
(A.32)

 com

$$O^{0} = 1 + (o^{0} h^{0}) + (o^{0} h^{0})^{\dagger} + (o^{0} h^{0})^{\dagger} o^{0} h^{0} .$$
(A.33)
Nas Eq. A.32 e A.33 os termos de ordem $(h^0 + p h^0)$, com $p_{R,L} = |\dot{\phi}^2\rangle_{R,L}$, foram desprezados por serem muito pequenos. Portanto, com as estruturas das matrizes Hamiltoniana e de *overlap* descrita podemos escrever a equação secular do LMTO, na base canônica, como:

$$(H^0 - E \ O^0)u^0 = 0. (A.34)$$

A priori, a determinação da estrutura eletrônica do material é obtida pela solução da Eq.A.34. Porém, o cálculo do LMTO no espaço direto é conveniente apenas se a matriz Hamiltoniana for localizada, o que não é assegurado pela base canônica. Das Eq. A.27 e A.32, vemos que a matriz H^0 está relacionada com a matriz de estrutura na base canônica, S^0 . Esta tem um decaimento lento com a distância, conforme a Eq. A.11, estendendo H^0 por várias camadas de vizinhos. A fim de contornar este problema, devemos realizar transformações de base para obter funções mais apropriadas ao problema.

A.3 Formalismo LMTO-ASA em uma base genérica e nas bases *tight-binding* e ortogonal

Para a construção da base canônica, na sessão anterior, primeiramente definimos um conjunto de funções envelope que estabelecem as funções de base como contínuas em todo o espaço, bem como o alcance das mesmas. Em seguida realizamos o *augment* substituindo as funções envelope nas regiões interiores as esferas centradas em R' por combinações de funções regulares $\phi_{R,L}(r)$ e $\dot{\phi}_{R,L}(r)$.

Assim, para obter uma nova base basta:

- Definir um novo conjunto de funções envelope;
- Realizar o *augment*.

Base genética

Na representação geral do LMTO-ASA, a base genérica é caracterizada pelo parâmetro de mistura Q^{G} . Nesta representação a função envelope é dada por:

$$|K^{G}\rangle_{\infty} = |K\rangle - |J^{G}\rangle \,\boldsymbol{S}^{G} \tag{A.35}$$

 com

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

Na Eq. A.35, $|K^{G}\rangle_{\infty}$ é escrita como a função envelope regular nas esferas R', Eq. A.19, e uma fração \boldsymbol{Q}^{G} de soluções de irregulares $|K\rangle$, Eq.A.36. O parâmetro de mistura \boldsymbol{Q}^{G} é uma matriz diagonal definida para cada átomo não equivalente do material, com elementos Q_{l}^{G} .

Devido a esta formulação, as bases canônica e genérica podem ser obtidas uma a partir da outra. Logo, é possível obter a matriz de estrutura genérica S^{G} em termos de S^{0} , Eq. A.11,

$$S^{G} = S^{0} (1 - Q^{G} S^{0})^{-1},$$
 (A.37)

e tal matriz de estrutura genérica é ligada ao potencial nas esferas através do parâmetro de mistura. Assim, a função envelope, que relaciona as duas formulações, é:

$$|K^{G}\rangle_{\infty} = |K^{0}\rangle_{\infty} (\mathbf{1} - \boldsymbol{Q}^{G} \ \boldsymbol{S}^{0})^{-1}.$$
(A.38)

De forma análoga ao formalismo canônico do LMTO, definimos a função base geral $|\chi^G\rangle_{\infty}$ em função dos parâmetros \boldsymbol{h}^G e \boldsymbol{o}^G

$$|\chi^{G}\rangle_{\infty} = |\phi\rangle(\mathbf{1} + \boldsymbol{o}^{G} \boldsymbol{h}^{G}) + |\dot{\phi}^{0}\rangle\boldsymbol{h}^{G}, \qquad (A.39)$$

na qual os parâmetros são:

$$\boldsymbol{h}^{G} = \left[-\frac{\boldsymbol{W}(k,\phi)}{\boldsymbol{W}(k,\phi^{G})} + \left(\frac{2}{a}\right)^{1/2} \boldsymbol{W}(j^{G},\phi) \boldsymbol{S}^{G} \boldsymbol{W}(j^{G},\phi) \left(\frac{2}{a}\right)^{1/2} \right]$$
(A.40)

e

$$\boldsymbol{o}^{G} = -\frac{\boldsymbol{W}(j^{G}, \dot{\phi})}{\boldsymbol{W}(j^{G}, \phi)} = -\frac{\boldsymbol{W}(j^{0}, \dot{\phi}) - \boldsymbol{W}(k, \dot{\phi}) \ \boldsymbol{Q}^{G}}{\boldsymbol{W}(j^{0}, \phi) - \boldsymbol{W}(k, \phi) \ \boldsymbol{Q}^{G}},\tag{A.41}$$

onde $\boldsymbol{o}^{G} \in \boldsymbol{h}^{G}$ são matrizes diagonais com elementos $\boldsymbol{o}^{G}_{R,l} \in \boldsymbol{h}^{G}_{R,l;R',l'}$, respectivamente.

Por fim, usando a Eq. A.39 e a equação secular, determinamos as matrizes Hamiltoniana H^G e de overlap O^G na base genérica:

$$H^{G} =_{\infty} \langle \chi^{G} | -\nabla^{2} + V | \chi^{G} \rangle_{\infty} = h^{G} + (o^{G} h^{G})^{\dagger} h^{G} + E_{\nu} O^{G}$$
(A.42)

 com

$$O^{G} =_{\infty} \langle \chi^{G} | \chi^{G} \rangle_{\infty} = 1 + (o^{G} h^{G}) + (o^{G} h^{G})^{\dagger} + (o^{G} h^{G})^{\dagger} o^{G} h^{G}.$$
(A.43)

Novamente os termos de ordem $(h^{G} + p h^{G})$ foram desprezados por serem muito pequenos nas Eq. A.42 e A.43.

Base tight-binding

Na formulação genérica vimos que existe a liberdade de escolha do parâmetro Q^{G} , de forma que podemos encontrar um valor para que a base em questão seja a mais localizada possível. Isto significa que apenas as interações entre os vizinhos mais próximos são suficientes para uma boa descrição do sistema.

A matriz Hamiltoniana descrita em termos dessa base mais localizada possibilita o uso do Método de Recorrência, útil para o tratamento do problema no formalismo LMTO no espaço direto.

O.K. Andersen e O. Jepsen [39,50] determinaram valores para Q^G (ver Tabela A.1) para que a matriz de estrutura S^G seja o mais localizada possível, e, por consequência, a H^G também será.

$Q_l^{\scriptscriptstyle G}$	valor
Q_s	0,3485
Q_p	0,05303
Q_d	0,010714
Q_l	$0 \ (l > 2)$

Tabela A.1: Valores de Q_l^G para a base *tight-binding*.

Os valores obtidos independem da estrutura do material e a matriz de estrutura obtida para esses valores decai exponencialmente com a distância atômica.

Na base tight-binding a equação secular é dada por:

$$(\overline{\boldsymbol{H}} - E \ \overline{\boldsymbol{O}}) \ \overline{\boldsymbol{u}} = 0, \tag{A.44}$$

na qual $\bar{}$ indica a base *tight-binding*. A Eq. A.44 pode ser reescrita em termos h^{G} e o^{G} , agora $\bar{h} \in \bar{o}$, nas Eq. A.42 e A.43, com os valores de Q da Tabela A.1. Portanto obtemos:

$$(\overline{H} - E \ \overline{O}) \ \overline{u} = [\overline{h} + \overline{ho}^{\dagger} \ \overline{h} + E_{\nu}\overline{O} - E\overline{O}] \ \overline{u} = 0$$

para $\overline{u_i} \neq 0$, obtemos

$$[\overline{\boldsymbol{h}} + \overline{\boldsymbol{ho}}^{\dagger} \ \overline{\boldsymbol{h}} + (E_{\nu} - E) \ (1 + \overline{\boldsymbol{ho}} + \overline{\boldsymbol{ho}}^{\dagger} + \overline{\boldsymbol{ho}}^{\dagger} \ \overline{\boldsymbol{ho}})] = 0$$
(A.45)

Base ortogonal

A base ortogonal é o conjunto de $|\chi\rangle$ que ortogonaliza a matriz Hamiltoniana e, por isso, simplifica a obtenção de autovalores e autovetores.

Dada a equação secular na base genérica

$$(\boldsymbol{H}^{G} - \boldsymbol{E} \boldsymbol{O}^{G}) \boldsymbol{u}^{G} = 0, \qquad (A.46)$$

se a matriz de *overlap* for $\boldsymbol{O}^{^{G}} = \mathbf{1}$, tomando $o^{^{G}} = 0$ na Eq. A.43, obtemos

$$(H - E \ 1) \ u = 0.$$
 (A.47)

Observe que não usamos índices para representar a base ortogonal.

Fazendo a mesma consideração com relação à matriz de *overlap* na Eq. A.42, e a substituindo na Eq. A.47 obtemos a matriz Hamiltoniana na base ortogonal:

$$\boldsymbol{H} = \boldsymbol{h} + \boldsymbol{E}_{\boldsymbol{\nu}}.\tag{A.48}$$

Relacionando a Eq. A.48 com a Eq. A.47, segue que

$$\boldsymbol{h} = (E - E_{\nu}). \tag{A.49}$$

A Hamiltoniana ortogonal também pode ser escrita em termos dos parâmetros potenciais usando as Eq. A.27, A.28 e A.29, além de $o^G = 0$, resultando em

$$\boldsymbol{H} = \boldsymbol{C} + \boldsymbol{\Delta}^{1/2} \ \boldsymbol{S} \ \boldsymbol{\Delta}^{1/2}, \tag{A.50}$$

onde

$$\boldsymbol{C} = E_{\nu} - \frac{\boldsymbol{W}(k,\phi)}{\boldsymbol{W}(k,\dot{\phi})} \tag{A.51}$$

 \mathbf{e}

$$\boldsymbol{\Delta}^{1/2} = \left(\frac{2}{a}\right)^{1/2} \boldsymbol{W}(j,\phi). \tag{A.52}$$

A matriz de estrutura no formalismo ortogonal, em comparação com Eq. A.37, é:

$$S = S^{0} (1 - Q S^{0})^{-1}, \qquad (A.53)$$

 com

$$\boldsymbol{Q} = \frac{\boldsymbol{W}(j, \phi)}{\boldsymbol{W}(k, \phi)}.$$
(A.54)

As funções de base ortogonais $|\chi\rangle_{\infty}$ são obtidas da Eq.A.39 fazendo $o^{^G}=0,$ logo

$$|\chi\rangle_{\infty} = |\phi\rangle + |\dot{\phi}^{0}\rangle (E - E_{\nu}),. \tag{A.55}$$

considerando a Eq. A.48 e E os autovalores da Hamiltoniana (ver Eq. A.47).

No formalismo LMTO-ASA, as funções de base escritas na base ortogonal são obtidas pela expansão de Taylor de primeira ordem de energia em torno de uma energia fixa e arbitraria E_{ν} , presente na A.55.

A.4 Representação ortogonal da matriz Hamiltoniana como função de parâmetros da representação *tight-binding*

Para o cálculo do LMTO-ASA no espaço direto, as duas últimas bases descritas são vantajosas. A base *tight-binding* localiza os orbitais e possibilita o uso do método de recorrência. Já a base ortogonal facilita a solução do problema de autovalores. Portanto, é de grande utilidade escrever a Hamiltoniana ortogonal em termos dos parâmetros de potencial na representação *tight-binding*.

Primeiramente, a Hamiltoniana ortogonal A.48 pode ser escrita em função dos parâmetros h^{G} e o^{G} , notando que

$$\boldsymbol{h} = \boldsymbol{h}^{G} (1 + \boldsymbol{o}^{G} \boldsymbol{h}^{G})^{-1}, \qquad (A.56)$$

válida para uma base genérica $|\chi^{^G}\rangle_{\infty},$ e , neste caso, fixamos a base tight-binding. Substituindo a Eq. A.56 na Eq. A.48 obtemos

$$\boldsymbol{H} = \boldsymbol{E}_{\nu} + \overline{\boldsymbol{h}} (\boldsymbol{1} + \overline{\boldsymbol{o} \ \boldsymbol{h}})^{-1}. \tag{A.57}$$

Com a expansão em série de potências de $(1 + \overline{oh})^{-1}$ em torno de valores de \overline{oh} pequenos, chegamos a expressão

$$H = E_{\nu} + \overline{h} - \overline{hoh} + \overline{hohoh} - \cdots$$
(A.58)

com \overline{h} é uma matriz hermitiana dependente dos parâmetros tight-binding $(\overline{C}, \overline{\Delta}, \overline{Q})$

$$\overline{\boldsymbol{h}} = \overline{\boldsymbol{C}} - E_{\nu} + \overline{\boldsymbol{\Delta}}^{1/2} \ \overline{\boldsymbol{S}} \ \overline{\boldsymbol{\Delta}}^{1/2}.$$
(A.59)

Para uma boa descrição da parte ocupada das bandas s, $p \in d$ é suficiente a inclusão dos termos de primeira ordem de $(E - E_{\nu})$ na Hamiltoniana, dada por

$$H^{(1)} \approx E_{\nu} + \overline{h} = \overline{C} + \overline{\Delta}^{1/2} \ \overline{S} \ \overline{\Delta}^{1/2}.$$
(A.60)

Caso o foco do estudo sejam os estados desocupados, a aproximação de segunda ordem da Hamiltoniana é necessária, portanto

$$\boldsymbol{H}^{(2)} = \boldsymbol{H}^{(1)} - \overline{\boldsymbol{hoh}}.$$
 (A.61)

Para os estudos de propriedades magnéticas, como o exposto aqui, a inclusão do termo **hoh** não representa mudança na física do problema. No caso há apenas um pequeno acréscimo de precisão no cálculo e em contra partida gera um custo computacional elevado.

Os parâmetros potenciais tight-binding na Eq. A.60 são definidos por

$$\overline{C} = E_{\nu} - \frac{W(k,\phi)}{W(k,\overline{\phi})},\tag{A.62}$$

 \mathbf{e}

$$\overline{\boldsymbol{\Delta}}^{1/2} = \left(\frac{2}{a}\right)^{1/2} \boldsymbol{W}(\overline{j}, \phi).$$
(A.63)

A matriz de estrutura, em termos do parâmetro \overline{Q} , é escrita como

$$\overline{\boldsymbol{S}} = \boldsymbol{S}^0 (\boldsymbol{1} - \overline{\boldsymbol{Q}} \ \boldsymbol{S}^0)^{-1}.$$
(A.64)

Os parâmetros potenciais estão relacionados com a solução da equação de *tipo-Schrödinger* em cada esfera R e no RS-LMTO-ASA estes são calculados nos códigos LMTO-ASA de espaço-k usuais. Assim, é necessário usar uma expressão que relacione os parâmetros potenciais nas bases *tight-binding* e ortogonal, que é da seguinte forma:

$$\frac{\overline{\Delta}^{1/2}}{\Delta^{1/2}} = \left[\mathbf{1} - (Q - \overline{Q}) \ \frac{C - E_{\nu}}{\Delta} \right] = \frac{\overline{C} - E_{\nu}}{C - E_{\nu}}.$$
(A.65)

O cálculo da Hamiltoniana da Eq. A.60 consiste em duas partes distintas. Na primeira, os elementos das matrizes de parâmetros potenciais $\overline{C}_{R,l}$ e $\overline{\Delta}_{R,l}$ são calculados e, portanto, é a parte que depende do potencial em cada esfera. Estes representam, respectivamente, o centro e a largura da banda l do sítio atômico R.

A segunda parte é independente do potencial e nesta se desenvolve o cálculo da matriz de estrutura \overline{S} , que depende apenas da estrutura do material, a qual é relacionada com a distância entre os sítios e estabelece a conexão entre os mesmos.

Apêndice B

Método de Recorrência e o Terminador de Beer-Pettiforr

B.1 O Método de Recorrência

Na descrição do formalismo LMTO-ASA, mostramos que a Hamiltoniana na base ortogonal pode ser escrita em termos dos parâmetros *tight-binding*. No entanto, esta é uma matriz esparsa $9N \times 9N$, em que N é o número de átomos do *cluster* e 9 o número de orbitais por sítio atômico. Tal dimensão da matriz Hamiltoniana, H, torna inviável resolver o problema de autovalores por um método tradicional. Mediante isto, é introduzido o método de recorrência formulado por R. Haydock [37,38].

O objetivo deste método de recorrência consiste em transformar H em uma matriz Hamiltoniana tridiagonal pela mudança para uma nova base $\{u_m\}$. Após a transformação, cada elemento $|u_n\rangle$ deve interagir apenas com os elementos anterior $|u_{n-1}\rangle$ e posterior $|u_{n+1}\rangle$.

A relação de recorrência é definida por

$$\boldsymbol{H}|\boldsymbol{u}_n\rangle = a_n|\boldsymbol{u}_n\rangle + b_{n+1}|\boldsymbol{u}_{n+1}\rangle + b_n|\boldsymbol{u}_{n-1}\rangle,\tag{B.1}$$

na qual $\{a_n, b_n\}$ são os coeficientes que descrevem a interação de $|u_n\rangle$ entre os $|u_{n-1}\rangle \in |u_{n+1}\rangle$.

Para obter os parâmetros $a_n \in b_n$, o cálculo parte de um orbital de base $|u_0\rangle$, arbitrário, referente ao sítio atômico R que se interessa calcular as propriedades. Portanto, impondo-se a

80

ortonormalidade da base $|u_n\rangle$ e também que $|u_{-1}\rangle=0,$ da Eq. B.1 para n=0,resta

$$\boldsymbol{H}|u_0\rangle = a_0|u_0\rangle + b_1|u_1\rangle. \tag{B.2}$$

Com o produto escalar por $\langle u_0 |$ e usando a propriedade da ortogonalidade, podemos determinar o coeficiente a_0

$$a_0 = \langle u_0 | \boldsymbol{H} | u_0 \rangle. \tag{B.3}$$

Ao subtrair $a_0|u_0\rangle$ da Eq. B.2, temos

$$b_1|u_0\rangle = (\boldsymbol{H} - a_0)|u_0\rangle,\tag{B.4}$$

que multiplicando pelo correspondente dual e usando a condição de normalização, obtemos a expressão do coeficiente b_1

$$b_1^2 = \langle u_0 | (\boldsymbol{H} - a_0)^{\dagger} (\boldsymbol{H} - a_0) | u_0 \rangle.$$
 (B.5)

ou

$$b_1 = [\langle u_0 | (\boldsymbol{H} - a_0)^{\dagger} (\boldsymbol{H} - a_0) | u_0 \rangle]^{1/2}.$$
 (B.6)

Uma vez determinados os coeficientes, a base $|u_1\rangle$ é determinada

$$|u_1\rangle = \frac{(H - a_0)}{b_1}|u_0\rangle.$$
 (B.7)

Dados os valores a_0 , b_1 , $|u_1\rangle$, pela equação de recorrência podemos obter os a_1 , b_2 , $|u_2\rangle$ e os demais valores por forma análoga. Logo, a generalização do processo para obter os valores de a_n , b_{n+1} , $|u_{n+1}\rangle$ para qualquer n é:

$$a_n = \langle u_n | \boldsymbol{H} | u_n \rangle, \tag{B.8}$$

$$b_{n+1}^{2} = [\langle u_{n} | (\boldsymbol{H} - a_{n})^{\dagger} - \langle u_{n-1} | b_{n}^{*}] [(\boldsymbol{H} - a_{n}) | u_{n} \rangle - b_{n} | u_{n+1} \rangle],$$
(B.9)

$$|u_{n+1}\rangle = \frac{(\boldsymbol{H} - a_n)|u_n\rangle - b_n|u_{n+1}\rangle}{b_{n+1}}.$$
(B.10)

O produto escalar de $\langle u_m|$ com a Eq. B.1 define os elementos da matriz ${\pmb H}$ na nova base

$$H_{m,n} = \langle u_m | \boldsymbol{H} | u_n \rangle = a_n \ \delta_{m,n} + b_{n+1} \ \delta_{m,n+1} + b_n \ \delta_{m,n-1}, \tag{B.11}$$

usando a propriedade de ortonormalidade. Assim, a forma matricial da Hamiltoniana é

$$\boldsymbol{H} = \begin{pmatrix} a_{o} & b_{1} & 0 & 0 & \cdots \\ b_{1} & a_{1} & b_{2} & 0 & \cdots \\ 0 & b_{2} & a_{2} & b_{3} & \cdots \\ 0 & 0 & b_{3} & a_{3} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}.$$
 (B.12)

 $\mathbf{81}$

Por este método de recorrência, os orbitais $|u_n\rangle$ são calculados através de várias aplicações de H no orbital $|u_0\rangle$. Portanto, à medida que n cresce, o orbital $|u_n\rangle$ se estenderá por uma região muito grande que envolve n + 1 vizinhos. Porém a influência dos orbitais $|u_{n+1}\rangle$ sobre o $|u_0\rangle$ é pequena, de forma que a inclusão de $|u_{n+1}\rangle$ é pouco relevante no cálculo das densidades de estados no sítio R.

Este fato pode ser utilizado como um critério de parada para o cálculo autoconsistente, pois para um determinado n o coeficiente de $|u_{n+1}\rangle$ será nulo, $b_{n+1} = 0$. No entanto, para um determinado parâmetro de corte LL, tal que n > LL, as contribuições de $|u_n\rangle$ já são desprezíveis. Logo, no método RS-LMTO-ASA, desprezamos os coeficientes a partir de n = LL. Este valor é escolhido de acordo com o tamanho do *cluster* e da precisão desejada.

B.2 O Terminador de Beer-Pettiforr

Após os processos descritos na sessão anterior, podemos calcular a densidade de estados locais N(E). Contudo, devido ao truncamento para n > LL temos uma densidade de estados discreta. Para obter o espectro contínuo calculamos a densidade de estados através das propriedades das funções de Green na forma de uma fração continuada, além de utilizar um terminador para simular a contribuição dos termos a_n e b_n referentes a n > LL.

A densidade de estados locais para o orbital $|u_0\rangle$ é definida por:

$$N_0(E) = LDOS = -\frac{1}{\pi} \operatorname{Im}[G_0(E)], \tag{B.13}$$

na qual $G_0(E)$ é o primeiro elemento da diagonal principal da matriz

$$G_0(E) = \langle u_0 | (E - \mathbf{H})^{-1} | u_0 \rangle,$$
 (B.14)

 com

$$(E - \mathbf{H})^{-1} = \begin{pmatrix} (E - a_o) & -b_1 & 0 & 0 & 0 & \cdots \\ -b_1 & (E - a_1) & -b_2 & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & -b_2 & (E - a_2) & -b_3 & 0 & \cdots \\ 0 & 0 & -b_3 & (E - a_3) & -b_4 & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}^{-1} .$$
(B.15)

Para obter os elementos da matriz inversa (E - H), utilizamos a expressão

$$G_0(E) = \frac{D_1(E)}{D_0(E)}$$
(B.16)

 $\mathbf{82}$

1

na qual $D_n(E)$ é o determinante da matriz com as n primeiras linhas e colunas suprimidas e $D_0(E)$ o determinante da matriz (E - H).

Dada a propriedade do determinante $D_{i,1}$ de uma matriz A com a linha i e a coluna 1 suprimidas:

$$D_0(E) = \sum_{i=1}^n (-1)^{(i+1)} A_{i,1} D_{i,1}, \qquad (B.17)$$

podemos escrever o determinante $D_0(E)$ como

$$D_{0}(E) = (-1)^{(1+1)}(E - a_{0}) \underbrace{D_{1,1}}_{D_{1}(E)} + (-1)^{2+1}(-b_{1}) \underbrace{(-1)^{2}(-b_{1})D_{2}(E)}_{D_{2,1}}$$

= $(E - a_{0})D_{1}(E) - b_{1}^{2}D_{2}(E).$ (B.18)

Substituindo a Eq. B.18 na Eq. B.16 temos

$$G_{0}(E) = \frac{D_{1}(E)}{(E - a_{0})D_{1}(E) - b_{1}^{2}D_{2}(E)}$$

= $\frac{1}{(E - a_{0}) - b_{1}^{2}\frac{D_{2}(E)}{D_{1}(E)}}.$ (B.19)

Desenvolvendo a Eq. B.17 obtemos

$$D_1(E) = (E - a_1)(-1)^2 D_2(E) - (-b_2)^2 D_3(E)$$

$$\vdots$$

$$D_n(E) = (E - a_n) D_{n+1}(E) - (-b_{n+1})^2 D_{n+2}(E).$$
(B.20)

Se substituirmos a equação acima na Eq.B.18, sucessivamente, teremos uma expressão para $G_0(E)$ dependente de uma fração continuada, na forma

$$G_0(E) = \frac{1}{(E - a_0) - \frac{b_1^2}{(E - a_1) - \frac{b_2^2}{(E - a_2) - \frac{b_3^2}{\cdot}}}.$$
(B.21)

A Eq. B.21 pode continuar indefinidamente, resultando em um espectro contínuo, ou ser finalizada em um certo ponto gerando um espectro discreto. Como desejamos um espectro contínuo e uma redução do esforço computacional, truncamos a fração no termo n = LL, e para compensar os termos eliminados utilizamos um terminador t(E) para representá-los. Desta forma,

$$G_{0}(E) = \frac{1}{(E - a_{0}) - \frac{b_{1}^{2}}{(E - a_{1}) - \frac{b_{2}^{2}}{(E - a_{2}) - \frac{b_{2}^{2}}{\ddots (E - a_{LL-1}) - \frac{b_{LL}^{2}}{(E - a_{LL}) - t(E)}}}.$$
 (B.22)

Neste trabalho utilizamos o terminador de Beer-Pettifor [40], no qual $a_n = a e b_n = b$ são constantes para n > LL e como a fração é infinita,

$$t(E) = \frac{b^2}{E - a - t(E)}.$$
 (B.23)

Podemos manipular a equação acima para obter a equação do segundo grau para t(E)

$$t^{2}(E) - (E - a) t(E) + b^{2} = 0$$
(B.24)

cujas as soluções são:

$$t(E) = \frac{1}{2} [(E-a) \pm \sqrt{(E-a-2b)(E-a+2b)}.$$
 (B.25)

Quando substituímos a Eq. B.25 na fração continuada, esta converge para um espectro contínuo para a densidade de estados locais no intervalo de energia

$$a - 2b < E < a + 2b.$$
 (B.26)

Por fim, podemos calcular a densidade de estados total, somando as densidades de estados obtidas para todos os orbitais de um dado sítio.

Referências Bibliográficas

- [1] M. N. Baibich *et al.*, Phys. Rev. Lett. **61**, 2472 (1988).
- [2] G. Binasch *et al.*, Phys. Rev. B **39**, 4828 (1988).
- [3] G. Binnig *et al.*, Phys. Rev. Lett. **49**, 57 (1982).
- [4] D. Eigler and E. Schweizer, Nature **344**, 524 (1990).
- [5] R. Wiesendanger *et al.*, Phys. Rev. Lett. **65**, 247 (1990).
- [6] S. Heinze *et al.*, Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process. **75**, 25 (2002).
- [7] M. Wašniowska *et al.*, Phys. Rev. B **82**, 012402 (2010).
- [8] C. L. Gao, W. Wulfhekel, and J. Kirschner, Phys. Rev. Lett. 101, 267205 (2008).
- [9] M. Kleiber *et al.*, Phys. Rev. Lett. **85**, 4606 (2000).
- [10] D. H. Wei *et al.*, Phys. Rev. Lett. **103**, 225504 (2009).
- [11] P. Wahl *et al.*, Phys. Rev. Lett. **98**, 056601 (2007).
- [12] S. Loth *et al.*, Science **335**, 196 (2012).
- [13] A. A. Khajetoorians *et al.*, Science **332**, 1062 (2011).
- [14] P. R. Peduto, S. Frota-Pessôa, and M. S. Methfessel, Phys. Rev. B 44, 13283 (1991).
- [15] S. Frota-Pessôa, Phys. Rev. B 46, 14570 (1992).
- [16] A. Bergman *et al.*, Phys. Rev. B **73**, 174434 (2006).
- [17] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B864 (1964).

85

- [18] W. Kohn and L. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).
- [19] O. V. Stepanyuk et al., Phys. Rev. B 79, 155410 (2009).
- [20] M. Elhajal, B. Canals, and C. Lacroix, Phys. Rev. B 66, 014422 (2002).
- [21] D. Grohol *et al.*, Nature Mater. **4**, 323 (2005).
- [22] K. Matan *et al.*, Phys. Rev. B **83**, 214406 (2011).
- [23] A. Antal *et al.*, Phys. Rev. B **77**, 174429 (2008).
- [24] H. Kawamura, in Proc. Workshop on Low-Dimensional Quantum Antiferromagnets (Fukuoka, 2001) arXiv:cond-mat/0202109v1.
- [25] T. Finger *et al.*, J. Phys.: Conf. Ser. **211**, 012001 (2010).
- [26] L. N. Bulaevskii *et al.*, Phys. Rev. B **78**, 024402 (2008).
- [27] Y. Taguchi *et al.*, Science **291**, 2573 (2001).
- [28] M. Born and J. R. Oppenheimer, Ann. der Phys. 84, 457 (1927).
- [29] L. H. Thomas, Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc. 23, 542 (1927).
- [30] E. Fermi, Rend. Accad. Naz. Lincei 6, 602 (1927).
- [31] P. A. M. Dirac, Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc. 26, 376 (1930).
- [32] V. von Barth and L. Hedin, J. Phys. C: Solid State Phys. 5, 1629 (1972).
- [33] D. D. Koelling and B. N. Harmon, J. Phys. C: Solid State Phys. 10, 3107 (1977).
- [34] O. K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [35] M. S. S. Brooks and P. J. Kelly, Phys. Rev. Lett. 51, 1708 (1983).
- [36] J. Kübler, Theory of Itinerant Electron Magnetism (Oxford University Press, Nova York, 2000).
- [37] R. Haydock, V. Heine, and M. Kelly, J. Phys. C: Solid State Phys. 8, 2591 (1975).
- [38] R. Haydock, in Solid State Physics: Advances in Research and Applications, Vol. 35, edited by H. Ehrenreich, F. Seitz, and D. Turnbull (Academic Press, Londres, 1980) pp. 215–294.

- [39] O. K. Andersen, O. Jepsen, and D. Glötzel, *Highlights condensed matter theory* (North Holland, Amsterdam, 1985).
- [40] N. Beer and D. G. Pettifor, The Electronic Structure of Complex Systems (Plenum Press, Nova York, 1984).
- [41] H. L. Skriver and N. M. Rosengaard, Phys. Rev. B 43, 9538 (1991).
- [42] M. Aldén *et al.*, Phys. Rev. B **46**, 6303 (1992).
- [43] O. Eriksson *et al.*, Phys. Rev. B **45**, 2868 (1992).
- [44] E. Stoner, Proc. R. Soc. London A 165, 372 (1938).
- [45] V. Heine and J. H. Samson, J. Phys. F 10, 2609 (1980).
- [46] V. Heine and J. H. Samson, J. Phys. F 13, 2155 (1983).
- [47] A. I. Liechtenstein *et al.*, J. Magn. Magn. Mater. **67**, 65 (1987).
- [48] S. Frota-Pessôa, R. B. Muniz, and J. Kudrnovský, Phys. Rev. B 62, 5293 (2000).
- [49] M. van Schilfgaarde and V. P. Antropov, J. Appl. Phys. 85, 4827 (1999).
- [50] O. K. Andersen, O. Jepsen, and M. Sob, *Linearized Band Structure Methods* (Springer, Nova York, 1987).
- [51] A. Bergman *et al.*, Phys. Rev. B **75**, 224425 (2007).
- [52] R. P. Peters *et al.*, Phys. Rev. Lett. **53**, 1108 (1984).
- [53] G. J. Nieuwenhuys, Adv. Phys. 24, 515 (1975).
- [54] M. H. Rashid and D. J. Sellmyer, J. Appl. Phys. 55, 1735 (1984).
- [55] P. Kurz, G. Bihlmayer, and S. Blügel, J. Appl. Phys. 87, 6101 (2000).
- [56] I. Dzyaloshinsky, J. Phys. Chem. Solids 4, 241 (1958).
- [57] T. Moriya, Phys. Rev. **120**, 91 (1960).
- [58] H. T. Diep, Frustrated Spin Systems (World Scientific Pub Co Inc, Singapura, 2005).
- [59] H. Katsura, N. Nagaosa, and A. V. Balatsky, Phys. Rev. Lett. 95, 057205 (2005).

- [60] S.-W. Cheong and M. Mostovoy, Nature Mater. 6, 13 (2007).
- [61] M. Menzel et al., Phys. Rev. Lett. 108, 197204 (2012).
- [62] D. Khomskii, J. Phys.: Cond. Mat. 22, 164209 (2010).